

**ELEKTROKİMYASAL DEPOZİSYON YÖNTEMİYLE
ÜRETİLEN In:CdSe İNCE FİLMLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNE Se
KONSANTRASYONUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Gürkan DEĞDAŞ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROKİMYASAL DEPOZİSYON YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN In:CdSe
İNCE FİLMLERİNİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNE Se KONSANTRASYONUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Gürkan DEĞDAŞ
0000-0002-4475-669X

Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Gürkan DEĞDAŞ tarafından hazırlanan “Elektrokimyasal Depozisyon Yöntemiyle Üretilen In:CdSe İnce Filmlerinin Yapısal, Elektriksel ve Optik Özelliklerine Se Konsantrasyonun Etkisinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Başkan : Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ
0000-0001-5730-9541
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Üye : Doç. Dr. Özkan ŞAHİN
0000-0003-3940-7222
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üy. Yalçın KALKAN
0000-0001-8469-8132
Muş Alparslan Üniversitesi, Varto Meslek
Yüksekokulu,
Optisyenlik Programı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

05.10.2019

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

05/09/2019

Gürkan DEĞDAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROKİMYASAL DEPOZİSYON YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN In:CdSe İNCE FİLMLERİNİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNE Se KONSANTRASYONUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Gürkan DEĞDAŞ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

In:CdSe öncü filmleri elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. In:CdSe öncü filmleri ITO kaplı cam alattaşlar üzerine kimyasal olarak büyütülmüştür. Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak indiyum kalay oksit (ITO) kaplı alattaşlar üzerine -0,95 V sabit potansiyel altında elektro-depozite edilmiştir. Depozisyon çözeltileri 10 mM CdCl₂, 10 mM InCl₃, 200 mM LiCl ve 5 mM'lık adımlar halinde 5 mM'dan 35 mM'a kadar değişen konsantrasyonlarda H₂SeO₃ kaynağı kullanılarak farklı çözeltiler hazırlandı. Çözeltilerin pH değerini ayarlamak için HCl kullanılmıştır. Üretilen her bir filmin yapısal ve morfolojik çalışmaları ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Üretilen In:CdSe ince filmleri SEM-EDX, XRD, UV-VIS ve Hall-Efekt ölçümleriyle karakterize edilmiştir. SEM çalışmaları In:CdSe öncü filmlerinin yüzey oluşumlarının Se konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. XRD analizleri In:CdSe ince filmlerinin tetragonal kristal yapıdaki CdIn₂Se₄ fazına sahip olduğunu göstermektedir. Yarıiletken ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları UV-VIS absorbans spektrumları ve Tauc denklemi kullanılarak hesaplandı. Filmlerin yasak enerji bant aralıkları 1,98 eV ile 2,23 eV aralığında değişmektedir. Hall-Efekt ölçümleri tüm kaplamaların n-tipi yarıiletken olduğunu göstermiştir. Donör yoğunluğu $-1,3 \times 10^{17}$ ile $-4,09 \times 10^{18}$ 1/cm³ arasında değişmektedir. Çözeltideki Se konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak In:CdSe filmlerinin iletkenliklerinin, 73,2 (Ωcm)⁻¹'den 24,2 (Ωcm)⁻¹'ye düştüğü görülmektedir. Filmlerdeki mobilitenin, Se atomik yüzdesinin artması ile orantılı olduğu görülmektedir. Mobilitedeki artışın nedeni, büyük olasılıkla Se yüzdesine bağlı olarak donör konsantrasyonundaki azalmadan kaynaklanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Elektrodepozisyon, In:CdSe ince film, n-tipi yarıiletken, Hall-Efekt
2019, ix + 47 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

THE INVESTIGATION OF EFFECT OF Se CONCENTRATION ON THE
STRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF In:CdSe THIN
FILMS PRODUCED BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION METHOD

Gürkan DEĞDAŞ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physic

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

In:CdSe precursor films were produced using electro-deposition method. In:CdSe precursor films were grown chemically onto ITO-coated glass substrates. They were electro-deposited on indium tin oxide (ITO) coated substrates under -0,95 V constant potential using Ag/AgCl reference electrode. Deposition solutions were prepared using 10mM CdCl₂, 10 mM InCl₃, 200 mM LiCl, and H₂SeO₃ source with a concentration changing from 5 mM to 35 mM by a step of 5 mM. HCl was used to adjust the pH values of the solutions. Structural and morphological studies of each produced film are analyzed in detail. Produced In:CdSe thin films are characterized by SEM-EDX, XRD, UV-VIS and Hall-Effect measurements. SEM studies shows that surface formations of In:CdSe precursor films vary depending on the Se concentration. XRD analyses show that In:CdSe thin films have CdIn₂Se₄ phase which has a tetragonal crystal structure. Forbidden energy band gaps of semiconductor thin films are calculated using UV-VIS absorbance spectra and Tauc equation. Forbidden energy band gaps of the films vary between 1,98 eV and 2,23 eV. Hall-Effect measurements show that all coatings are of n-type semiconductor. Donor concentration varies between $-1,3 \times 10^{17}$ and $-4,09 \times 10^{18}$ 1/cm³. It is observed that conductivity of In:CdSe films decreases from 73,2 (Ωcm)⁻¹ to 24,2 (Ωcm)⁻¹ due to the increase in Se concentration in the solution. It is seen that mobility of the films is proportional to the increase in Se atomic percentage. The increase in mobility is caused most likely by the decrease in donor concentration depending on the Se percentage.

Key words: Electrodeposition, In:CdSe thin film, n-type semiconductor, Hall-Effect
2015, ix + 47 pages.

TEŞEKKÜR

Bilimsel çalışma süreci boyunca her türlü yardımı benden esirgemeyen, her zaman iyi ve doğruyu öğreten tez çalışmam süreci boyunca motivasyonumu yüksek tutan bilgeliğiyle yolumu aydınlatan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman değerli bilgisiyle yardımını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY'a çok teşekkür ederim.

Çalışma grubu arkadaşlarımdan çok değerli Dr. Hasan YILDIRIM'a ve Arş. Gör. Yunus Emre FIRAT'a çok teşekkür ederim. Çalışma süreci boyunca iyi bir yol arkadaşı olan Hasan BAYRAMOĞLU, Seyit Rıza TOKGÖZ ve Zinet SAFİ'ye teşekkür ederim.

Çok değerli ailem, beni yetiştiren bugünlere getiren her türlü zorluğa rağmen bir kere bile bana sırtını dönmeyen ve bana inanan canım annem Melek DEĞDAŞ'a emekçi ve fedakâr babam Cemal DEĞDAŞ'a canım ablam Müjde DEĞDAŞ ve kardeşlerim Arzu DEĞDAŞ ve Oktay DEĞDAŞ'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Gürkan DEĞDAŞ
05/09/2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	6
2.1. Yarıiletkenler.....	6
2.2. P-tipi ve N-tipi Yarıiletkenler.....	9
2.3. Doğrudan ve Dolaylı Bant Geçişi.....	11
2.4. Enerji Bant Teorisi.....	15
2.5. İnce Film Üretme Yöntemleri.....	16
2.6. Elektrodepozisyon Metodu ile Yarıiletken İnce Filmlerin Üretilmesi.....	18
2.7. Mott-Schottky Yaklaşımı.....	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	22
3.1. Yöntem.....	22
3.2. Elektrodepozisyon Sistemi.....	22
3.3. Dönüşümlü Voltammetri (CV).....	24
3.4. In: CdSe için Çözeltinin Hazırlanması ve Elektrodepozisyonu.....	26
3.5. In: CdSe İnce Filmlerinin Dönüşümlü Voltammetri Çalışmaları.....	27
4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR.....	34
4.1. Karakterizasyon Ölçümleri.....	34
4.2. Yapısal Özellikler.....	34
4.3. Optik ve Elektriksel Özellikler.....	39
5. SONUÇ.....	43
KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	47

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
\AA	Angström
V_a	Başlangıç potansiyeli
V_b	Bitiş potansiyeli
ϵ_0	Boşluğun dielektrik sabiti
k	Dalga vektörü
E_v	Değerlik bandı enerji seviyesi
n	Doğrudan izinli geçişler
eV	Elektrovolt
$q\chi$	Elektronun alınganlığı
E_0	Elektronun boşluktaki kütlesi
m_0	Elektronun boşluktaki kütlesi
m^*	Elektronun etkin kütlesi
E_{iyon}	Elektronun iyonlaşma enerjisi
E_i	Elektronun ilk enerji durumu
q	Elektronun yükü
E_f	Elektronun son enerji durumu
α_e	Fononun salınım katsayısı
α_a	Fononun soğurma katsayısı
m_h^*	Holün etkin kütlesi
m_h	Holün kütlesi
c	Işık hızı
In	İndiyum
E_c	İletkenlik bandı enerji seviyesi
Cd	Kadmiyum
K	Kelvin
ϵ_k	Kristalin dielektrik sabiti
E_{fm}	Metalin Fermi enerjisi
$q\Phi_m$	Metalin iş fonksiyonu
Φ_b	Metaldeki potansiyel engel
h	Planck sabiti
Pt	Platin
Se	Selenyum
T	Sıcaklık
α	Soğurma katsayısı
E_g	Yasak enerji bant aralığı
V_i	Yarıiletken malzemenin potansiyel engeli
W_0	Tükenim bölgesinin genişliği
V	Volt

Kısaltmalar	Açıklama
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
CO ₂	Karbondioksit Gazı
CV	Dönüşümlü Voltammetri
ÇE	Çalışma Elektrotu
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi
FBB	Fiziksel Buhar Biriktirme
HCl	Hidroklorik Asit
Hg/HgCl	Civa/Civa Klorür
ITO	İndiyum Kalay Oksit
PV	Fotovoltaik
RF	Referans Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
YE	Yardımcı Elektrot
XRD	X-ışınları Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Saf silisyum (Si) kristaline ait elektron bağ yapısı ve iki boyutlu şematik gösterimi (T=0 K için)	6
Şekil 2.2. Saf silisyum kristalinin termal enerji değerinde (T≠0 K) elektronun kristal içindeki hareketi ve elektron-hol çiftinin oluşumunun şematik gösterimi	7
Şekil 2.3. a) Yalıtkan bir malzemenin enerji bant yapısı ve b) yarıiletken bir malzemenin enerji bant yapısının şematik gösterimi	8
Şekil 2.4. Katı bir maddenin iletkenlik özelliğinin, bant yapısına bağlı şematik gösterimi	8
Şekil 2.5. a) Katkılanmış saf Si yarıiletkenin T=0 K'deki bağ yapmamış beşinci elektronu b) T≠0 K'deki durumunun temsili gösterimi	10
Şekil 2.6. Saf Si kristaline katkılanmış B atomlarının a) T=0 K'deki oluşan holün kristal içinde hareketsizliği b) T>0 K'de çoğunluk yük taşıyıcısı olan hareketli hollerin akıma katkısı	10
Şekil 2.7. Yarıiletken bir malzemenin doğrudan bant geçişi	12
Şekil 2.8. Yarıiletken bir malzemenin dolaylı bant geçişi	13
Şekil 2.9. $(\alpha h\nu)^n$ nin $h\nu$ 'e bağlı yasak bant aralığının belirlenmesi	14
Şekil 2.10. N tane atomun bir araya gelerek enerji bandının oluşturulması (Sze, 2002)	15
Şekil 2.11. N tane atomun bir araya gelerek Si kristalinin oluşturulmasının şematik gösterimi	16
Şekil 2.12. İnce film üretim teknikleri	17
Şekil 2.13. Fiziksel buhar biriktirme ile ince film üretim teknikleri	17
Şekil 2.14. Elektrodepozisyon sisteminin şematik gösterimi	18
Şekil 2.15. Bir metal ve yarıiletkene ait bant yapılarının şematik gösterimi	19
Şekil 2.16. Bir Schottky diyotun enerji bant diyagramının şematik gösterimi	21
Şekil 3.1. Üretimin gerçekleştiği elektrodepozisyon sisteminin resmi (Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Güneş Gözesi Üretim ve Araştırma Laboratuvarı)	23
Şekil 3.2. Ag/AgCl referans elektrodu	23
Şekil 3.3. Elektrodepozisyon sisteminde elektrotların kimyasal hücre içerisinde çekilmiş bir resmi	24
Şekil 3.4. Dönüşümlü voltametri sisteminde kullanılan sinyalin zamana bağlı değişim grafiği şematik gösterimi	25
Şekil 3.5. Cd'a ait dönüşümlü voltammogram grafiği	25
Şekil 3.6. Elektrodepozisyon yöntemiyle ITO altaşlar üzerinde kaplanan In: CdSe ince filmlerine ait bir fotoğraf	26
Şekil 3.7. Li elementinin döngüsel voltammogramı	28
Şekil 3.8. Cd+Li çözeltisine ait döngüsel voltametri grafiği	29
Şekil 3.9. In+Li çözeltisine ait döngüsel voltametri grafiği	29
Şekil 3.10. Se+Li çözeltisine ait döngüsel voltametri grafiği	30
Şekil 3.11. Cd elementine ait çözeltinin döngüsel voltammogramı	30
Şekil 3.12. In elementine ait çözeltinin döngüsel voltammogram grafiği	31
Şekil 3.13. Se elementine ait çözeltinin döngüsel voltammogram grafiği	32
Şekil 3.14. In: CdSe çözeltisine ait döngüsel voltammogram	33

Şekil 4. 1. Se konsantrasyonun 5 mM olduğu ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (a-1) ve 10000 (a-2) büyütmedeki SEM görüntüleri (a)	35
Şekil 4.2. Se konsantrasyonun 10 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (b-1) ve 10000 (b-2) büyütmedeki SEM görüntüleri (b)	35
Şekil 4.3. Se konsantrasyonun 15 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (c-1) ve 10000 (c-2) büyütmede SEM görüntüleri (c)	36
Şekil 4.4. Se konsantrasyonun 20 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (d-1) ve 10000 (d-2) büyütmede SEM görüntüleri (d)	36
Şekil 4.5. Se konsantrasyonun 25 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (e-1) ve 10000 (e-2) büyütmede SEM görüntüleri (e)	36
Şekil 4.6. Se konsantrasyonun 30 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (f-1) ve 10000 (f-2) büyütmede SEM görüntüleri (f)	37
Şekil 4.7. Se konsantrasyonun 35 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (g-1) ve 10000 (g-2) büyütmede SEM görüntüleri (g)	37
Şekil 4.8. Üretilen In:CdSe ince filmlerine ait EDX spektrumları	38
Şekil 4.9. ITO alttaşlar üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmlerin XRD grafikleri.....	39
Şekil 4.10. ITO kaplı cam alttaşlar üzerinde büyütülmüş In:CdSe ince filmlerine ait soğurma spektrumları ve bu spektrumlara bağlı filmlerin yasak enerji bant aralıklarının Tauc denklemi kullanılarak hesaplanması	41
Şekil 4.11. ITO kaplı cam alttaşlar üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmlerine ait geçirgenlik değişimleri	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Üretilen In:CdSe filmlerine ait çözelti konsantrasyonları	27
Çizelge 4.1. Depozisyon çözeltisinde kullanılan Cd, In ve Se kaynaklarının listesi ve ilgili filmler için EDX analizinden elde edilen elemental yüzdeler	38
Çizelge 4.2. Üretilen In:CdSe yarıiletken ince filmlerinin optik ve elektriksel parametreleri	40

1. GİRİŞ

Temelde bilim ve teknoloji arasındaki güçlü ilişkiler, her ikisinin de beraber ilerlemesine zemin hazırlamıştır. Bilim ve teknolojinin ilerlemesi beraberinde enerjiye olan ihtiyacın da giderek artmasına sebep olmuştur. İnsanoğlu bu enerji ihtiyacını çeşitli yollarla karşılamaya başlamıştır. Antropologlara göre bir toplumun gelişmişlik düzeyini belirleyen en sağlıklı ölçüt, o toplumda kişi başına tüketilen enerjidir. Enerji klasik termodinamikte iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanır (Küpeli 2005).

Dünyada kullanılan bu enerji türlerinin insan hayatında en çok yer alan fosil yakıtları (petrol, kömür, doğalgaz) öne çıkmaktadır. Fosil yakıtlarının yanması sonucu karbondioksit (CO₂) gazı açığa çıkarmaktadır. Sanayinin gelişmesiyle CO₂ gazının doğada gün geçtikçe artışı ciddi bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu artışın doğa üzerindeki etkisi, küresel ısınma, buzulların erimesiyle deniz seviyelerindeki artış, artan doğa felaketleri gibi çok ciddi doğa yaralanmalarına sebebiyet vermesi ve vermeye devam etmesidir. Ayrıca fosil yakıtları sonlu olduğu için de ilave bir sorun teşkil etmektedir ki artan nüfus sebebiyle her geçen gün enerjiye daha çok ihtiyaç duyulmaktadır. Bir diğer enerji türü olarak nükleer enerji santralleri ise enerji üretimi sırasında CO₂ gazı açığa çıkarmaz, fakat yüksek derecede radyoaktif atıkların uzun yıllar boyunca kontrol altında tutulması, aksi durumda bu radyoaktif maddenin doğa ve canlı yaşamı üzerindeki etkisi yıllar boyunca kalıcı hasarlara sebep olur. Bilim insanları tamda bu doğal tahriplerini engellemek ve bu gezegen üzerinde canlı yaşamını uzun yıllar boyunca sürdürülebilir hala getirmek için yeni enerji kaynakları arayışlarına geçilmiştir. Sonlu olmayan ve insan yaşamında her an olabilecek yenilenebilir enerji kaynakları rüzgâr enerjisi, hidroelektrik enerjisi, jeotermal enerjisi, biokütle enerjisi, hidrojen enerjisi ve fotovoltaiik (PV) enerjidir. Günümüzde üzerinde en çok çalışılan ve üzerinde deneyler yapılan yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş enerjisi olduğunu söyleyebiliriz.

Güneş enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları arasında en önemli enerji kaynağıdır. Güneş füzyon yoluyla elde edilen enerji, güneş ışığı ya da güneş enerjisi olarak adlandırılan elektromanyetik ışıma olarak dünyaya iletilir. Güneşten gelen ışımlar farklı dalga

boylarına sahiptir. Bu dalga boyları ultraviyole, infrared, gama ve görünür ışınlar bu ışımaların bir kısmını oluştururlar (Kumbasar 2010).

Fotovoltaik piller ise güneş ışınlarını doğrudan elektrik enerjine düşüren yarıiletken elektronik sistemlerdir. Fotovoltaik piller aynı zamanda güneş pili olarak ta bilinir. Yarıiletken fotovoltaik güneş piller, gelen ışığın (fotonların) bir kısmını soğurma ve soğrulan fotonlardan elde edilen enerjinin belirli bir kısmının akım taşıyıcıları olan elektronlara (e) ve deşiklere (h) iletme yeteneğine sahiptirler. Bir fotovoltaik yarıiletken, yük taşıyıcılarını ayırıştırır ve kontak elektrotlarda toplar ve böylece kontaklar bir elektriksel yüke bağlandığında devrede elektrik akımı oluşur (Yıldırım 2017).

PV'lerle elde edilen enerjinin doğal, çevreci bir enerji olması yanında ulaşımın zor olduğu enerjinin transfer zorlu olduğu doğa ortamlarında da elektrik enerjisi elde etmede kolaylık sağlar. Gün geçtikçe bu alanda çalışmalar hızla sürmektedir

Bu alanda yapılan bazı çalışmalarda; Giriya ve ark. (2009) kimyasal banyo tekniğini kullanarak cam alttaşlar üzerinde, n-tipi kadmiyum indiyum selenyum (CdInSe) yarıiletken ince filmlerini, 333 K ve 353 K olan iki farklı altlık sıcaklığında üretmişlerdir. X-ışını kırınımı (XRD) ile filmlerin yapısal özellikleri üzerine çalışmalar yapılmış ve filmlerin kübik kristal yapı içerdiği tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri ile de yüzey morfolojisi incelenmiştir. Kimyasal bileşen oranları, enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) sistemi ile çalışılmış ve ortalama atom yüzde oranları CdInSe için sırasıyla 13,42: 0,22: 0,19 olarak rapor edilmiştir. Tauc yaklaşımı kullanılarak elde edilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişiminden üretilen CdInSe ince filmlerinin yasak enerji bandının 2,28 -1,55 eV aralığında değiştiği hesaplanmıştır. Filmlerin doğrudan bant yapısına sahip olduğu da tespit edilmiştir (Giriya ve ark. 2009).

Adpakpang ve ark. (2010) CdIn₂Se₄ tozunu düşük sıcaklıklarda kimyasal indirgenme metodu ve çözelti metodu ile üretmişlerdir. Bu bileşiği oluşturan Se metali, InCl₃ ve CdCl₂. 2.5H₂O alarak reaksiyon sıcaklığını 100 ve 130 °C olarak reaksiyon zamanını ise otuz dakika ve altı saat olarak belirleyerek farklı özellikte CdIn₂Se₄ tozlarını üreterek

yapısal özelliklerini X-Işını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yöntemleri ile incelemişlerdir. 100 °C’da farklı reaksiyon zamanlarında üretilen toz numunelerin XRD analizlerinde CdIn₂Se₄ bileşiğinin yanı sıra Se ve In(OH)₃ fazlarına da rastlandığını, reaksiyon sıcaklığının 130 °C olduğu numunelerde ise Se ve In(OH)₃ fazlarının kaybolduğu, sadece CdIn₂Se₄ bileşiğine ait piklerin ortaya çıktığını rapor etmişlerdir. Farklı reaksiyon zamanlarında ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen CdIn₂Se₄ toz bileşiğinin en saf halinin EDS, SEM ve XRD ölçümleri sonucunda 130 °C’ de otuz dakikada üretilen numuneye ait olduğunu bildirilmiştir. Son olarak TEM ölçümlerinden numunenin ortalama tanecik boyutunun (9,17 ± 0,94) nm olarak gözlemlenmiştir (Adpakpang ve ark. 2010).

Vanita ve ark. (2017) paslanmaz çelik (SS) yüzeyler üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmış CdSe ve indiyum katkılı CdSe(In:CdSe) ince filmleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. CdSe ve In:CdSe (SS)/1M Polisülfid/C hücresi ile her iki filmin de fotoelektrokimyasal (PEC) çalışmaları yapılmıştır. CdSe’deki indiyum katkısının doluluk faktörünü 0,56’dan 0,63’e ve foto-dönüşüm verimliliğini %0.80’den %2.01’e arttırdığı gözlemlenmiştir. Dozlanmanın sonucunu incelemek için, doymamış indiyum katkılı CdSe ince filmlerinin, kapasitans-voltaj, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniklerini kullanarak karakterizasyonları yapılmıştır (Vanita ve ark.2017). Kapasitans-voltaj ölçümü kullanılarak çeşitli fiziksel parametreler tahmin edilerek enerji bant diyagramları oluşturulmuştur (Vanita ve ark.2017).

Nikale ve ark. (2002) CdIn₂Se₄ ince filmlerini amorf cam altlıklar üzerine farklı altlık sıcaklıklarında spreylendirilme yöntemi ile biriktirmişlerdir. CdIn₂Se₄ üretimi için en iyi altlık sıcaklığı ve konsantrasyonu sırasıyla 280 °C ve 0,0125 M olarak bulunmuştur. Üretilen filmler X-ışını kırınımı (XRD), optik soğurma ve enerji dağılımı X-ışınları (EDAX) analizi kullanılarak incelenmiştir. Üretilen CdIn₂Se₄ filmlerinin doğrudan bant yapısına sahip olduğu ve yasak enerji bant aralığının da E_g=1,92 eV olduğu görülmüştür. Üretilen CdIn₂Se₄ filmlerinin en iyi özellikleri altlık sıcaklığı 280 °C’de sergilediği belirtilmiştir (Nikale ve ark. 2002).

Anuradha ve ark. (2017) elektrokimyasal yöntemini kullanarak kadmiyum indiyum selenyum ($CdIn_2Se_4$) ince filmlerini üreterek akım-voltaj karakteristiği ve empedans çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca çalışmaların da elektrokimyasal $CdIn_2Se_4$ ince filmlerin enerji bandı diyagramının teorik modellenmesi ve fotoelektrokimyasal hücrenin empedans spektrumlarını eşdeğer devre modeli yardımıyla açıklamışlardır (Anuradha ve ark. 2017).

Mahalingam ve ark. (2010) yaptığı çalışmada kadmiyum indiyum selenyum ($CdIn_2Se_4$) ince filmlerini elektrodepozisyon tekniğini kullanarak indiyum katkılı kalay oksit kaplı (ITO) cam altlıklar üzerine üretmişlerdir. Yüzey morfolojisi ve film bileşenleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınımı (XRD) teknikleri kullanarak yapmışlardır. EDX analizleri, iyi tanımlanmış stokiyometri ile filmlerin bir depozisyon potansiyelinde SCE (Doymuş kalomel elektrot) karşı -950 mV'da elde edilmiş olduğunu göstermiştir. Optik bant aralığı, kırılma indisi ve sönüm katsayısı optik soğurma ölçümleri değerlendirilmiştir ve deneysel ölçümler ayrıntılı şekilde sunulmuştur (Mahalingam ve ark. 2010).

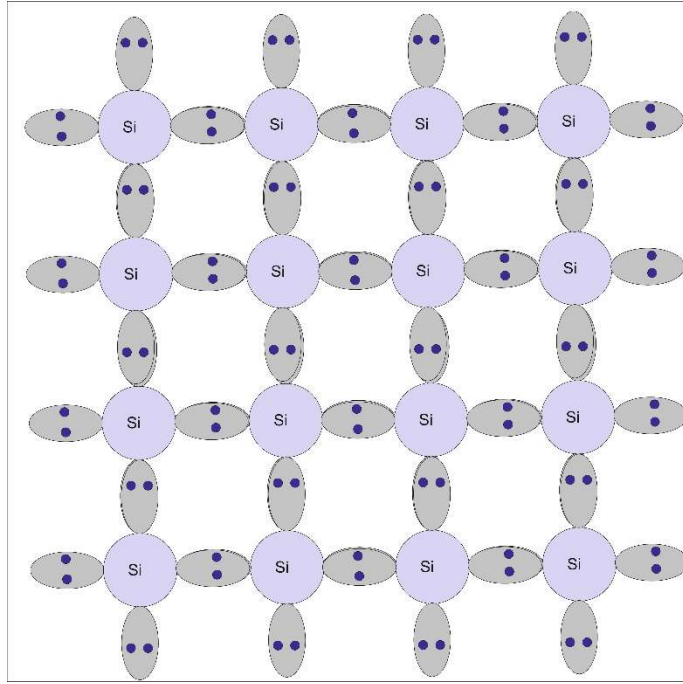
Bu çalışmada elektrodepozisyon tekniği kullanarak, indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam alttaşlar üzerine In:CdSe ince filmleri, oda sıcaklığında ve selenyum konsantrasyonuna bağlı olarak üretilmiştir. Literatür incelendiğinde, Cd kaynağı olarak $CdCl_2$, kullanıldığı görülmektedir (Nikale ve ark. 2006). $CdCl_2$ kaynağının suda iyi çözülmesi ile ilgili yaşanan problemler nedeniyle, bu tez de Cd kaynağı olarak $CdCl_2$ tercih edilmiştir. Ayrıca kullanılan LiCl molekülleri ve çözelti pH ayarlamaları sayesinde, Cd'nin çözünmesi etkinleştirilmiştir. Literatürde karşılaşılan diğer bir problem ise selenyumun elektrodepozisyon ile yeteri kadar yüksek oranlarda kaplanamamasıdır. Genellikle filmdeki bileşenler kaplandıktan sonra, üretilen filmler selenyum atmosferinde yüksek sıcaklıklarda fırınlanarak Se oranı artırılmaktadır. Bu çalışmada hazırlanan elektrolit ve uygulanan elektrokimyasal yöntem sayesinde Se oranı %20'lerin üzerine çıkarılmıştır. Bu tez kapsamında, Cd'nin iyi çözünmesi ve Se'un yüksek oranlarda kaplanabilmesi açısından yenilikler literatüre kazandırılmıştır. Üçlü bileşene sahip In:CdSe ince filmleri hazırlanırken, depozisyon banyosunda Cd ve In molariteleri sabit tutulurken, Se molaritesi 5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 35 mM olmak üzere yedi farklı değerde hazırlanarak

üretmiştir. Böylece yedi farklı Se kaynağı içeren depozisyon çözeltilerinde -0,95 V sabit voltaj altında 5 dakika süre ile kronoamperometri tekniği ile kontrol edilerek üretilen In: CdSe ince filmlerinin optik, yapısal ve elektrokimyasal analizleri detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Optik çalışmalar ile filmlerin yasak band aralıkları belirlenmiştir. XRD ve SEM analizleri, filmlerdeki farklı Se oranlarının faz oluşumlarına ve yüzeysel farklılaşmalarına etkisini ortaya çıkarmıştır. Hall-etkisi çalışmaları ile filmlerin elektriksel parametreleri elde edilmiş ve Se yüzdesinin In: CdSe ince filmlerinin taşıyıcı sayısı, iletkenlik ve mobilite gibi elektriksel parametrelerine etkisi tartışılmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Yarıiletkenler

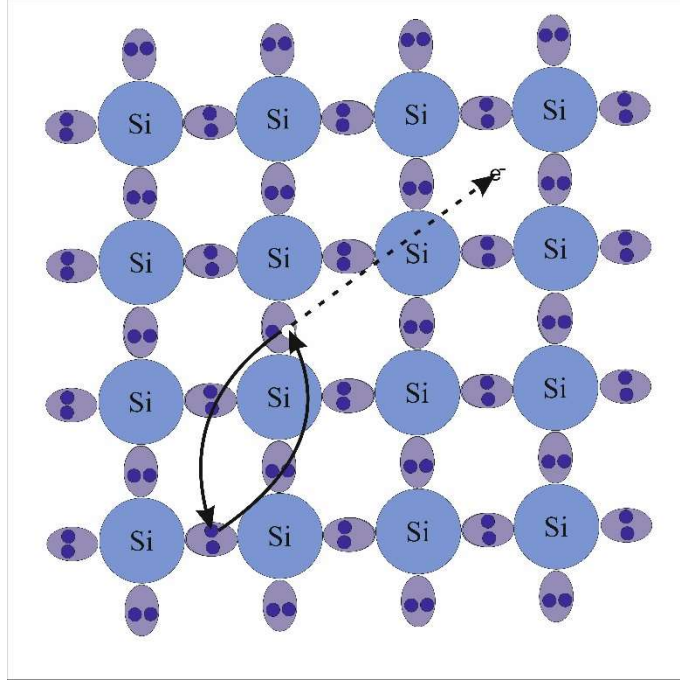
Yarıiletken malzemeler belirli bir akım değerine kadar iletken olmayan ve belirli bir akım değerinden sonra iletkenlik özeliği gösteren maddelerdir. Saf silisyum bir yarıiletken kristalin, her bir Si atomunun dört elektrona sahip olduğu iki boyutlu bir yapı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Saf silisyum (Si) kristaline ait elektron bağ yapısı ve iki boyutlu şematik gösterimi (T=0 K için).

Silisyum kristalinin bu yapısı yalnızca mutlak sıfır sıcaklığında (T=0) geçerlidir. Mutlak sıfır sıcaklığı dışındaki termal enerjilerde, kovalent bağdaki elektronların bir kısmı kristal içinde serbest hareket ederler ve bu kristal yapı iki boyutlu olarak Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Kristal içinde serbest hareket eden elektronlar akıma yani iletkenliğe katkıda bulunurlar. Bir elektron kristal içinde serbest kaldığında arkasında hol (elektronun enerji seviyeleri arasında geçişi sırasında oluşan negatif yük eksikliği) dediğimiz bir boşluk bırakır. Kristal içinde oluşan bu hol bağ yapısındaki elektronların hareket etmesine neden olur. Dolayısıyla, kristal içindeki konumlarının değişmesi ve

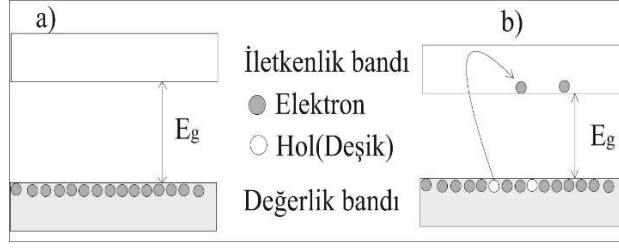
akımın iletilmesi için malzemeye yeni bir özellik katmış olduğunu söyleyebiliriz. Hol kristal içinde pozitif bir yük görevi üslenerek kristal içinde negatif yükün tersi yönünde hareket ederek akıma katkı sağlar.



Şekil 2.2. Saf silisyum kristalinin termal enerji değerinde ($T \neq 0$ K) elektronun kristal içindeki hareketi ve elektron-hol çiftinin oluşumunun şematik gösterimi.

Yarıiletkenlerde akımın iletimi, elektronlarda olduğu kadar hollerde de büyük bir öneme sahiptir. Kristal yapı içerisindeki bir elektronu kovalent bağ yapısından koparmak için yaklaşık 1,1 eV'luk bir enerji gereklidir. Bir Si kristali üzerine düşürülen fotonun enerjisi 1,1 eV olduğunu varsayarsak, elektronun bağ yapısından koparıldığında ardından bir hol oluştuğunu açıklamıştık. İşte bu oluşuma **elektron-hol çifti** adı verilir (Earle 1951).

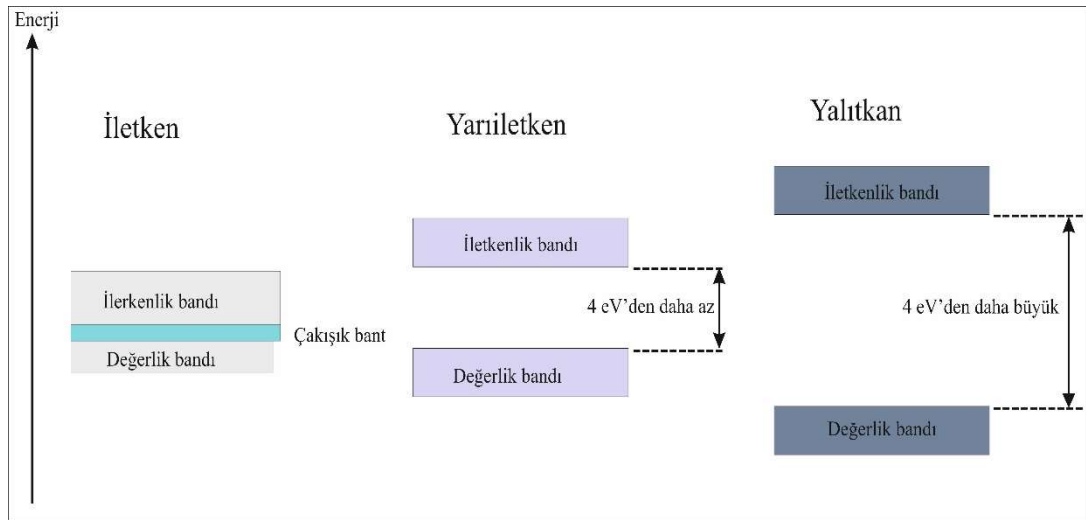
Şekil 2.3'te saf bir kristalin bant yapısı gösterilmiştir ve oluşan elektron-hol çiftinin şematik bir gösterimi sunulmuştur. Şekil 2.3a ve 3b'de sırasıyla yalıtkan ve yarıiletken bir malzemenin bant yapısının yasak enerji bant aralığına (E_g) bağlı olarak elektronların yeterli enerji değerine sahip olduğunda, ancak değerlik bandından iletkenlik bandına çıkabileceğini, aksi durumda yalıtkan bir özellik sergileyeceğinin şematik olarak gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.3. a) Yalıtkan bir malzemenin enerji bant yapısı ve **b)** yarıiletken bir malzemenin enerji bant yapısının şematik gösterimi.

Yarıiletken ve yalıtkan malzemeler arasındaki temel fark, yasak enerji bant aralığı ile ilişkisi Şekil 2.3a ve 3b’de gösterilmiştir. Yalıtkan bir malzemede yasak bant aralığı çok geniştir ve serbest elektronların sayısı oldukça az sayıdadır. Dolayısıyla, E_g çok geniş oluşu için elektronlar bir üst seviyeye geçemezler. İletken bir malzemenin bant seviyeleri adeta bir biri içerisine geçmiştir. Elektronların bir üst seviyeye geçmeleri için fazladan bir enerjiye ihtiyaç duymazlar ve değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilirler. Yarıiletken bir malzemenin bant yapısı iletkene göre daha geniştir ve yalıtkana göre ise daha dar bir yapıya sahiptir (Earle 1951).

Bir yarıiletken madde E_g değeri tipik olarak 4 eV’tan daha azdır. Şekil 2.4’te iletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemeye ait bant yapıları gösterilmiştir.



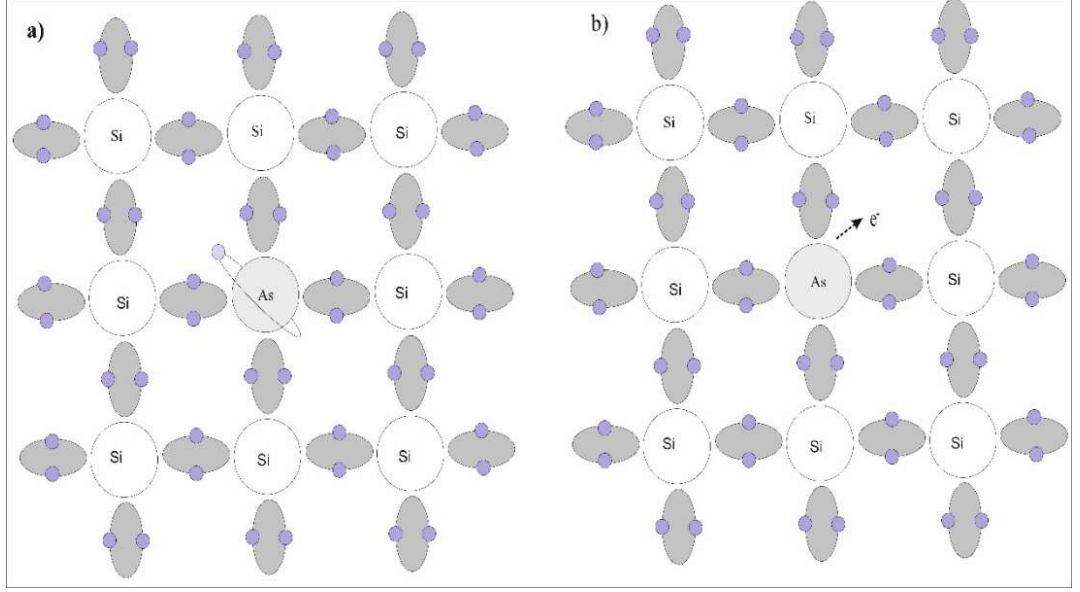
Şekil 2.4. Katı bir maddenin iletkenlik özelliğinin, bant yapısına bağlı şematik gösterimi.

En çok bilenen bazı yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralıkları, Si, Ge ve GaAs için sırasıyla 1,12 eV, 0,67 eV ve 1,42 eV 'tur. Yalıtkan malzemeler önemli derecede daha geniş yasak enerji bant aralıklarına sahiptirler. Bunlardan bazılarının sahip olduğu E_g ' ler, elmas için 5,47 eV, Si_3N_4 için 5 eV ve SiO_2 için 9 eV gibi değerlerdir. Bu yasak bant aralık değerleri, oldukça büyüktür ve bu malzemeler, oda sıcaklığında termal enerjide, elektronlarının değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesine olanak tanımazlar (Colinge 2011).

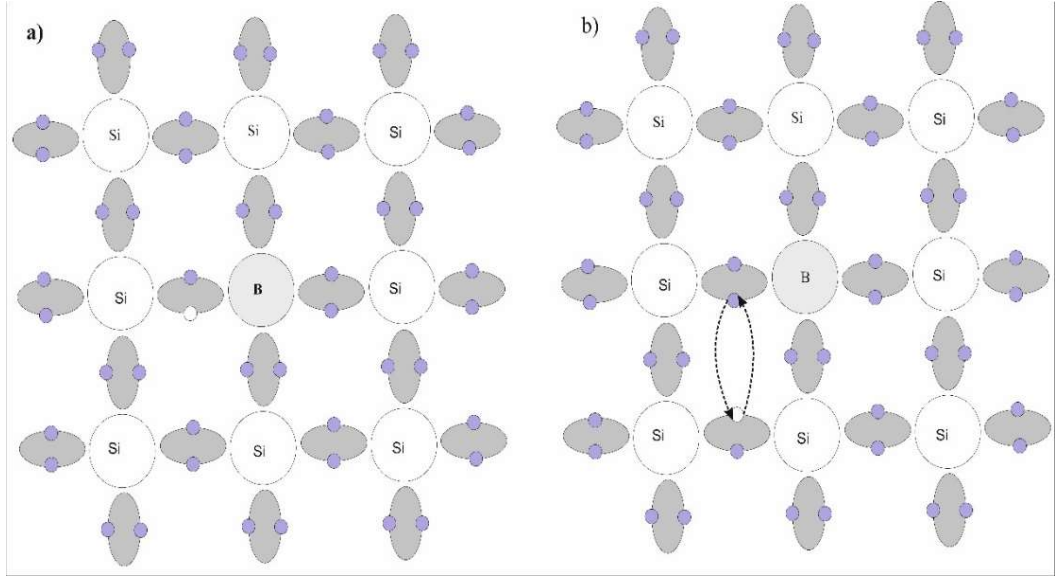
2.2. P-tipi ve N-tipi Yarıiletkenler

Yarıiletken bir malzemedeki iletkenliğin, değerlik bandındaki elektronlara ve hollere bağlı olduğunu açıklamıştık. Saf silisyum kristalinin içine V. grup elementlerinden (P, As, N, ...) As (Arsenik) eklendiğini düşünülürken ve bilindiği üzere V. grup elementleri son yörüngelerinde beş değerlik elektrona sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda, Si atomunun sahip olduğu dört elektronun As atomu ile dörtlü kovalent bağ yaptığını ve eklenen her As atomunun fazladan bir elektronu iletkenlik bandına eklediğini söyleyebiliriz. Bu durumda iletkenliğe katkıda bulunan As atomunun her bir elektronuna **donor (verici)** adı verilir ve çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar olur. Bu tür katkılanmış yarıiletkenlere **n-tipi** yarıiletken denir. Dolayısıyla saf silisyum yarıiletkenine eklenen As atomlarının sayılarına bağlı olarak yarıiletken malzemenin elektriksel özelliği kontrol edilebilir. Şekil 2.5'te katkılanmış Si kristalinin As atomuyla sıcaklığa bağlı, bağ yapısı gösterilmiştir.

Yarıiletken malzemenin elektriksel özelliğini kontrol edebilmek için saf Si kristaline III. grup elementlerinden (B, Al, Ga, ...) B (Bor) atomunun eklendiğinde, III. grup elementleri son yörüngelerinde üç elektron bulduklarından Si atomlarıyla bağ yaptıklarında bir elektron boşta kalır ve bu eklenen B atomlarının her birinin kristal içinde bir hol oluşmasına sebep olur. Oluşan bu hol sıcaklığa bağlı olarak $T=0$ K'de kristal içinde sabit kalırken, $T>0$ K olduğunda hol kristal içinde hareket eder. B atomunun eklenmesi sonucu oluşan bu hollere (B atomu elektron aldığı için) **akseptör (alıcı)** denir. Bu katkıya sonucu elde edilen yarıiletken malzemeye **p-tipi** yarıiletken denir (Şekil 2.6).



Şekil 2.5. a) Katkılanmış saf Si yarıiletkenin $T=0$ K'deki bağ yapmamış beşinci elektronu **b)** $T \neq 0$ K'deki durumunun temsili gösterimi.



Şekil 2.6. Saf Si kristaline katkılanmış B atomlarının a) $T=0$ K'deki oluşan holün kristal içinde hareketsizliği **b)** $T > 0$ K'de çoğunluk yük taşıyıcısı olan hareketli hollerin akıma katkısı.

Katkılanan yarıiletken madde de bir donör atomunu iyonlaştırmak için gerekli olan enerji, hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisinden yola çıkarak elde edilebilir (Earle 1951):

$$E_{iyon} = \frac{m_0 q^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13,6 \text{ eV} \quad (2.1)$$

Burada m_0 elektronun boşluktaki kütlesi q elektronun yükü, ϵ_0 boşluğun dielektrik sabiti ve h Planck sabitidir. Denklem (2.1) düzenlenirse elektronun boşluktaki kütlesi yerine kristal içindeki etkin kütlesi m^* ve boşluğun dielektrik sabiti yerine de kristalin dielektrik sabiti olan ϵ_k konulursa,

$$E = \frac{m^* q^4}{8\epsilon_k^2 h^2} \quad (2.2)$$

olarak elde edilir. Aynı şekilde akseptörlerin enerjileri de m^* yerine m_h (holün kütlesi) konularak hesaplanılır.

$$E = \frac{m_h q^4}{8\epsilon_s^2 h^2} \quad (2.3)$$

2.3. Doğrudan ve Dolaylı Bant Geçişi

İletkenlik bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumunun aynı k (dalga vektörü) değerlerine sahip ise ($\Delta k=0$) bu tür geçişlere doğrudan bant geçişi denir. Şekil 2.7'de doğrudan bant yapısına sahip yarıiletken malzemede, $h\nu$ fotonun soğrulduktan sonra gerçekleşen geçişler gösterilmiştir. Burada gelen fotonun enerjisi yarıiletken maddenin yasak bant enerjisi aralığına eşitse 1. durum doğrudan geçişler olurken, gelen fotonun enerjisi yasak bant enerji aralığından büyükse 2. durum geçişleri oluşur (Şekil 2.7).

Burada E_i elektronun sahip olduğu ilk enerji, E_f ise elektronun son enerjisi olmak üzere, enerjinin korunumundan

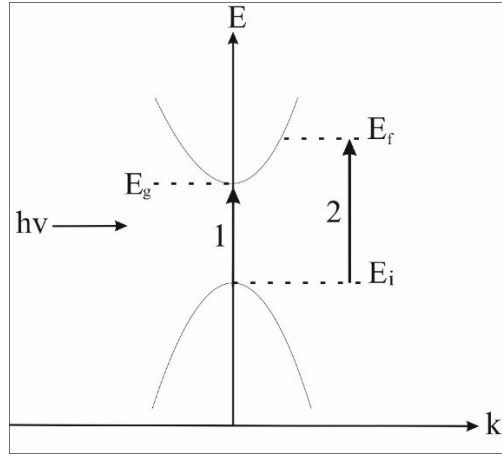
$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (2.4)$$

sonucuna varılır. Buradan;

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.5)$$

ve

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.6)$$



Şekil 2.7. Yarıiletken bir malzemenin doğrudan bant geçişi.

olur. Burada m_e^* elektronun etkin kütlesi ve m_h^* hol'ün etkin kütlesini göstermektedir. Denklem (2.5) ve Denklem (2.6), Denklem (2.4)'te yerine yazılırsa,

$$hv - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.7)$$

elde edilir. Doğrudan geçişlerde elektron etkileşimi dikkate alınmazsa soğurma katsıyı α , gelen fotonun enerjisine,

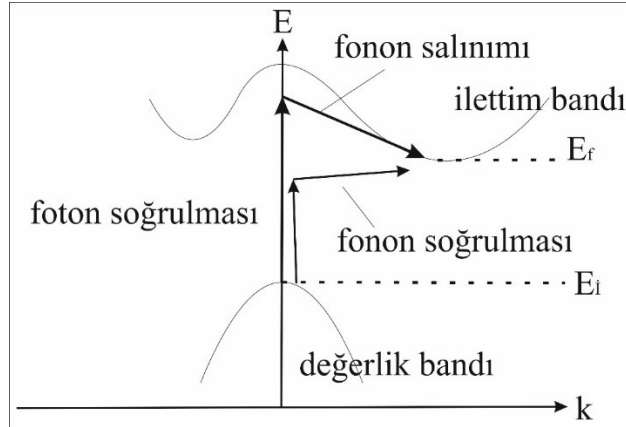
$$\alpha(hv) = A^*(hv - E_g)^n \quad (2.8)$$

ifadesiyle bağlıdır. Burada A^* değeri,

$$A^* \approx \frac{q^2(2m_e^*m_h^*/m_e^*+m_h^*)^{3/2}}{nch^2m_e^*} \quad (2.9)$$

ile verilir ve burada c ışık hızı, n değeri izinli doğrudan geçişler için 1/2 ve izinsiz doğrudan geçişler için 3/2 değerlerini alan bir sabittir.

Yine aynı şekilde yarıiletken bir malzemede iletkenlik bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu, enerji-momentum uzayında aynı k değerine karşılık gelmiyorsa ($\Delta k \neq 0$) bu tür geçişlere dolaylı bant geçişi denilir (Ilıcan ve ark. 2005).



Şekil 2.8. Yarıiletken bir malzemenin dolaylı bant geçişi.

Dolaylı bant geçişlerinde enerji konurken, momentum korunumu için bir fononun soğrulması veya salınması gerekir. Bu geçişler,

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \quad (\text{fonon salınımı için}) \quad (2.10)$$

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p \quad (\text{fonon soğrulması için}) \quad (2.11)$$

ile verilir. Fonon soğurulması durumunda soğurma katsayısı $h\nu > E_g - E_p$ durumunda

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{e^{E_p/kT} - 1} \quad (2.12)$$

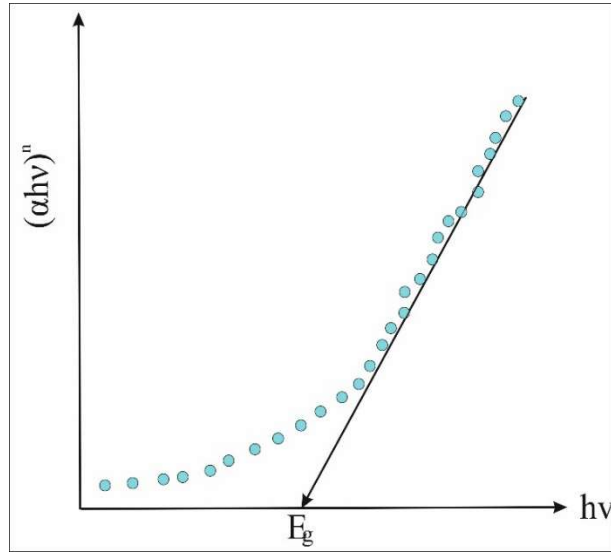
eşitliği ile verilir. Fononun salınım geçişi için soğurma katsayısı $h\nu > E_g + E_p$ durumu için,

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{1 - e^{-(E_p/kT)}} \quad (2.13)$$

ifadesi ile verilir. Hem fonon soğurulmasında hem de fonon salınımında,

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (2.14)$$

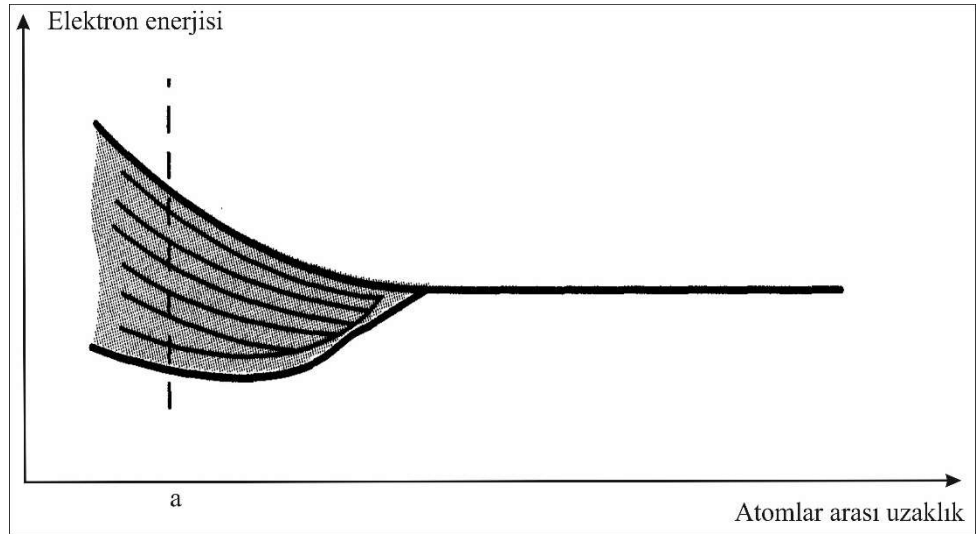
eşitliği geçerlidir. Çok düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu düşük olacağından, α_a da küçük olacaktır. α_a ve α_e soğurma katsayıları sıcaklığa bağlı olduğundan $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi incelendiğinde, değişimin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği nokta yarıiletken malzemenin yasak enerji bant aralığı E_g 'yi verecektir. Şekil 2.9'da verilen soğurma grafiği bu durumu açıklamaktadır (Ilıcan ve ark. 2005).



Şekil 2.9. $(\alpha h\nu)^n$ nin $h\nu$ 'e bağlı yasak bant aralığının belirlenmesi.

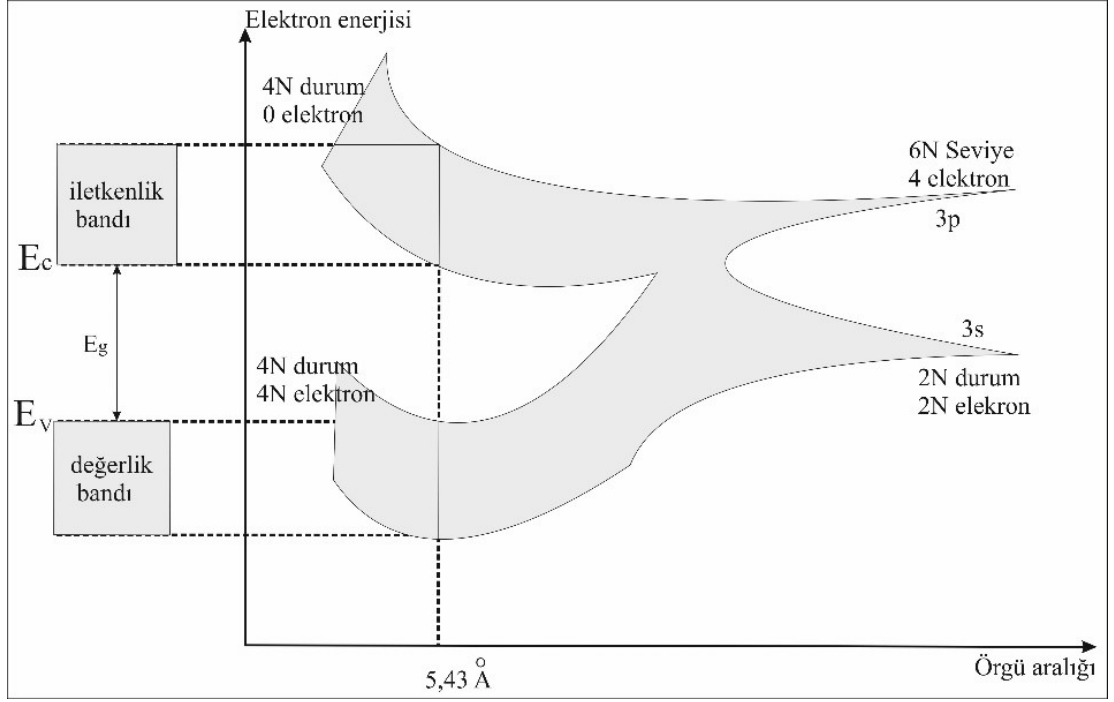
2.4. Enerji Bant Teorisi

Katı malzemeleri tanımlamada ve anlamada enerji bant teorisi iyi bir yöntemdir. Özdeş iki atomun olabildiğince uzak ve aralarındaki etkileşiminin çok küçük olacağını varsayarsak etkileşime ihmal edilebilir. İzole halde bulunan bir atoma ait elektronlar ayrık enerji seviyelerinde bulunabilirler ve özdeş iki atom bir araya getirildiğinde yani yaklaştırıldığında bir etkileşim meydana gelecektir. Pauli ilkesinden bilindiği üzere bir seviyede birden fazla elektron bulunamayacağından, yaklaştırılan elektronların enerjilerinin de artacağından dolayı yeni enerji seviyelerinin oluşumu gerçekleşir. Sonuç olarak N tane atom bir araya getirildiğinde elektronlar üst üste bineceğinden, birden çok seviyenin oluşmasını sağlarlar. N burada çok büyük olduğundan oluşan bu yeni enerji seviyeleri birbirlerine çok yakın olacağından üst üste binmiş bir bant izlenimini verirler. Şekil 2.10'da birden çok seviyenin bir araya gelerek oluşturduğu bant yapısını temsili olarak göstermektedir.



Şekil 2.10. N tane atomun bir araya gelerek enerji bandının oluşturulması (Sze 2002).

Şekilde de görüldüğü gibi, N tane atomun bir araya getirilerek bir bant oluşumu resmedilmiştir. Şekil 2.11'de N tane atomunun bir araya gelerek oluşturduğu Si kristali gösterilmiştir.



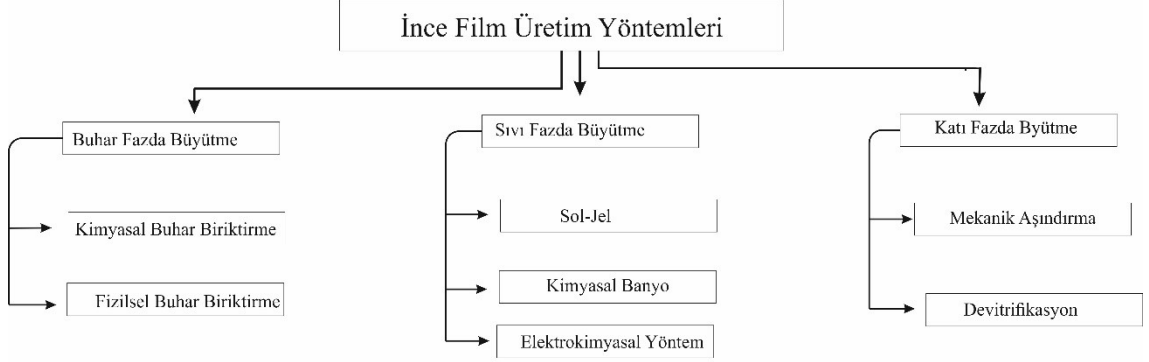
Şekil 2.11. N tane oturun bir araya gelerek Si kristalinin oluşturulmasının şematik gösterimi.

Şekilde de anlaşılacağı üzere atomlar arası uzaklık azaldıkça 3s ve 3p alt kabuk seviyelerin üst üste binerek bant oluşturmaktadır. $T=0\text{ K}$ 'de 4N kuantum durumunda tüm elektronlar en alt seviyede bulunacağından değerlik bandının tamamen dolu yine 4N kuantum durumunda iletkenlik bandının da tamamen boş olur. İletkenlik bandının (E_c) minimumu ve değerlik bandının (E_v) maksimumu arasında kalan bölgeye de yasaklı geçişler yani yasak enerji bant aralığı denir ve E_g ile gösterilir.

2.5. İnce Film Üretme Yöntemleri

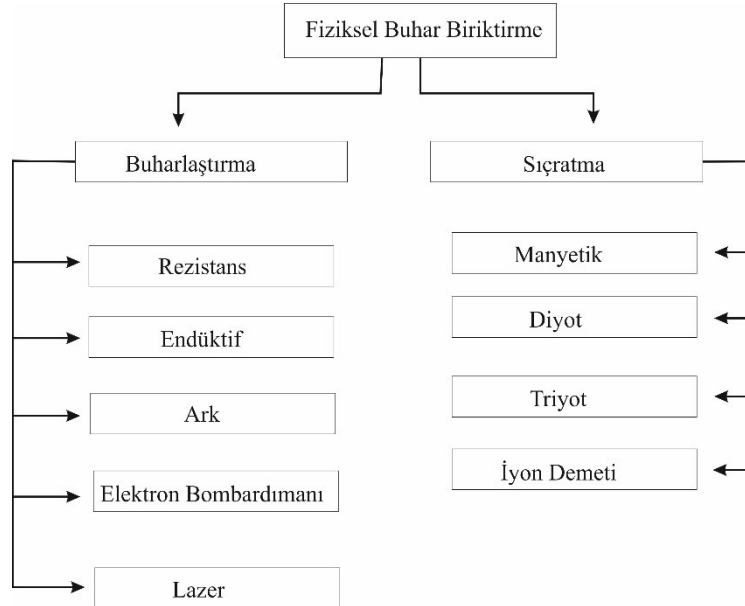
Yenilenebilir enerji kaynakları arasında, güneş enerjisi oldukça önemli bir yere sahiptir. Güneş enerjisini elektrik enerjine dönüştürmek için uzun yıllardan beri çalışmalar devam etmektedir. Bu bölümde ince film kaplama yöntemlerinin bir sınıflandırılması yapılmıştır. İnce filmler, yüzeye büyütülecek taşıyıcının cinsine, kaplanan malzemeye, elde edilen maddenin cinsine bağlı olarak farklı kaplama teknikleri geliştirilmiştir. İlk ince film 1838'de elektroliz yöntemiyle elde edilmiş ve bu çalışmalar ilerleyen zamanlarda vakum makinelerinin gelişmesiyle belirtildiği gibi farklı kaplama teknikleri

geliştirilmiştir. Bu kaplama teknikleri Şekil 2.12’de verilmiştir (Sönmezoğlu ve ark. 2012).



Şekil 2.12. İnce film üretim teknikleri

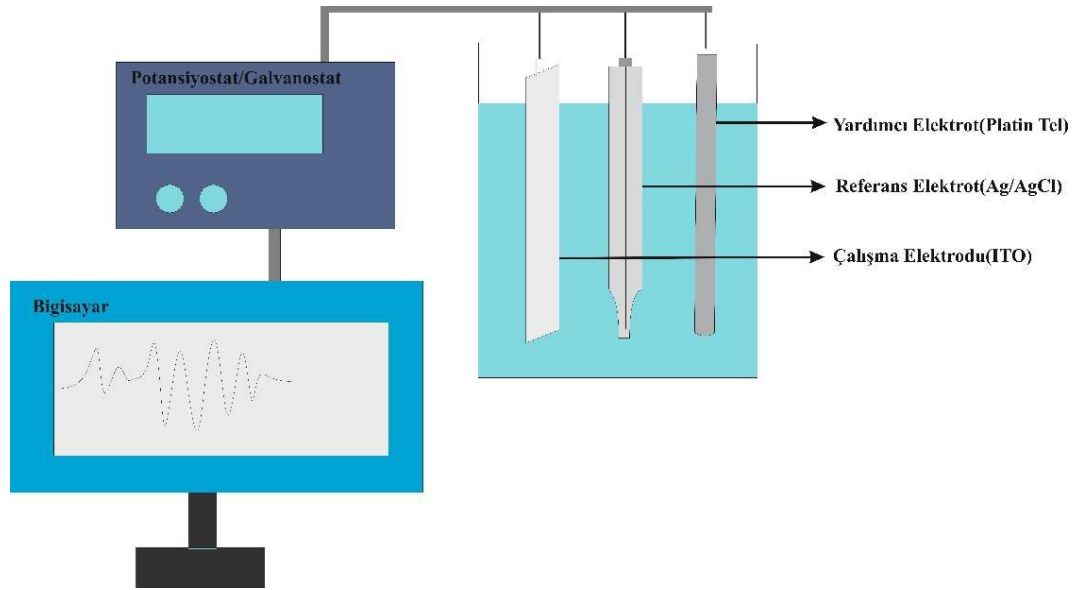
İnce film üretim yöntemlerinden Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemini de iki alt başlıkta incelersek, Buharlaştırma ve Sıçratma yöntemleri olarak verilir. Şekil 2.13’te gösterildiği gibi farklı kaplama teknikleri geliştirilmiştir.



Şekil 2.13. Fiziksel buhar biriktirme ile ince film üretim teknikleri.

2.6. Elektrodepozisyon Metodu ile Yarıiletken İnce Filmlerin Üretilmesi

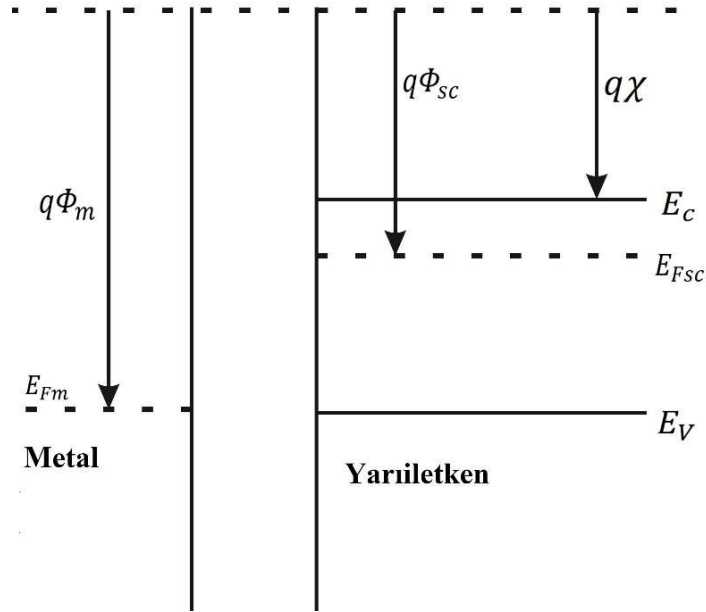
Elektrodepozisyon sisteminde ince film kaplama işlemi, oda sıcaklığında hazırlanan kimyasal bir solüsyon ve bu solüsyon hücrenin içerisine daldırılmış bir yüzeyi iletken olan ITO alttaş üzerine elektrik akımı yardımıyla gerçekleştirilen kaplama tekniğine elektrodepozisyon tekniği adı verilir. Bu sistemde kaplama işlemi için hazırlanan çözelti, Referans Elektrot, Yardımcı Elektrot ve Çalışma Elektrotu olmak üzere üçlü elektrot sisteminden oluşur. Referans elektrot; hazırlanan çözeltiye daldırıldığından potansiyeli değişmez yani sabit bir potansiyele sahiptir dolayısıyla potansiyelleri üzerinde çalışılan çözeltiye bağlı değildir. Karşılaştırmak amacıyla kullanılan referans elektrotlar genellikle gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) veya civa/civa klorür (Hg/HgCl)’den yapılmaktadır. Çalışma elektrotu; hazırlanan çözeltinin içerisindeki maddelerin indirgendiği veya yükseltgendiği elektrottur. Yardımcı elektrot(Karşıt elektrot); bu üçlü elektrot sistemi içerisinde yardımcı elektrotta en az referans elektrot kadar önemlidir. Hücre içerisinde dış devreden gelen elektronların sistem içerisinde tekrar indirgendiği, elektrolit sıvısına iletilmesini sağlayan yani hücre içerisinde akımın iletilmesini sağlayan elektrota yardımcı elektrot denir. Genellikle iletkenlik değeri yüksek olan altın(Au) ve platin(Pt) metallere yapılmaktadır (Taktakoğlu ve Kavak 2016). Bu üçlü elektrot sistemini temsili olarak aşağıdaki Şekil 2. 14’te gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Elektrodepozisyon sisteminin şematik gösterimi.

2.7. Mott-Schottky Yaklaşımı

Bir yarıiletken ve iletken metal arasında doğrultucu bir kontak oluşturulduğunda, bir Schottky kontak ya da Schottky diyot oluşur. Bu oluşan doğrultucu kontakın bir PN eklemli bir diyotun sergilediği özelliklere benzer, özellikler sergiler. Metal yarıiletken doğrultucu kontaklar ilk olarak 1874 yılında F. Braun tarafından keşfedildi ve 1938 yılında Mott ve Schottky tarafından geliştirilerek açıklandı. N-tipi bir yarıiletken ve bir metali düşünecek olursak, bu iki maddenin oluşturacakları bant diyagramları Şekil 2.15'te gösterilmiştir (Colinge 2011).



Şekil 2.15. Bir metal ve yarıiletkene ait bant yapılarının şematik gösterimi.

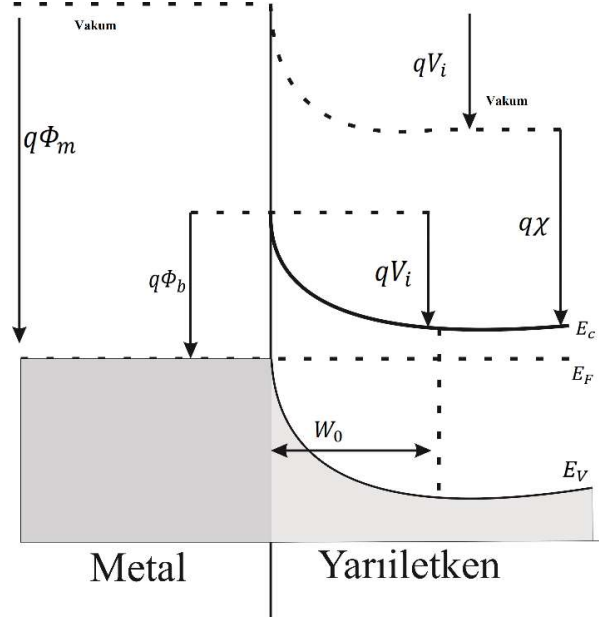
Bir metale uygun dalga boyunda bir foton gönderildiğinde metalden elektron koparılacağını biliyoruz. Bu olayın etkisini gözlemlemek için gelen ışığın dalga boyunun belirli bir enerji değerinden daha büyük olması gerekir. Yani fotonun bir elektronu metalden koparabilmesi için yeterli enerjiye sahip olması gerekecektir. Metal üzerine düşürülen fotonun enerji $E = h\nu$ nün en azından metalin iş fonksiyonuna ($q\Phi_m$) eşit olmalıdır. Bundan dolayı metalin iş fonksiyonu; E_{Fm} (Metal Fermi enerjisi) enerjisidir. Burada yine aynı şekilde yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi (E_{Fsc}) yani bir elektronu koparmak için gerekli olan enerjisidir. Bir yarıiletken malzemede elektronlar Fermi enerji

seviyesinde bulunurlar fakat bazı elektronlar $E_{F_{SC}}$ enerji seviyesinden daha büyük enerjiye sahip olabilirler. Bu elektronların sahip olduğu enerji değerleri iletkenlik bandının enerji değeri de denilebilir yani enerjileri E_c enerji değeri kadardır. E_c enerjili bir elektronu vakum ortamına çıkarabilmek için gereken enerji değerine o elektronun alınganlığı adı verilir ve $q\chi$ ile gösterilir. N-tipi bir yarıiletken ve bir metali ele almıştık ve $E_{F_m} < E_{F_{SC}}$ olsun. Metal ve yarıiletken bir araya getirildiğinde yani kontak oluşturulduğunda Fermi enerji seviyeleri eşitlenir ve yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronların metale geçmesiyle termodinamik denge sağlanmış olur, çünkü $E_c > E_{F_m}$ 'dir (Colinge, 2011). Bu durumda elektronlar yarıiletkenden metale geçişi sırasında geride yarıiletken malzemede pozitif yüklü holler bırakmış olurlar. Bu nedenle elektronlardan temizlenmiş bu alana karşılık gelen bölge metal ara yüzeyine yakın ve yarıiletken malzemenin içinde oluşur. Bu deplasyon bölgesinin genişliği W_0 ile temsil edilir. Deplasyon bölgesinin ve Fermi enerji seviyesinin eşitlenmesinden dolayı yarıiletken tarafındaki bant bükülmesi aşağıdaki ifade ile verilir.

$$qV_i = q(\Phi_m - \Phi_{sc}) \quad (2. 15)$$

Yarıiletken malzemede meydana gelen bu bükülme, yarıiletken malzemedan metale elektron geçmesini engelleyen bir potansiyel engele karşılık gelir ve bu potansiyel engeli V_i ile gösterilmiştir. Metaldeki elektronlar ise Φ_b potansiyel engeliyle karşılaşrlar ve bu potansiyelin büyüklüğü Denklem (2. 16) ile verilmiştir (Colinge 2011). Şekil 2. 16'da da bir Schottky diyotun bant diyagramı şematik olarak gösterilmiştir.

$$q\Phi_b = q(\Phi_m - \chi) = qV_i + (E_c - E_F) \quad (2. 16)$$



Şekil 2.16. Bir Schottky diyotun enerji bant diyagramının şematik gösterimi.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde tez kapsamında yapılan çalışmalar ve deneysel veriler anlatılmaktadır. Bu çalışmada In: CdSe ince filmleri elektrodepozisyon tekniğiyle üretilmiştir ve bu filmler üretilirken Se konsantrasyonuna bağlı olarak, filmlerin yapısal, elektriksel, morfolojik ve optik özellikleri karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

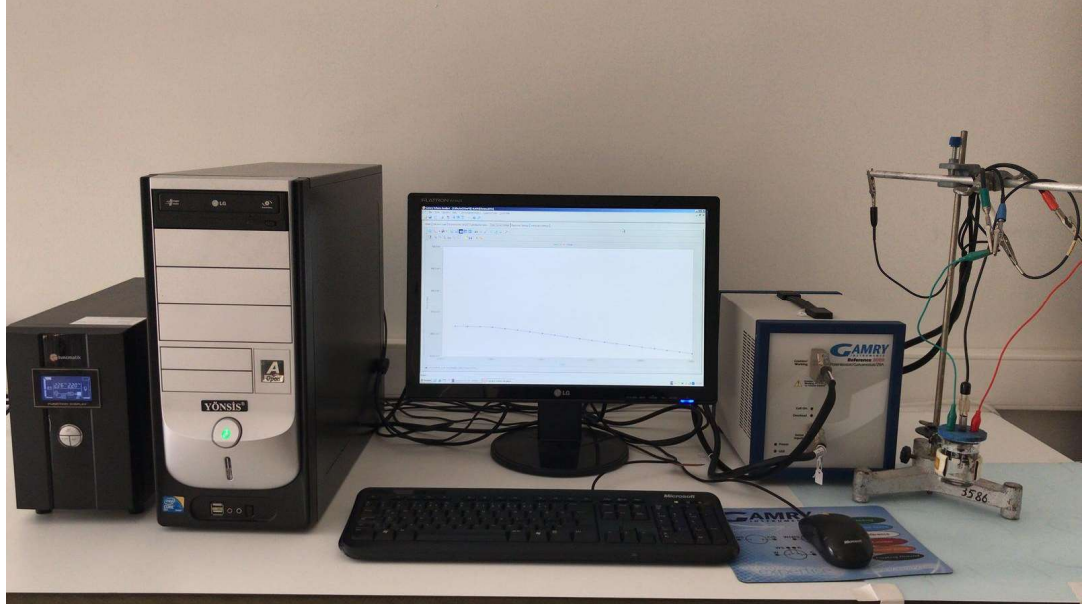
3.1. Yöntem

Bu bölümde, In: CdSe ince filmlerinin üretildiği elektrodepozisyon yönteminden bahsedilecektir. Bu sistemin çalışma prensibi ve elektrotları hakkında bilgiler yer alacaktır.

3.2. Elektrodepozisyon Sistemi

In: CdSe ince filmleri, Gamry Referans3000 Potansiyostat/Galvanostat sistemi kullanılarak üretilmiştir. Kaplama işleminin gerçekleştiği elektrokimyasal yöntemin verileri PHE200 programı tarafından kontrol edilmektedir. Elektrodepozisyon, Şekil 3.1'de gösterildiği bir potansiyostat/galvanostat, kimyasalların bulunduğu hücre, kaplama sırasında verilerin kontrolünün sağlayan yazılım ve bu bilgilerin kaydedildiği bilgisayar sisteminden oluşmaktadır.

Sistemde kullanılan elektrotlar sırasıyla, referans elektrot olarak Ag/AgCl, çalışma elektrotu olarak indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam alttaş ve yardımcı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Sistemde çalışma elektrotu katot, yardımcı elektrot anottur. Üretim esnasında kullanılan referans elektrotun çekilmiş bir resmi Şekil. 3.2'de verilmiştir.

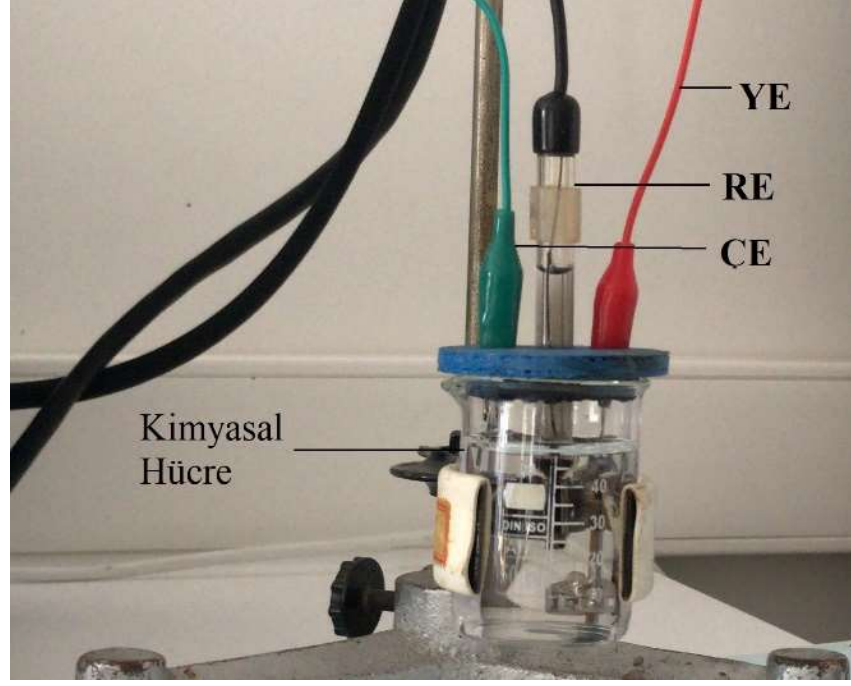


Şekil 3.1. Üretimin gerçekleştiği elektrodepozisyon sisteminin resmi (Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Güneş Gözesi Üretim ve Araştırma Laboratuvarı).



Şekil 3.2. Ag/AgCl referans elektrodu

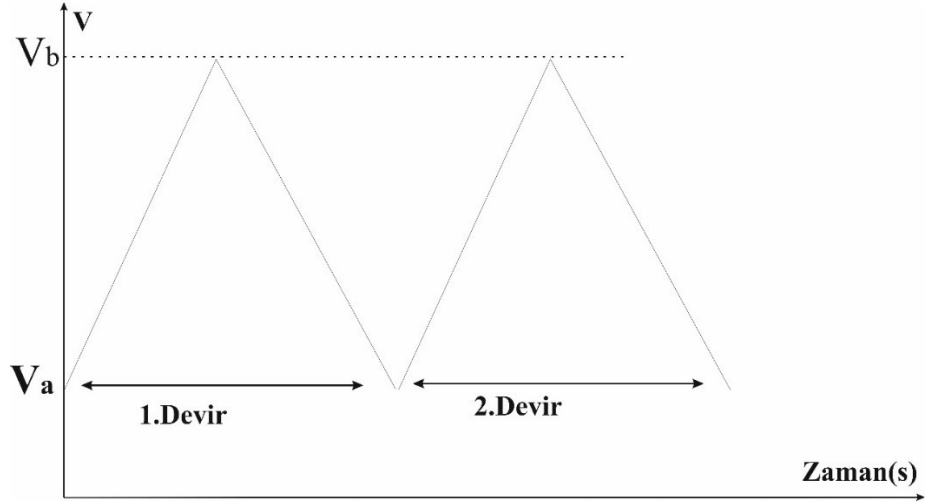
Elektrodepozisyon sisteminin kaplama sırasında elektrotların kimyasal hücre içerisindeki dizilişleri Şekil. 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil. 3.3. Elektrodepozisyon sisteminde elektrotların kimyasal hücre içerisinde çekilmiş bir resmi.

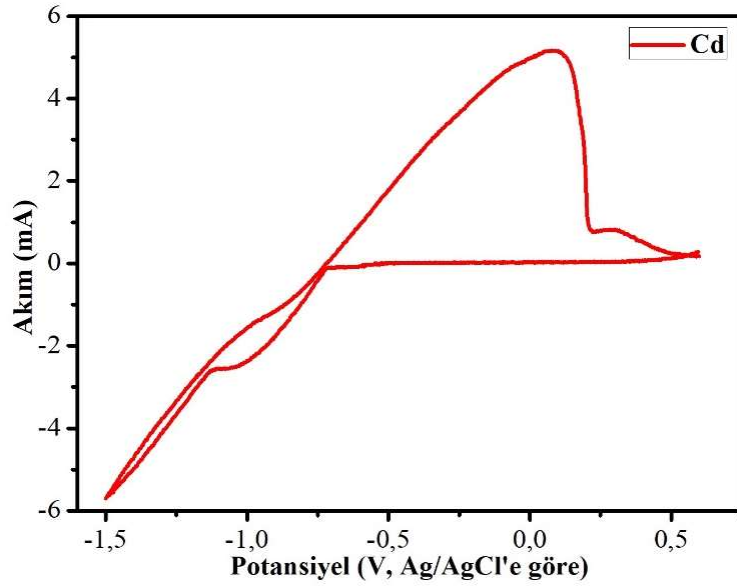
3.3. Dönüşümlü Voltammetri (CV)

Dönüşümlü voltammetri tekniği, elektrot potansiyelinin değişmesi elektrokimyasal hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik bir yöntemdir. Dönüşümlü voltammetri tekniği kullanılırken genellikle üçlü elektrot sistemi kullanılır. Bu yöntemle çalışma elektrotunun potansiyeli değiştirilmesiyle oluşan akımın ölçülmesi sağlanır. Voltametri tekniği, elektrokimyasal reaksiyonlarda oluşan indirgenme-yükseltgenme mekanizmasının araştırılması ve çalışma elektrotu yüzeyinde oluşan elektronların aktarımı gibi birçok durumu incelemek için kullanılan bir tekniktir. Şekil. 3.4'te gösterildiği gibi, bir V_a başlangıç potansiyelinden başlayarak yine bir V_b potansiyeline kadar sabit bir hızda tarama yaparak ve yine aynı şekilde ters yönde V_b potansiyelinden V_a 'ya geri dönmesi sonucu bir devir tamamlanmış olur.



Şekil 3.4. Dönüşümlü voltametri sisteminde kullanılan sinyalin zamana bağlı değişim grafiği şematik gösterimi.

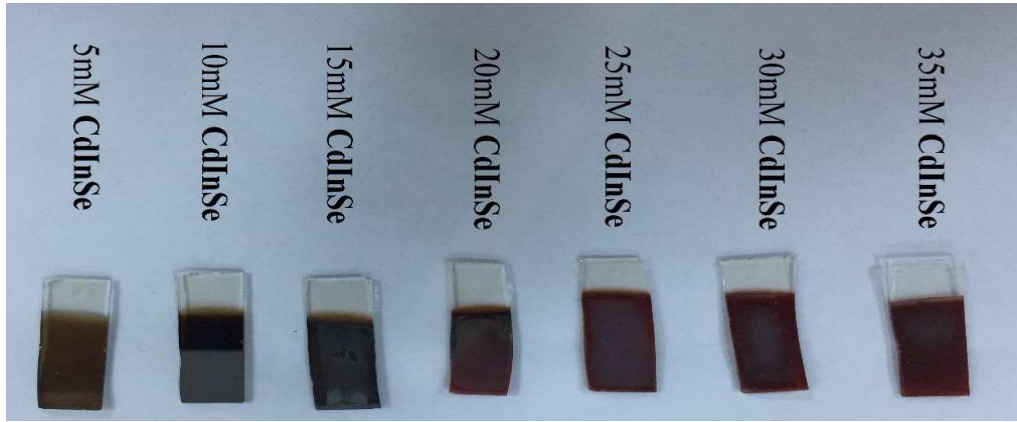
Daha öncede bahsedildiği gibi üretilen ince filmlerin, üretim esnasında kullanılan elektrotların çalışma elektrotu olarak ITO, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve yardımcı elektrot olarak da platin (pt) tel kullanılmıştır. Daha sonra detaylı bir şekilde verileceği üzere örnek amaçlı Cd'a ait bir dönüşümlü voltammogram Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. Cd'a ait dönüşümlü voltammogram grafiği.

3.4. In:CdSe için Çözeltinin Hazırlanması ve Elektrodepozisyonu

Çözeltinin hazırlanması esnasında gerekli olan ITO kaplı cam alttaşlar yaklaşık olarak 1x2 cm civarında uygun şartlar altında çizilerek kesilmişlerdir. Bir sonraki adımda kesilen ITO kaplı cam alttaşlar ultrasonik banyo yöntemiyle sırasıyla 15 dk aseton, 15 dk isopropanol ve 15 dk da ultra saf suyla temizlendikten sonra hızlı bir şekilde kurutulmuştur. Depozisyon çözeltileri, hacmi 50 ml olan ve oda sıcaklığında (25 °C) ultra saf su içerisinde hazırlanmıştır. Kullanılan ultra saf suyun pH'si 6.52 ve direnci yaklaşık olarak 16 MΩ olarak ölçülmüştür. Üretilen her bir In:CdSe ince filmleri için hazırlanan kimyasal çözeltisinin pH'ını ayarlayabilmek için, kimyasal çözelti içerisine hidroklorik asit (HCl) eklenerek istenilen seviye getirilmiştir. Kimyasal çözelti hazırlanırken In:CdSe'de kullanılan kaynaklar sırasıyla CdCl₂, InCl₃ ve H₂SeO₃'dir. Kullanılan her bir elementin kaynağının oranı Çizelge 3. 1'de görüldüğü gibi, sırasıyla her bir film için Se konsantrasyonuna bağlı olarak hazırlanılmıştır. Şekil 3. 6'de 5 mM'dan 35 mM kadar Se konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen filmlerin bir fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 3.6. Elektrodepozisyon yöntemiyle ITO alttaşlar üzerinde kaplanan In:CdSe ince filmlerine ait bir fotoğraf.

Elektrodepozisyon yöntemi diğer yöntemlerden daha avantajlı olmasını sağlayan en önemli etken, kaplanması istenen elementin kontrollü bir şekilde depozite edilebilmesidir. In:CdSe ince filmlerin kaplanması yani iyonik çözeltinin ITO kaplı cam alttaş üzerine biriktirilmesi aşağıdaki kimyasal reaksiyonlarla açıklanabilir:





Çizelge 3.1. Üretilen In: CdSe filmlerine ait çözelti konsantrasyonları.

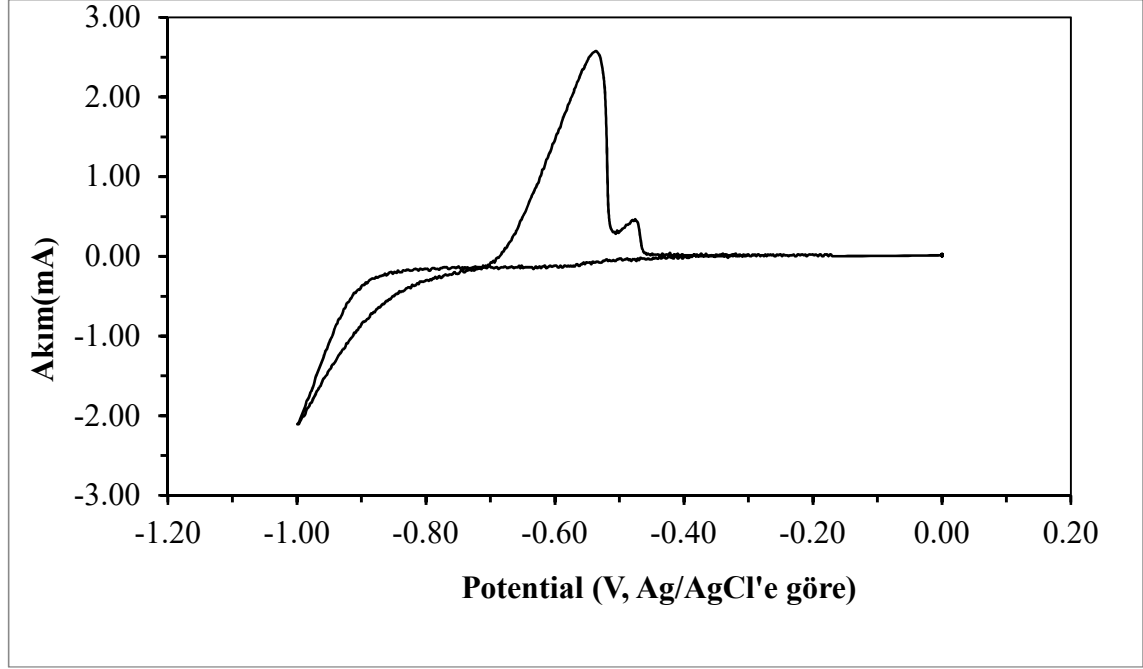
Çözeltinin Adı	LiCl (mM)	Cd (mM)	In (mM)	Se (mM)
Çözelti 1	200	10	10	5
Çözelti 2	200	10	10	10
Çözelti 3	200	10	10	15
Çözelti 4	200	10	10	20
Çözelti 5	200	10	10	25
Çözelti 6	200	10	10	30
Çözelti 7	200	10	10	35

3.5. In: CdSe İnce Filmlerinin Dönüşümlü Voltammetri Çalışmaları

Döngüsel voltametri tekniği yarıiletken ince filmlerin kaplanmasında çok önemli bir yere sahiptir. Döngüsel voltametri çalışması kaplanmak istenen elementin, hangi voltaj değerleri arasında kaplanacağı bilgisini elde etmemizi sağlayan önemli bir çalışma tekniğidir. Tez çalışmasında kullanılan her bir elementin optimum kaplama voltajını belirleye bilmek için -1,5 V ile 2,0 V aralığında bir tarama yapılarak her bir elementin kaplama voltajı tayin edilmiştir. Hazırlanan depozisyon çözeltilerinin 50 ml hacimli her bir çözeltinin pH değeri HCl'nin uygun miktarda eklenmesi ile yaklaşık olarak 1,55 değerine getirilmiştir.

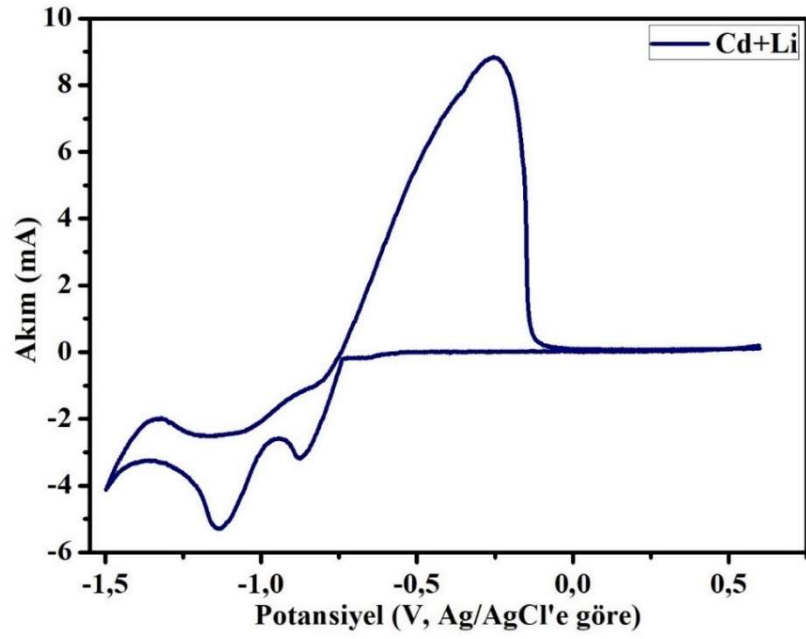
Her bir elementin ayrı ayrı dönüşümlü voltametrileri alınmıştır ve her bir elementin kaplama voltaj aralıkları tespit edilmiştir. In: CdSe ince filmlerin üçlü kaplanması -0,95 V'luk sabit potansiyel altında ve 300 saniye süreyle gerçekleştirilmiştir. Kaplamanın gerçekleştiği sistemimizin katodik olduğu, çalışma elektrotu eksi (-) yardımcı elektrotun ise artı (+) polarlanması sebebiyle kaplamalar eksi voltajda gerçekleşmiştir. İlk olarak çözeltide Li elementinin uygun miktarda HCl eklenmesi ile elde edilen CV ve her bir

elementin Li elementiyle olan CV çalışmaları, her birinin ayrı arı CV çalışmaları ve en son olarak üçlü bileşiğin bir arada olan CV grafiği verilmiştir.

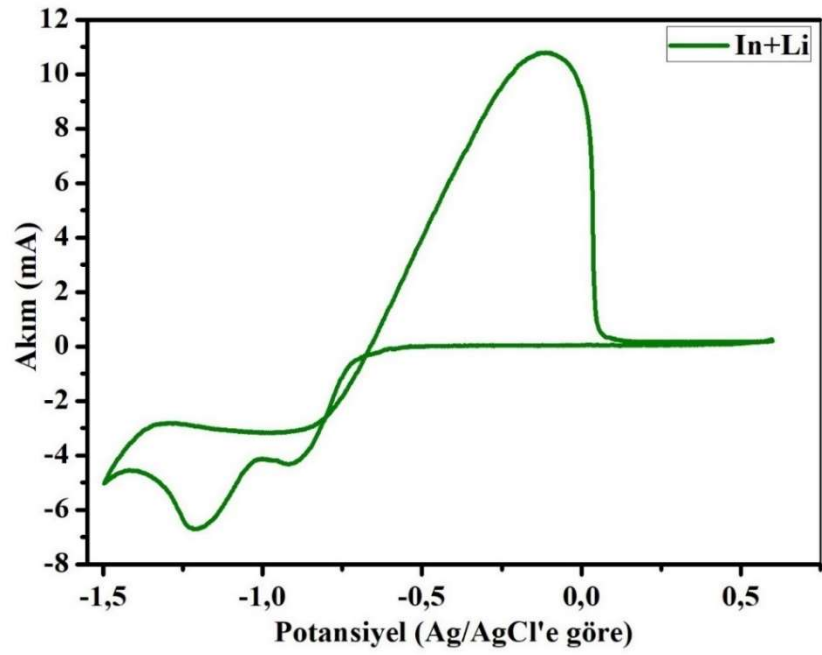


Şekil 3.7. Li elementinin döngüsel voltammogramı.

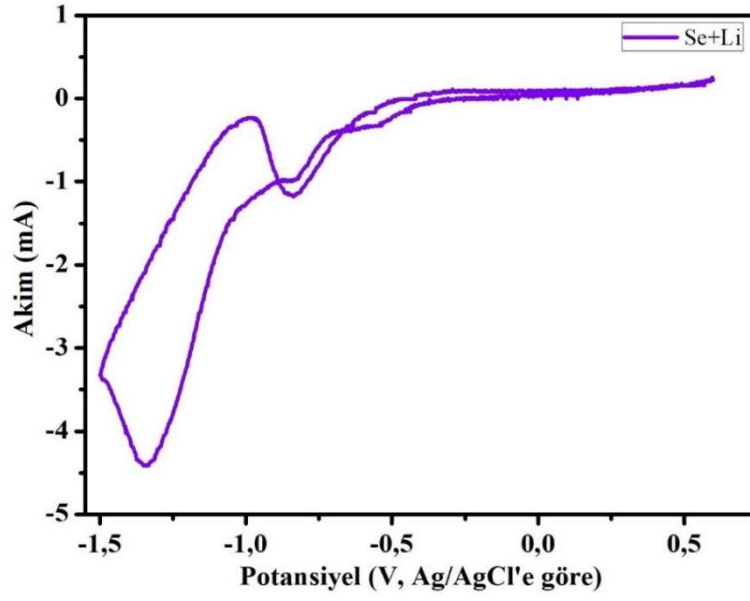
Li elementi son derece negatif indirgenme potansiyeline sahiptir ve yardımcı elektroda göre -3,04 V'tur. In:CdSe yarıiletken ince filmler sabit voltaj altında kaplanıldığı ve bu voltajın -0,95 V olup 300 saniye boyunca uygulanmıştır. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi lityum elementinin -3.04 V'luk kaplama voltajı nedeniyle, taranan voltaj aralığında herhangi bir pik vermemiştir. Şekil 3.8'e bakıldığında Cd'nin -0,75 V'tan itibaren bir akım artışı olduğu gözlemlenmiştir. Kadmiyum elementinin Şekil 3.8'de -0,75 V civarında kaplandığı görülmektedir. Şekil 3.9'a bakıldığında indiyum elementinin -0,80 V civarında kaplanmaya başladığı gözlemlenmiştir. Akım artışının -0,77 V civarında olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.10'a bakıldığında Se-Li elementlerine ait döngüsel voltamtrileri incelenmiş ve selenyum elementinin kaplama voltajı -0,5 V'tan itibaren olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.8. Cd+Li çözeltisine ait döngüsel voltametri grafiği.

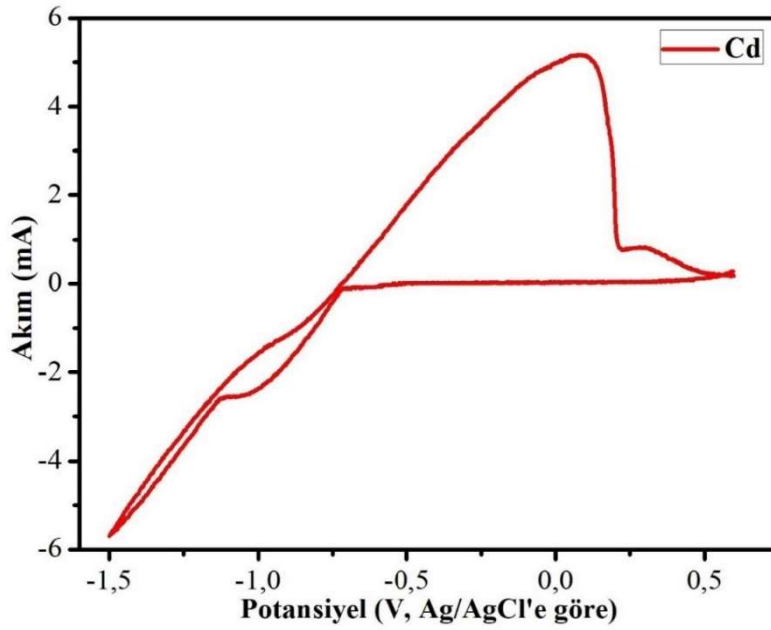


Şekil 3.9. In+Li çözeltisine ait döngüsel voltametri grafiği.



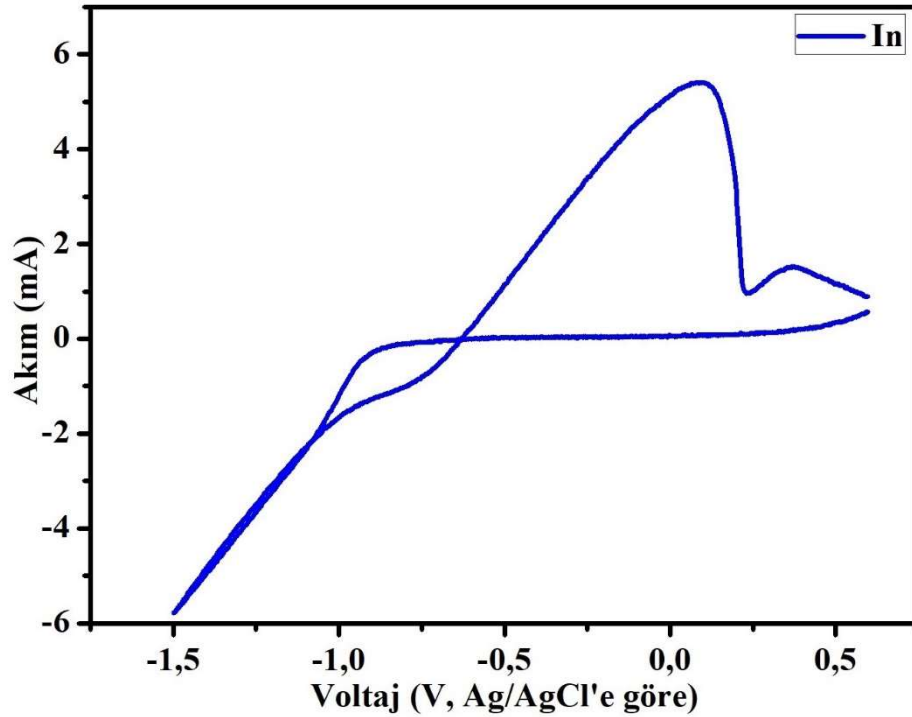
Şekil 3.10. Se+Li çözeltisine ait döngüsel voltammetri grafiği.

Şekil 3.11’de da görüldüğü gibi sadece kadmiyum elementine ait döngüsel voltamogramı verilmiştir. Kadmiyum elementinin daha önceki lityum elementiyle birlikte döngüsel voltametrisi verilmişti. Görüldüğü gibi Cd elementi -0,75 V’tan itibaren kaplanmaya başladığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.11).

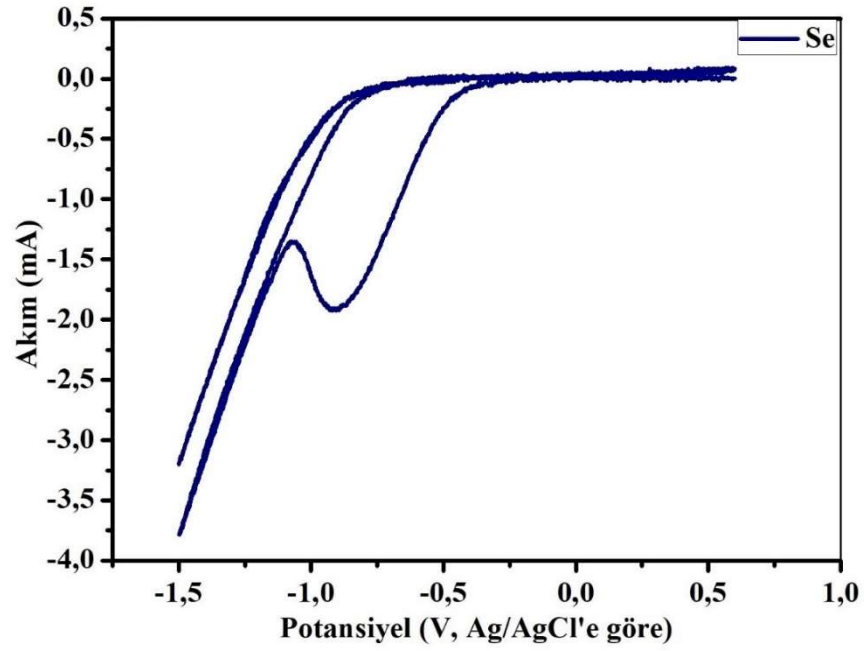


Şekil 3.11. Cd elementine ait çözeltinin döngüsel voltammogramı.

Şekil 3.12’de verildiği gibi indiyum elementinin -0,70 V’tan itibaren kaplanmaya başlandığı gözlemlenmiştir. Maksimum akım artışının ise yaklaşık -2 mA civarında olduğu görülmektedir. Maksimum akım artışının olduğu noktalarda kaplamanın olması tercih edilmez, sebebi ise kaplanan elementlerin yüzeye homojen değil, belli yüzey alanlarında yığınlar halinde olmasından kaynaklanmaktadır. Hızlı kaplamanın meydana geldiği böyle bir durumda homojen olmayan film üretimi ile sonuçlanabilir, bu nedenle kaplamada voltaj değeri önemlidir. Son olarak ta Şekil 3.13’te selenyum elementinin kaplanma voltajı incelendi. Görüldüğü gibi akım artışının yaklaşık -0,5 V civarında olduğu ve kaplanmaya başlandığı gözlemlenmiştir.

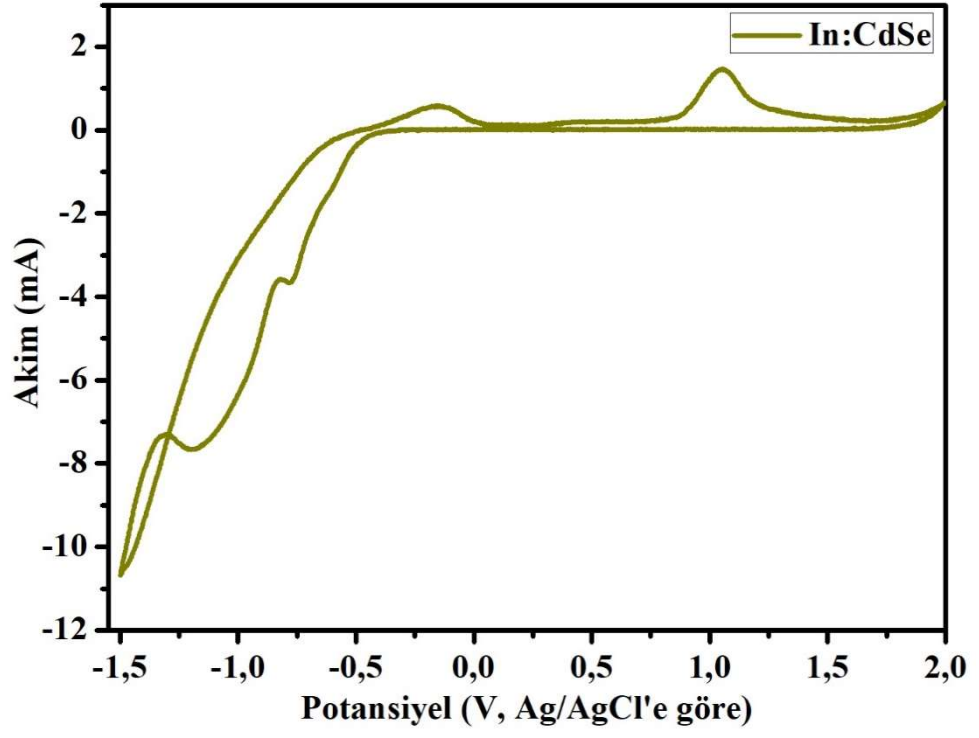


Şekil 3.12. In elementine ait çözeltinin döngüsel voltamogram grafiği.



Şekil 3.13. Se elementine ait çözeltinin döngüsel voltammogram grafiği.

Tekli ve lityum elementiyle olan CV çalışmaları tamamlandıktan sonra üçlü bileşik olan In:CdSe çözeltisi hazırlanarak döngüsel voltammogramı alınmıştır. Üçlü bileşik hazırlanan çözelti 200 mM LiCl, 10 mM CdCl₂, 10 mM InCl₃ ve selenyum konsantrasyonuna bağlı olarak 5 mM başlayarak H₂SeO₃ konsantrasyonun 35 mM olan yedi farklı çözelti hazırlanmıştır. Şekil 3.14'te Se konsantrasyonun 35 mM olan bileşiğe ait çözeltinin dönüşümlü voltammogramı verilmiştir. Döngüsel voltammogram sabit voltajda -0,95 V'ta gerçekleştirilmiştir. In:CdSe üçlü elektrolit çözeltisinde (Şekil 3.14) katodik bölgede iki pik gözlenmektedir. Bu pikler, karşıt elektrot üzerindeki oksijen gaz salınımına atfedilebilir. Katodik bölge yaklaşık -1,19 V'ta gözlenen pikin hidrojen gaz salınımına atfedilebilir. Üçlü sistemde katodik akım, her bir elektrolitin akım artışından daha fazladır.



Şekil 3.14. In:CdSe çözeltisine ait döngüsel voltomogram.

4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

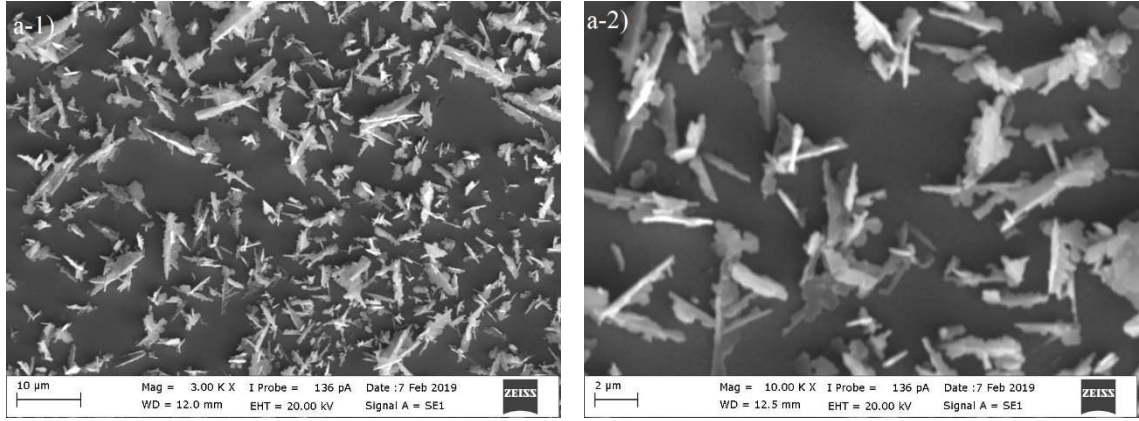
4.1. Karakterizasyon Ölçümleri

ITO kaplı cam alttaşlar üzerine biriktirilen In: CdSe yarıiletken ince filmlerinin yüzey morfolojileri, Carl Zeiss EVO 40 elektron mikroskobu (SEM) ile taranarak incelendi (Carl Zeiss NTS Limited Company, Cambridge, UK). Filmlerin atomik yüzdeleri, enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) sistemi (20 keV’de çalışan Bruker AXS Mikroanaliz XFlash 4010 detektörü) ile belirlendi. Malzemelerin kristal yapısını tespit etmek için CuK_{α} radyasyonu ($\lambda_{K_{\alpha}} = 1,54060 \text{ \AA}$) olan Bruker X-ışını difraksiyonu kullanılmıştır (D8 advance model). 2θ değeri ise 20° ’den 80° ’e kadar değiştirildi. Optik absorpsiyon spektrumları, bir ultraviyole (UV), görünür (VIS)-yakın kızılötesi (NIR) spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir (Shimadzu UV-2600, Japan). Filmlerin kalınlıkları optik profilometre ile ölçülmüştür (Zeta-20, Zeta Instruments, United States). Her bir filmin kalınlığını belirlemek için, filmlerin yüzeyleri on kez taranıp verilerin ortalaması alınmıştır. Filmlerin elektriksel parametreleri, oda sıcaklığında 0,556 T manyetik alan şiddeti altında Hall-etkisi ölçümleri ile belirlenmiştir (HMS-3000 Manual Ver 3.5.1).

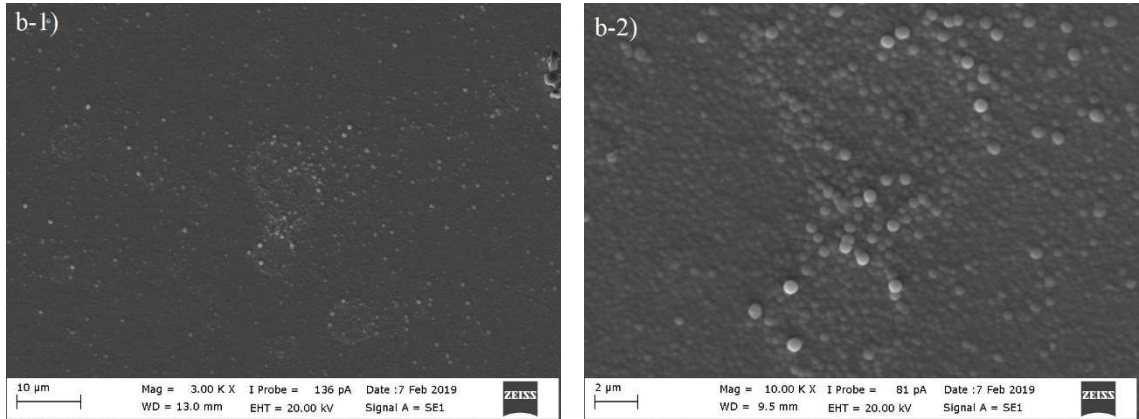
4.2. Yapısal Özellikler

In: CdSe ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4’te verilmiştir. Selenyum konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen, 5 mM’den 35 mM kadar yedi ayrı film üretilmiş olup her bir filmin SEM görüntüsü 3000 ve 10000 büyütmede ayrı ayrı elde edilmiştir. İlk olarak Se konsantrasyonun 5 mM olduğu In: CdSe ince filmine ait SEM görüntüsü Şekil 4.1.a’da verilmiştir. Şekil 4.1.a’da görüldüğü gibi kaplanmanın yaprak ve yatay çubuklar şeklinde olduğu ve alt tabakanın da pürüzsüz ve homojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4. 2.b’de SEM görüntüsünde görüldüğü gibi, selenyum konsantrasyonu 10 mM çıkarıldığında filmin yüzeyinde küresel bir yapılaşma oluşmaya başlamıştır. Şekil 4.3.c’de selenyum konsantrasyonunun artmasıyla yüzeyde daha düzgün bir küresel yapılaşmanın olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.4.d’de kaplamanın küresel yapılar şeklinde daha net ve belirgin bir yapıya geçtiği görülmüştür. Şekil 4.5.e’de oluşan kaplamanın bir önceki selenyum konsantrasyonuna kıyasla küresel yapının korunduğu gözlemlenmiştir. Selenyum konsantrasyonunun 25 mM değerinden sonra küresel yapıdan,

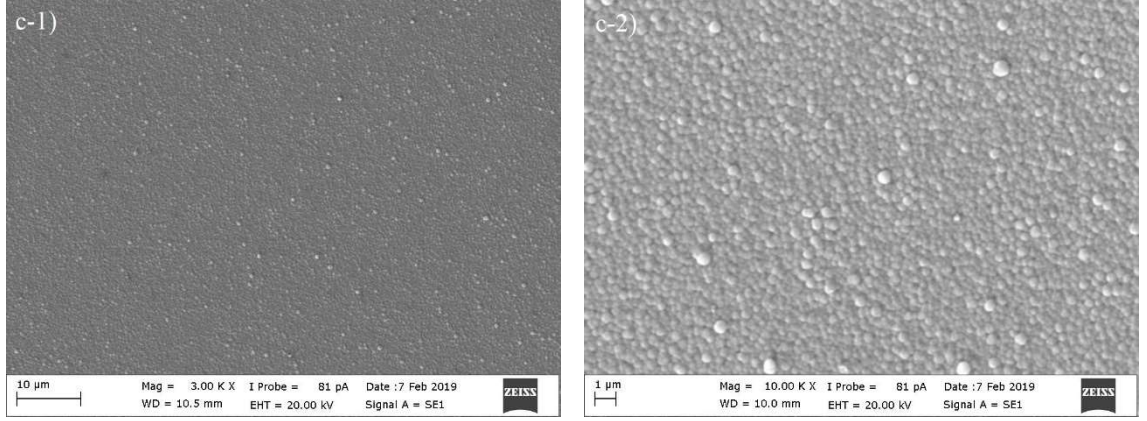
Şekil 4.6.f’de kaplamanın tabaka şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Son olarak selenyum konsantrasyonunun 35 mM olduğu Şekil 4.7.g’de oluşan tabaka şeklindeki kaplama üzerinde de yığılmaların olduğu gözlemlenmiştir.



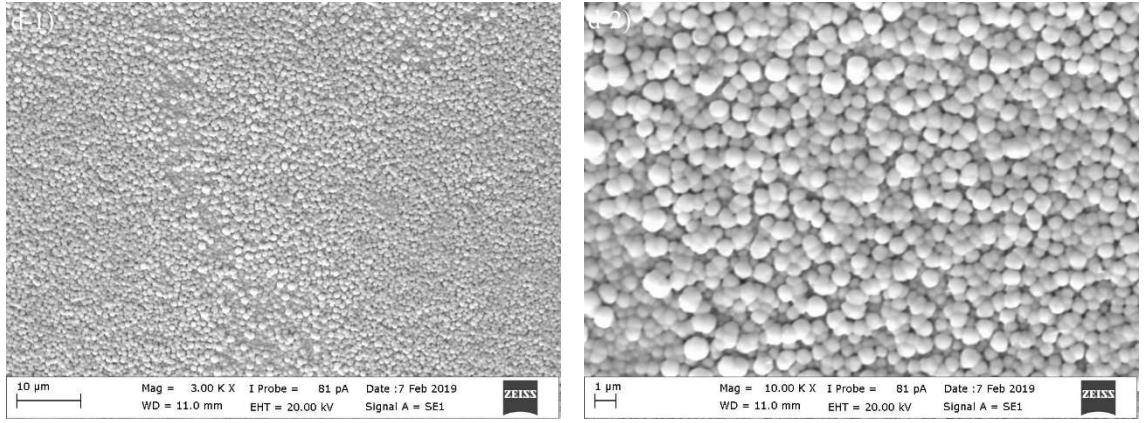
Şekil 4. 1. Se konsantrasyonunun 5 mM olduğu ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (a-1) ve 10000 (a-2) büyütmedeki SEM görüntüleri (a).



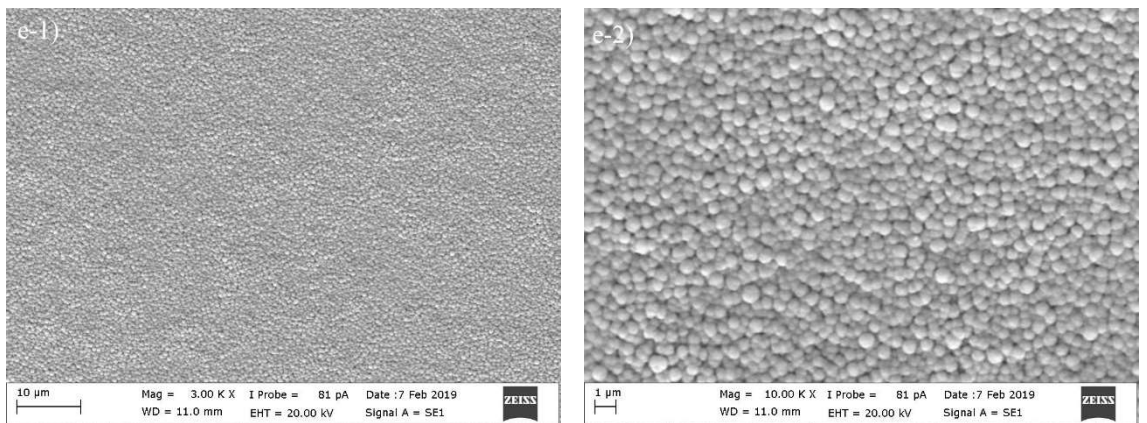
Şekil 4. 2. Se konsantrasyonunun 10 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (b-1) ve 10000 (b-2) büyütmedeki SEM görüntüleri (b).



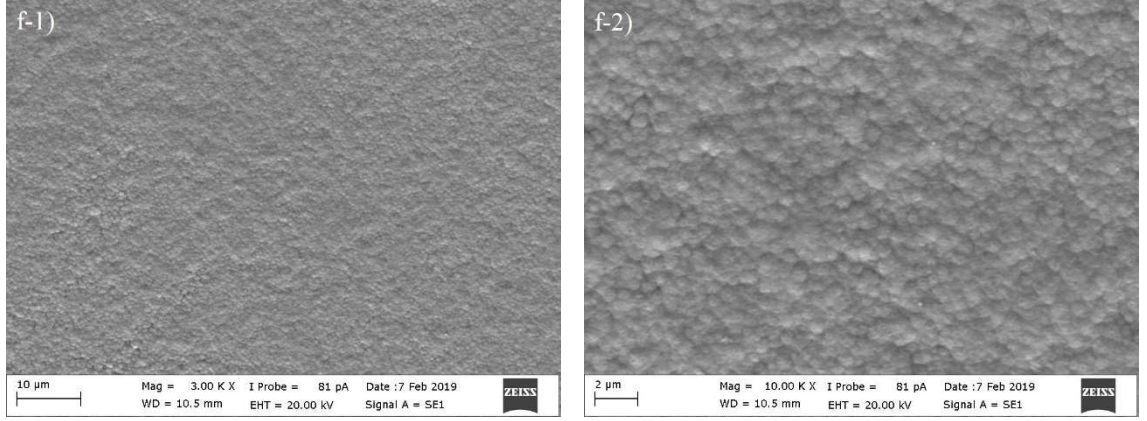
Şekil 4. 3. Se konsantrasyonunun 15 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (c-1) ve 10000 (c-2) büyütmede SEM görüntüleri (c).



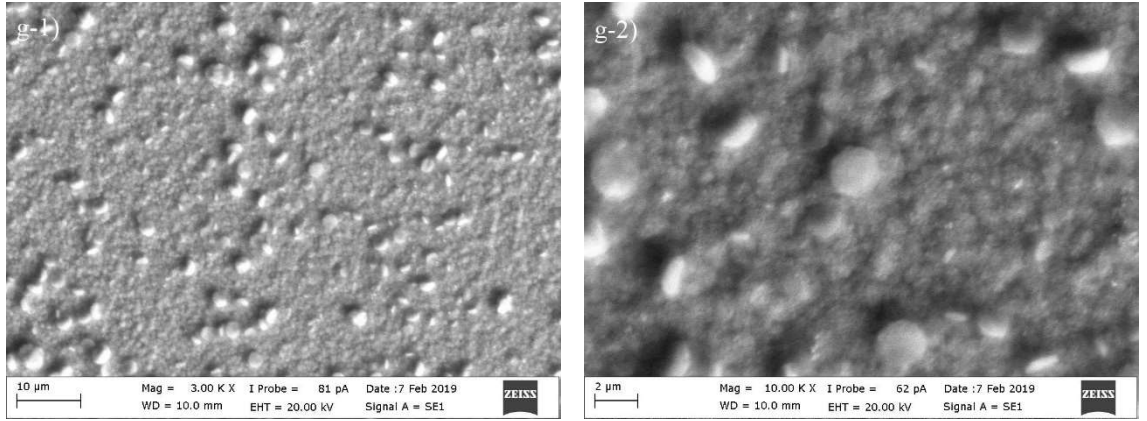
Şekil 4. 4. Se konsantrasyonunun 20 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (d-1) ve 10000 (d-2) büyütmede SEM görüntüleri (d).



Şekil 4. 5. Se konsantrasyonunun 25 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (e-1) ve 10000 (e-2) büyütmede SEM görüntüleri (e).

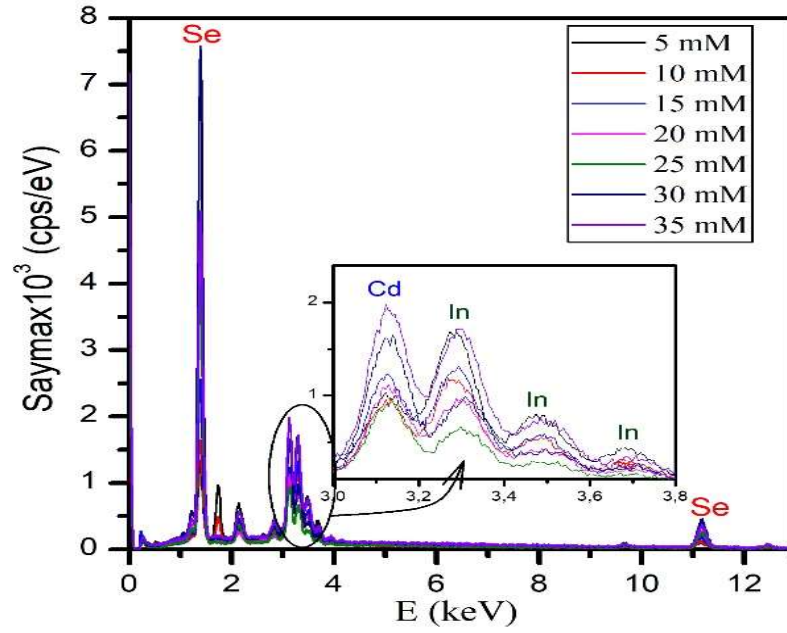


Şekil 4. 6. Se konsantrasyonunun 30 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (f-1) ve 10000 (f-2) büyütmede SEM görüntüleri (f).



Şekil 4. 7. Se konsantrasyonunun 35 mM olan ITO kaplı cam alttaş üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmin sırasıyla 3000 (g-1) ve 10000 (g-2) büyütmede SEM görüntüleri (g).

Şekil 4.8'de üretilen In:CdSe filmlerinin EDX spektrumları verilmiştir. Çizelge 4. 1'de çözeltide kullanılan bileşiklerin konsantrasyonları ve bunlara karşılık In:CdSe ince filmlerinde ölçülen yüzdeleri verilmiştir. Çizelge 4.1'e bakıldığında Se arttıkça, buna karşılık In azalmıştır. Selenyum konsantrasyonunun 35 mM olduğu yarıiletken ince filmde indiyum artmış, selenyum buna karşılık azalmıştır. Bu durumun birden çok sebebi olabilir. İlk olarak çözelti doyum noktasına ulaşmıştır ve çözeltideki difüzyon hareketi azalmıştır, moleküler arasındaki etkileşimden kaynaklı veya kaplama esnasında elektrotlar arasındaki mesafeden kaynaklı olabilir.



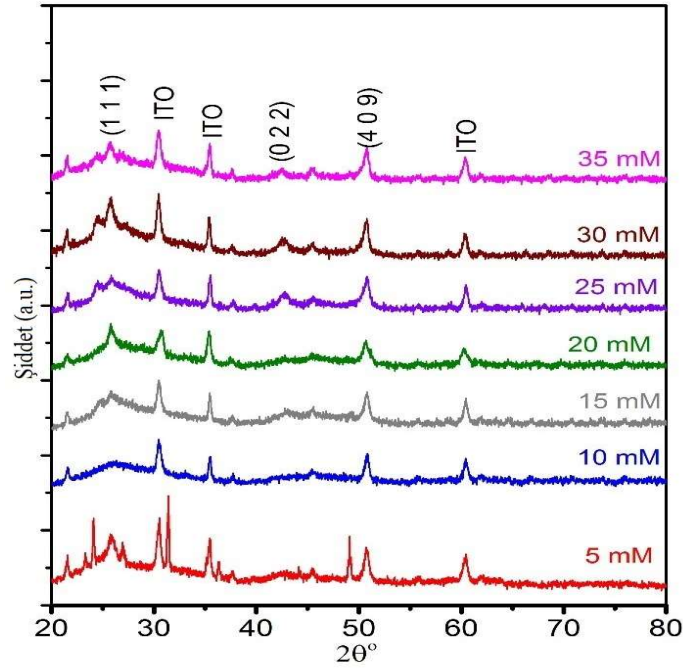
Şekil 4.8. Üretilen In:CdSe ince filmlerine ait EDX spektrumları.

Çizelge 4.1. Depozisyon çözeltisinde kullanılan Cd, In ve Se kaynaklarının listesi ve ilgili filmler için EDX analizinden elde edilen elemental yüzdeler.

Kaplanan Filmler → Konsantrasyonda kullanılan elementler ↓	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4	Film 5	Film 6	Film 7
CdCl ₂ Konsantrasyonu (mM)	10	10	10	10	10	10	10
InCl ₃ Konsantrasyonu (mM)	10	10	10	10	10	10	10
H ₂ SeO ₃ Konsantrasyonu (mM)	5	10	15	20	25	30	35
Elementlerin kaplama oranları ↓							
Cd %	29,13	32,32	29,86	25,27	24,32	27,07	28,79
In %	38,09	27,53	20,92	13,07	7,95	3,70	14,95
Se %	32,78	40,15	49,22	61,66	67,73	69,23	56,26

ITO alttaş üzerine biriktirilen öncü In:CdSe ince filmlerin XRD değişimleri Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Tüm filmlerin XRD pikleri “PDF00-56-1124” kart numaralı veri tabanıyla karşılaştırıldı ve $CdIn_2Se_4$ fazının tetragonal bir kristal yapıya sahip olduğu görüldü. 20

açısına bağlı olarak “ $2\theta=25,86$ ve $43,25$ ”de gözlenen $CdIn_2Se_4$ pikleri (111) ve (022) düzlemlerine karşılık gelmektedir ($a=b=5,82$ Å, $c=5,83$ Å). “PDF01-074-6574” kart nolu veri tabanına göre $2\theta=57,72$ 'de gözlenen pikin In_2Se_3 fazının, altıgen fazına bağlı (409) düzlemiyle ilişkilidir ($a=b=16,00$ Å, $c=19,24$ Å). $2\theta=30,52, 35,44$ ve $60,42$ 'de gözlenen piklerin ise cam üzerine kaplanmış ITO alttaşa aittir.



Şekil 4. 9. ITO alttaşlar üzerine büyütülmüş In:CdSe ince filmlerin XRD grafikleri.

4.3. Optik ve Elektriksel Özellikler

Çizelge 4.2’de gösterildiği gibi üretilen In:CdSe ince filmlerinin fiziksel parametreleri verilmiştir. In:CdSe filmlerinin kalınlığı 247 nm ile 374 nm aralığında değişmektedir. Filmlerin kalınlıklarının artmasının sebebi çözeltideki selenyum konsantrasyonunun 5 mM adımlar halinde artırılmasıyla açıklanabilir. Şekil 4.10’da dalga boyu aralığı 200 ile 1400 nm aralığında olan filmlerin maksimum absorbanza sahip olduğu görülmektedir. In:CdSe ince filmlerini yasak enerji bant aralıkları, izinli doğrudan geçişler için Tauc denklemi $[\alpha hv = A(hv - E_g)^n]$, (n burada izin verilen doğrudan geçişler için $\frac{1}{2}$ ’dir) ve absorbanz verisi kullanılarak hesaplanmıştır (Denklem 2.8’de açıklanmıştır). Üretilen bu yarıiletken

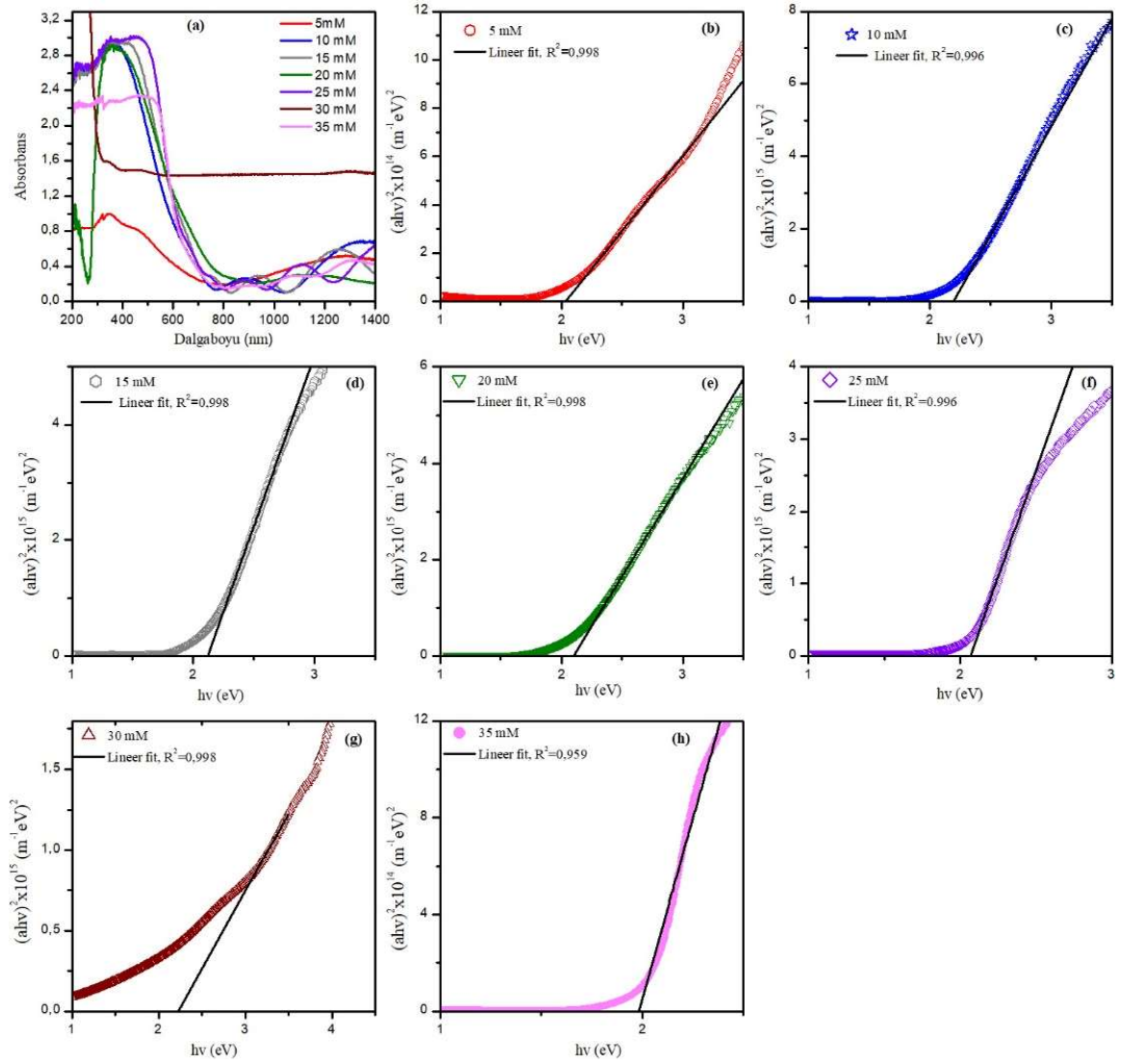
ince filmlerin yasak bant enerji aralığı 1,98 ile 2,23 eV aralığında hesaplanmıştır. Şekil 4.10'da üretilen her bir filmin E_g değerini veren grafikler verilmiştir.

Çizelge 4.2. Üretilen In: CdSe yarıiletken ince filmlerinin optik ve elektriksel parametreleri

Kaplanan Filmler → Fiziksel Parametreler ↓	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4	Film 5	Film 6	Film 7
Film Kalınlığı (nm)	247	271	296	319	340	362	374
Enerji Bant Aralığı, E_g (eV)	2,03	2,19	2,12	2,09	2,07	2,23	1,98
Donör Yoğunluğu, $\times 10^{17}$ (1/cm ³)	-40,9	-16,7	-10,6	-4,2	-2,9	-1,3	-2,8
Mobilite, $\times 10^2$ (cm ² /Vs)	1,12	2,57	2,64	6,47	7,04	11,60	6,20
Öz Direnç, $\times 10^{-2}$ (Ω cm)	1,37	1,46	2,22	2,31	3,06	4,14	3,60
İletkenlik, (1/ Ω cm)	73,2	68,70	44,91	43,32	32,65	24,10	27,76

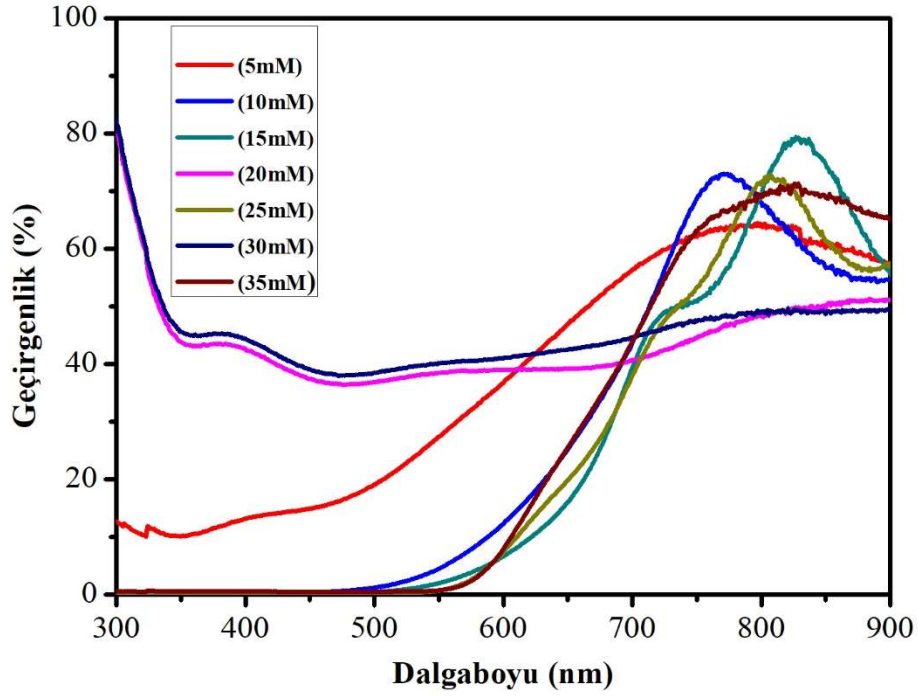
Taşıyıcı yoğunluğu, mobilite, direnç, elektriksel iletkenlik ve yük taşıyıcı tipi Hall-etkisi ölçümlerinden elde edilmiştir. Hall-etkisi dört nokta tekniği ile yapıldı ve deneyler her bir film için on kez tekrarlanarak bu verilerin ortalamaları alındı. Her bir parametrenin ortalama değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Selenyum konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen filmlerin donör yoğunluğu $-4,09 \times 10^{18}$ ile $-1,3 \times 10^{17}$ aralığında değişmektedir. Donör yoğununun negatif işareti, depozite edilmiş bütün In: CdSe ince filmlerinin n-tipi yarıiletken olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.2). Görüldüğü gibi taşıyıcı yoğunluğu azaldıkça, beklenildiği gibi iletkenlik azalmakta ve direnç ise artmaktadır. Selenyumun artışına bağlı olarak mobilitede belirli bir artışın olduğu tespit edilmiştir. Chavan ve ark.(2016). çözeltili büyütme tekniğini kullanarak büyüttükleri In: CdSe filmleri için taşıyıcı konsantrasyonun yaklaşık olarak 10^{16} cm⁻³ olarak kaydetmişlerdir. Chavan ve

ark.(2016) tarafından yapılan araştırmada, bu tez kapsamında yapılan çalışmalardan oldukça düşük elektriksel iletkenlik ve mobilite değerleri elde etmişlerdir. Basheer ve ark.(2011) elektron demeti buharlaştırma tekniğini kullanarak biriktirdikleri In: CdSe filmlerinin fiziksel özelliklerini incelemişler ve dirençliliğin, yaklaşık olarak $6,3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ ile $7,6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ arasında olduğunu kaydetmişlerdir. Basheer ve ark.(2011) yaptıkları çalışmada göstermiş oldukları taşıyıcı yoğunluğu, bu tez kapsamında elde edilen sonuçlardan daha düşüktür.



şekil 4. 10. ITO kaplı cam alttaşlar üzerinde büyütülmüş In: CdSe ince filmlerine ait soğurma spektrumları ve bu spektrumlara bağlı filmlerin yasak enerji bant aralıklarının Tauc denklemi kullanılarak hesaplanması.

Şekil 4. 11’na bakıldığında ITO kaplı cam alttaşlar üzerine biriktirilen In: CdSe ince filmlerinin geçirgenliğin dalga boyuna bağlı değişimleri verilmiştir. Selenyumun konsantrasyonuna bağlı olarak UV-VIS bölgesinde soğurmanın 20 ve 30 mM değerindeki filmlerin %80’in üzerinde geçirgenlik gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4. 11. ITO kaplı cam alttaşlar üzerine büyütülmüş In: CdSe ince filmlerine ait geçirgenlik değişimleri.

5. SONUÇ

Elektrodepozisyon yöntemiyle In:CdSe ince filmleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen In:CdSe ince filmleri için detaylı bir karakterizasyon çalışması yapılmıştır.

In:CdSe ince filmleri beş dakika boyunca -0,95 V'luk bir sabit potansiyel altında ITO kaplı cam alttaşlar üzerine elektro-depozite edilmiştir. Cd ve In kaynakları ($CdCl_2$ ve $InCl_3$) 10 mM'lık sabit değerinde tutulurken, Se kaynağı (H_2SeO_3) konsantrasyonu 5 mM'lık basamaklar halinde 5 mM'dan 35 mM'a kadar artırılarak yedi ayrı film üretilmiştir. Üretilen In:CdSe filmlerde selenyum konsantrasyonunun, film kalınlığı, yüzey morfolojisi, film bileşenleri, kristal yapıları, donör yoğunluğu ve optik yasak enerji bant aralığı gibi fiziksel parametreler üzerine etkisi araştırılmıştır.

Film kalınlıkları selenyum konsantrasyonuna bağlı olarak 247 nm'den 374 nm kalınlığına çıkmıştır. Selenyum konsantrasyonu, In:CdSe ince filmlerinde yüzey morfolojisinde ve kimyasal kompozisyonunda önemli bir değişikliğe neden olmuştur. Tüm kaplamalar benzer XRD sonuçlarına sahiptir ve tüm filmler $CdIn_2Se_4$ ve In_2Se_3 kristal fazlarını içermektedir.

In:CdSe ince filmlerinin optik ölçümleri, absorbansın dalga boyuna karşılık grafikleri elde edilmiştir ve her bir filmin yasak enerji bant aralıkları Tauc denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Filmlerin yasak enerji bant aralıkları 1,98 ile 2,23 eV aralında bulunmuştur.

Elektro-depozite edilmiş filmlerin, donör yoğunluğu $-4,09 \times 10^{18}$ ile $-1,3 \times 10^{17}$ $1/cm^3$ arasında değişmektedir. Mobilite değerleri $1,12 \times 10^2$ ile $11,60 \times 10^2$ cm^2/Vs arasında, direnç değerleri $1,37 \times 10^{-2}$ ile $4,14 \times 10^{-2}$ Ωcm ve iletkenlik değerleri 73,2 ile 24,10 $1/\Omega cm$ arasında değişmektedir.

Elektrodepozite edilmiş In:CdSe ince filmlerinin elektrik parametrelerinde gözlenen değişimin özellikle Se içeriğinin farklılığına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. In:CdSe ince filmlerinin iletkenliği, filmlerdeki Se'un atomik yüzdesi artıkça veya In'un atomik yüzdeleri azaldıkça, iletkenlik $73,2 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ 'den $24,10 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ değerine düşmüştür. Direnç değerleri In:CdSe ince filmlerinde Se'um konsantrasyonunun artırılmasına bağlı olarak $1,37 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 'den $4,14 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ değerine yükselmiştir.

KAYNAKLAR

- Adpakpang, K., Sarakonsri, T., Isoda, S., Shinoda, Y., Thanachayanont, C. 2010.** Synthesis of CdIn₂Se₄ compound used as thermoelectric materials via the solution method. *Journal of Alloys and Compounds.*, 500: 259-263.
- Anuradha, B., Bhalerao, B.G., Wagh, R.N., Bulakhe, P.R., Deshmukh, J.S., Chandrakant, D.L. 2017.** (Photo)electrochemical analysis of electrosynthesized fibrous cadmium indium selenide (CdIn₂Se₄) thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 336: 69–76.
- Chavan, G.T., Kamble, S.S., Maldar, N.N., Deshmukh, L.P., 2016.** Invoking stoichiometric protocols for chemical synthesis of CdSe thin films. *Journal of Alloys and Compounds.* 680: 139-145.
- Colinge, J.P., Colinge, C.A. 2011.** Enerji bant teorisi: Yarıiletken devre elemanları fiziği, Editörler: Tüzemen, S., Tekmen, S., Nobel, İstanbul, s. 1-49.
- Colinge, J.P., Colinge, C.A. 2011.** Metal-Yarıiletken Kontaklar: Yarıiletken devre elemanları fiziği, Editörler: Tüzemen, S., Tekmen, S., Nobel, İstanbul, s. 139-151.
- Earle, M.D. 1951.** Electrons and holes in semiconductors. *Journal of the Franklin Institute* 252(1): 95. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016003251911027>.
- Earle, M.D. 1951.** Electrons and holes in semiconductors. *Journal of the Franklin Institute* 252(1): 95. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016003251911027>.
- Girija, K., Thirumalaiajan, S., Mohan, M. 2009.** Deposition and characterization of cadmium indium selenide thin films by chemical bath technique. *Optoelectronics and advanced materials – rapid communications.*, 3: 60-62.
- Girija, K., Thirumalaiajan, S., Mohan, M. 2009.** Deposition and characterization of cadmium indium selenide thin films by chemical bath technique. *Optoelectronics and advanced materials – rapid communications.*, 3: 60-62.
- Ilhan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M. 2005.** CdZnS ve ZnO yarıiletken filmlerinin yasak enerji aralıkları. *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi.* 9 (1): 48-56.
- Kumbasar, A, 2010,** Da Çevirici Temelli Fotovoltaik Elektrik Üretim Sistemlerinin İncelenmesi ve Simülasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, FBE Elektrik Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Küpeli, A. Ö, 2005,** Güneş Pilleri ve Verimleri, *Yüksek Lisans Tezi*, OÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Mahalingam, T., Thanikaikarasan, S., Chandramohan, R., Chung, K., Chu, J.P., Velumani, S., Rhee, J. 2010.** Electrosynthesis and studies on Cadmium-Indium-Selenide thin films. *Materials Science and Engineering B.*, 174: 236–241.
- Nikale, V.M. , Gaikwad, N.S., Rajpure, K.Y., Bhosale C.H. 2002.** Structural and optical properties of spray-deposited CdIn₂Se₄ thin films. *Materials Chemistry and Physics.*, 78: 363–366.
- Nikale, V.M., Suryavanshi, U.B., Bhosale, C.H. 2006.** Effect of substrate temperature on spray deposited CdIn₂Se₄ thin films. *Materials Science and Engineering B.*, 134: 94-98.
- Syed Ahamed Basheer, M.G., Rijani, K.S., Vidhya, V.S., Swanminathan, V., Thayumanavan, A., Murali, K.R., Jayachandran, M. 2011.** Structural, optical, electrical and luminescence properties of electron beam evaporated CdSe:In films. *Cryst. Res. Technol.*, 46(3) 261-266.

- Sönmezöglü, S., Koç, M. ve Akin, S. 2012.** İnce Film Üretim Teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389–401.
- Sze S.M. 2002.** Semiconductor Devices: Physics and Technology 2nd ed., John Willey and Sons inc., New Jersey, USA, 28-30 pp.
- Taktakoğlu, R., Kavak, H. 2016.** Elektrokimyasal Yöntemle ZnO İnce Film Üretimi ve Karakterizasyonu. *Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*.34-3: 1-12.
- Vanita, S.R., Chandrakant, D.L., Vilas, V.K. 2017.** Photoelectrochemical studies on electrodeposited indium doped CdSe thin films using aqueous bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*., 788: 137-143.
- Yıldırım, H, 2017,** $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Tabanlı Fotovoltaik İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Bursa.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gürkan DEĞDAŞ
Doğum Yeri ve Tarihi : Çat/ 01.09.1988
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Üzümlü Çok Programlı Lisesi 2007
Lisans : Uludağ Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi 2015
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Ü. Fen Bilimleri Ens. Fizik ABD 2019

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : -Bursa Uludağ Üniversitesi Yardımcı Asistanlık
Laboratuvar dersleri
-Boğaziçi Eğitim kurumları Fizik öğretmeni
-Beyoğlu Eğitim Kurumları Fizik öğretmeni

İletişim (e-posta) : gurkandegdas.88@gmail.com

Yayımları : Electrodeposition of In:CdSe Precursor Thin Films in Aqueous Electrolytes Including Different Selenous Acid Concentrations as Se Source, Materials Science in Semiconductor Processing, 104 (2019) 104655.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Gürkan DEĞDAŞ
Tez Adı	ELEKTROKİMYASAL DEPOZİSYON YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN In: CdSe İNCE FİMLERİNİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNE Se KONSANTRASYONUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ
Enstitü	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Fizik Anabilim Dalı
Tez Türü	Yüksek Lisans Tezi
Tez Danışmanı	Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) İzni Kısıtlama	<input type="checkbox"/> Tezin fotokopisinin çekilmesine izin veriyorum <input checked="" type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin %10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum. <input type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin veriyorum.

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Bursa Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih : 05/09/2019

İmza :

