

GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN
ULTRASONİK KİMYASAL PÜSKÜRTME
YÖNTEMİYLE Cu_xS İNCE FİLMLEİN
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Yunus Emre FIRAT



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN ULTRASONİK KİMYASAL PÜSKÜRTME
YÖNTEMİYLE Cu_xS İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

Yunus Emre FIRAT

Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2014

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Yunus Emre FIRAT tarafından hazırlanan ‘‘Güneş Pili Uygulamaları için Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Cu_xS İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu’’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Başkan : Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı
İmza

Üye : Doç. Dr. Hüseyin OVALIOĞLU
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı
İmza

Üye : Doç. Dr. Ali KARA
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı
İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR

Enstitü Müdürü

.../.../....

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 yararlanması 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.

23/06/2014

Yunus Emre FIRAT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN ULTRASONİK KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE Cu_xS İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Yunus Emre FIRAT

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Bu çalışmada ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemiyle cam alt tabanlar üzerine 240, 280 ve $320 \pm 5^\circ C$ sıcaklıklarında Cu_xS ince filmleri büyütülmüştür. Cu_xS ince filmlerin yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel özelliklerine alttaş sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Üretilen ince filmlerin kalınlıklarının, 160 nm – 380 nm arasında olduğu bulundu. X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin kübik ve hegzagonal polikristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Optik incelemeler, bu materyallerin yasak enerji aralıklarının doğrudan bant geçişli özellik sergilediğini ve enerji aralıklarının yaklaşık 2,07 eV (CuS), 2,5 eV ($Cu_{1,765}S$) ve 2,28 eV ($Cu_{1,765}S - Cu_2S$) değerlerinde olduğunu göstermiştir. Atomik kuvvet mikroskobu ile filmlerin üç boyutlu yüzey topografileri ve yüzey pürüzlülükleri incelenmiştir. Dört nokta uçlu hall ölçüm sistemi ile filmlerin bazı elektriksel parametreleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ultrasonik kimyasal püskürtme, Cu_xS ince film, Yapısal ve optik özellikler, Güneş gözeleri

ABSTRACT

MSc Thesis

Characterization and Fabrication of Cu_xS Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis
Method for Solar Cell Applications

Yunus Emre FIRAT

Uludağ University
Sciences Institute
Physics Department

Supervisor: Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ

In this study, Cu_xS films were deposited at different substrate temperatures of 240, 280 and $320 \pm 5^\circ\text{C}$ on glass substrates by ultrasonic spray pyrolysis technique. The effect of substrate temperature on the structural, optical, morphological and electrical properties of Cu_xS thin films have been investigated. The thicknesses of produced thin films have been found to be in the range of 160 nm and 380 nm. X-ray diffraction spectra of the films showed that all films are polycrystalline with hexagonal and cubic Cu_xS phases. Optical investigations show that these materials have exhibited direct band gap characteristics with the band gap values of 2,07 eV (CuS), 2,5 eV ($\text{Cu}_{1,765}\text{S}$) and 2,28 eV ($\text{Cu}_{1,765}\text{S} - \text{Cu}_2\text{S}$). Three dimensional surface topography and surface roughness of the films have been investigated by atomic force microscope. Four-point probe Hall effect measurement system has been used to determine some electrical parameters of the films.

Key words: Ultrasonic chemical spray pyrolysis, Cu_xS thin film, Structural and optical properties, Solar cell

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmam sırasında bilimsel tecrübeleri ile bana yol gösteren, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım ve hocam Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e teşekkür ederim. Tez çalışmalarım için, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'ne 2013/11 Nolu "Güneş Pili Uygulamaları için $CuInSe_2$ ve $Cu(InGa)Se_2$ İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu" konulu araştırma projesi ile destek veren Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim. Çalışmalarına görüş ve önerileri ile katkıda bulunan Namık Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Öğretim Üyesi Yar. Doç. Dr. Kadir ERTÜRK ve Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. S. Kemal AKAY hocalarıma teşekkür ederim. Güneş pili araştırma grubu arkadaşlarım Hasan YILDIRIM, Fevkani YILDIZ, Gökhan KESER ve Tolga Murat DEMİRİZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını gördüğüm Eskişehir Osmangazi Üniversitesi değerli öğretim üyeleri Yar. Doç. Dr. Salih KÖSE ve Doç. Dr. Suat PAT hocalarıma yardım ve desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme özellikle sabırla beni destekleyen sevgili annem Şefika FIRAT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

23/06/2014
Yunus Emre FIRAT

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1. 1. Cu _x S Materyal Özellikleri.....	3
1. 2. Amaç.....	5
2. TEORİK BİLGİLER.....	6
2. 1. Kristal Yapılar.....	6
2. 2. Örgü Çeşitleri.....	8
2. 3. Miller İndisleri.....	10
2. 4. Katılarda Enerji Bantları.....	13
3. MATERYAL YÖNTEM.....	18
3.1. Yarıiletken İnce Filmlerin Elde Edilmesi.....	18
3.1.1. Giriş.....	18
3.1.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri.....	18
3.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği.....	19
3.3. Cu _x S Filmlerinin Üretilmesinde Kullanılan UKP Sistemi.....	20
3.3.1. Püskürtme Kabini.....	21
3.3.2. Püskürtme Başlığı.....	21
3.3.3. Taban Sıcaklığı.....	23
3.3.4. Püskürtme Hızı ve Zamanı.....	23
3.3.5. Püskürtme Basıncı.....	24
3.4. Cu _x S Filmlerin Elde Edilmesi.....	24
3.4.1. Çözelti Hazırlama.....	24
3.5. Yapılan Analizler ve Kullanılan Ölçüm Cihazları.....	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1. Cu _x S Filmlerinin Optik Özellikleri.....	29
4.1.1. Giriş.....	29
4.1.2. Temel Soğurma.....	30
4.1.3. Optik Metotla Yarı iletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi.....	33
4.1.4. Cu _x S Filmlerinin Optik Geçirgenlik Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları.....	34
4.2. Cu _x S Filmlerinin Yapısal Özellikleri.....	36
4.2.1. Giriş.....	36
4.2.2. Yapısal Özellikler.....	37
4.2.3. Cu _x S İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin Analizi.....	40
4.3. Cu _x S Filmlerinin Yüzeysel Özellikleri.....	44
4.3.1. Giriş.....	44
4.3.2. Cu _x S Filmlerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri.....	44
4.4. Cu _x S Filmlerinin Elektriksel Özellikleri.....	47
4.4.1. Giriş.....	47

4.4.2. Özdirenç ve Hall Etkisi	48
4.4.3. Cu _x S Filmlerinin Elektriksel Özellikleri	50
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	52
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER DİZİNİ

A	: Soğurma
a	: İvme
α	: Lineer soğurma katsayısı
Å	: Angstrom
Cu	: Bakır
S	: Kükürt
β	: Yarı pik genişliği
d	: Kalınlık, düzlemler arası mesafe
D	: Tane boyutu
Ψ	: Psi
E	: Enerji
E_g	: Yasak enerji aralığı
eV	: Elektron volt
F	: Kuvvet
h	: Planck sabiti
g/mol	: Gram/mol
J	: Akım yoğunluğu
k_e	: Sönüm katsayısı
λ	: Dalgaboyu
m	: Metre
m^*	: Etkin kütle
m_n^*	: Elektron etkin kütlesi
m_p^*	: Boşluk etkin kütlesi
M	: Molar
Mm	: Mikrometre
ml/dk	: Mililitre/dakika
nm	: Nanometre
n	: Kırılma indisi
R	: Reflektans
R_s	: Yüzey direnci
ρ	: Özdirenc
Ω	: Ohm
T	: Geçirgenlik
σ	: İletkenlik
θ	: Bragg açısı
2θ	: Kırınım açısı
%	: Yüzde
V	: Voltaj

KISALTMALAR

AKM	: Atomik kuvvet mikroskobu
CBD	: Chemical Bath Deposition
Cu_xS	: Bakır Sülfür
SEM	: Scanning Electron Microscope
STM	: Scanning Tunneling Microscope
TEM	: Transmission Electron Microscope
TF1	: 240°C alttaş sıcaklığında üretilmiş film
TF2	: 280°C alttaş sıcaklığında üretilmiş film
TF3	: 320°C alttaş sıcaklığında üretilmiş film
(hkl)	: Miller indisleri
UKP	: Ultrasonik kimyasal püskürtme
UV	: Ultraviyole
VIS	: Visible (görünür)
XRD	: X- Ray diffraction

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Wigner- Seitz ilkel hücresi (Kittel 1996).....	8
Şekil 2.2.	Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi.....	9
Şekil 2.3.	Düğümün indisleri (Caferov 1998).....	10
Şekil 2.4.	Kübik kristallerdeki farklı Miller indisli düzlemler.....	11
Şekil 2.5.	Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenler için enerji bant şemaları.....	14
Şekil 2.6.	Doğrudan bant genişliği (E_g) olan bir yarı iletkenin enerji bant diyagramı.....	15
Şekil 3.1.	İnce film kaplama tekniklerinin sınıflandırılması.....	19
Şekil 3.2.	UKP sisteminin şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.3.	Püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi (Arabacı 2001).....	22
Şekil 3.4.	Çözeltinin hazırlanması için deiyonize suyun hazırlanması.....	24
Şekil 3.5.	Çözeltinin hazırlanması için kimyasalların hazırlanması ve tartılması..	25
Şekil 3.6.	UKP sisteminde püskürtmenin gerçekleştiği püskürtme başlığı.....	26
Şekil 3.7.	Püskürtmenin yapıldığı cam alttaşlar.....	26
Şekil 4.1.	Optiksel geçişler: (a) İzinli ve (b) yasaklı doğrudan geçişler; (c) fonon yayılımı (yukarı ok) ve fonon soğrulması (aşağı ok) için gerekli dolaylı geçiş.....	32
Şekil 4.2.	Doğrudan bant aralıklı yarıiletken için soğurma katsayısının foton enerjisine göre değişim grafiğinden yasak enerji aralığının belirlenmesi.....	33
Şekil 4.3.	Cu_xS filmlerinin geçirgenlik spektrumu.....	34
Şekil 4.4.	Cu_xS filmlerinin oda sıcaklığındaki $h\nu \sim (\alpha h\nu)^2$ değişim grafiği.....	35
Şekil 4.5.	X-ışını difraktometresi (Bruker marka D 8 Advance Model).....	37
Şekil 4.6.	Kristalde X-ışını kırınımı (Ladd ve Palmer, 1978).....	39
Şekil 4.7.	240°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni.....	41
Şekil 4.8.	280°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni.....	42
Şekil 4.9.	320°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım Deseni.....	43
Şekil 4.10.	TF1 filminin AKM görüntüsü.....	45
Şekil 4.11.	TF2 filminin AKM görüntüsü.....	46
Şekil 4.12.	TF3 filminin AKM görüntüsü.....	46
Şekil 4.13.	Hall etki ölçüm cihazı (HMS-3000 Manual Ver 3.5.).....	47
Şekil 4.14.	Dört uç tekniğinin şematik diyagramı.....	49
Şekil 4.15.	Cu_xS filmlerinin dört uç tekniği ile ölçümü.....	49
Şekil 4.16.	Hall etkiyi kullanarak taşıyıcı konsantrasyon ölçümünün basit bir kurulumu.....	50
Şekil 4.17.	Tüm Cu_xS filmlerinin karanlık ortamdaki I-V grafikleri.....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı yarıiletken materyallerin listesi.....	6
Çizelge 2.2. İki boyutta beş örgü türü (Kittel 1996).	8
Çizelge 2.3. Üç boyutta 14 örgü türü (Kittel 1996).....	10
Çizelge 3.1 Cu_xS filmlerinin üretim parametreleri.....	27
Çizelge 3.2. Cu_xS filmlerinin oda sıcaklığındaki kalınlık ve yasak enerji aralığı değerleri.....	35
Çizelge 3.3. 240°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni verileri	40
Çizelge 3.4. 280°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni verileri.	41
Çizelge 3.5. 320°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni verileri	42
Çizelge 3.6. Cu_xS filmlerinin R_a ve R_q pürüzlülük değerleri	46
Çizelge 3.7. Cu_xS filmlerinin hall etki ölçümü ile elde edilen elektriksel parametre değerleri.....	51

1. GİRİŞ

Yarıiletken malzemeler laboratuvar ortamında 1830 yıllardan itibaren çalışılmaya başlanmıştır. O yıllarda ilk çalışılan malzemeler, ısıtıldığında düşük iletkenlik sağlayan elementler ve bileşiklerdir. Bununla birlikte, bu malzemelerin üzerine ışık düşürüldüğünde, yalnızca tek yönde hareket eden elektrik akımının oluşturulduğu gözlenmiştir. Yapılan bu uygulamadan sonra anlaşılmıştır ki, elektrik akımının yönünü tayin edebiliriz. Yarıiletken malzemeler için verilebilecek diğer bir örnek ise, radyo alıcılarındaki sinyal saptayıcı olarak kullanılan "doğrultucu" diye adlandırılan alettir. Ferdinand Braun, Galenit kristalinin (kükürtlü kurşundan oluşan bir malzeme) doğrultucu özelliğini kullanarak nokta temaslı (kedi bıyığı) diyodu oluşturmuştur. Doğrultucu özelliklerinden faydalanarak, metal bağlantı noktası ve yarıiletken arasında potansiyel voltaj oluşturulur ve ardından elektronlar tek bir yönde hareket ederken potansiyeli düşer, fakat ters yönde hareketi sırasında tekrardan potansiyelini arttırması gerekecek, bu mantığa dayanarak yarıiletken aletler üretildi (Cheah 2014).

Günümüzde yarıiletken malzemelerin fotodiyod, transistör, lazer, sensör, güneş pili, gösterim cihazları, optik ulaşım sistemleri, dedektörler, termal kameralar, gece görüş sistemleri gibi hassas cihazların yapımında ve askeri savunma tekniğinde kullanımı yaygındır.

Güneş pilleri, günümüzün her kesimine girmiş olan elektronik aygıtların içerisinde olan ve çok küçük boyutlara sahip yarıiletken diyotların geniş yüzey alanlara uygulanmış şeklidir. Güneş pilleri, üzerine güneş ışığı düştüğünde güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren düzeneklerdir. Bu enerji çevriminde herhangi bir hareketli parça bulunmaz. Güneş pillerinin çalışma ilkesi, Fotovoltaik etki ilkesine dayanır. İlk kez 1839 yılında Becquerel, elektrolit içerisine daldırılmış elektrotlar arasındaki gerilimin, elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğunu gözlemleyerek Fotovoltaik etkiyi bulmuştur. Güneş pili yapımında kullanılan malzemelerin ve diyotların çalışma prensibi temelde birbirinden farklı değildir. Elektronik sanayinin gözde malzemesi silisyum kristali, bugün ticari olarak satın alınabilecek güneş gözelerinin çoğunluğunun üretiminde kullanılmaktadır. Silisyum, teknolojik önemi nedeni ile üzerinde en fazla

çalışılmış ve elektriksel, magnetik, optik ve yapısal özellikleri en iyi bilinen yarıiletken malzemelerden biridir.

Güneş pillerinde kullanılan malzemenin ve işçiliğin azaltılması, teknolojinin basitleştirilerek maliyetlerin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları sonucunda bulunan yöntemler arasında, yarıiletken malzemelerin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanması yöntemi öne çıkmaktadır. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları güneş pilleri üretiminde kullanılacak bir çok yarıiletken malzemenin düşük maliyetlerde cam, metal yada plastik folyo gibi tabakalar üzerinde geniş yüzeylere kaplanabileceğini göstermiştir. İnce film fotovoltaik malzeme genellikle çok kristalli malzemedir. Başka bir deyişle, ince film yarıiletken malzemeleri, büyüklükleri bir milimetrenin binde birinden milyonda birine kadar değişen katmanlardan oluşmaktadır.

Yarıiletken malzemenin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri her tabaka içerisinde fotovoltaik uygulamalar için çok uygun olsa da, tabakalar arası sınırlarda yer alan mikro düzeydeki yapısal kusurlar, çok kristalli malzemede karşılaşılan en önemli problemdir. Optik özellikleri uygun seçilen bir yarıiletken malzemede, milimetrenin binde biri kadar bir kalınlık içerisinde, güneş ışınlarının tümüne yakın bir kısmı soğurulabilir. Dolayısıyla, ince film fotovoltaik malzemede kalınlık, silisyum üzerinde yapılan pillere göre çok daha azdır. Ayrıca ince film yarıiletken istenen biçimde birçok farklı malzeme üzerinde ve geniş yüzeylere kaplanabilir, oysa silisyum gözeler büyütülen kristalin boyutları ile sınırlıdır.

Yarıiletken malzemeler birçok yöntemle hazırlanabilmektedir. Kimyasal püskürtme, vakumda buharlaştırma, RF püskürtme, moleküler tabaka büyütme, kimyasal depolama, sol-jel filmlerin üretiminde kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Yapılan bu çalışmada, kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak Cu_xS ince filmleri oluşturulmuştur.

Kimyasal püskürtme tekniği, elde edilecek malzemenin elementlerini içeren tuzlarından belirli konsantrasyonlarda ve hacimlerde hazırlanan sulu çözeltisinin önceden ısıtılmış cam, seramik veya metalik tabanlar üzerine belirli bir akış hızında belirli bir süre

taşıyıcı gaz olarak azot gazı veya hava kullanılarak püskürtülmesine dayanan bir tekniktir. Katı filmler kimyasal reaksiyon sonucunda tabanlar üzerinde oluştuğu için, bu teknik kimyasal bir teknik olarak bilinir (Akyüz 2005).

Kimyasal püskürtme tekniği, diğer birçok kimyasal film hazırlama tekniklerinden farklı olarak hem uygulanabilirlik açısından hem de malzeme fiyatları açısından oldukça düşük maliyetli bir işlemdir. Bu teknik herhangi bir bileşimde film hazırlamak için oldukça kolay olup, yüksek kalitede taban veya kimyasal gerektirmez. Şu ana kadar bu teknik, yoğun filmlerin, gözenekli filmlerin ve toz halde üretilen filmlerin oluşumu için kullanılmıştır (Perednis ve Gauckler 2004).

1.1. Cu_xS Materyal Özellikleri

Bakır Sülfür ince filmleri (Cu_xS), p-tipi malzemeler arasında üstün derecede p-tipi iletkenliği, düşük maliyeti ve toksik madde içermemesinden dolayı daha çok dikkati çekmektedir (Peng. ve ark. 2009, Madarász ve ark. 2001). Bu malzeme sahip olduğu fiziksel özellikleriyle birçok araştırmacının ilgisini çekmiş olup, mineral ve teknolojik özellikleri geniş bir şekilde incelenmiştir. Bakır sülfür bileşiklerinin kendilerine has elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pillerinde (Lee ve ark. 2007), transistörlerde (Kim ve ark. 1993), optoelektronik çiplerde (Pop ve ark. 1997) ve biyosensör (Lee ve ark. 2007) uygulamalarında geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

Oda sıcaklığında Cu_xS bileşiğindeki x değeri $1 \leq x \leq 2$ aralığında değişim gösterir ve buna bağlı olarak malzeme beş kararlı fazda bulunabilir. Bu fazlar; chalcocite (Cu₂S), djurleite (Cu_{1,95}S), digenite (Cu_{1,8}S), anilite (Cu_{1,75}S) ve covellite (CuS) olarak sıralanabilir (Chakrabarti ve ark. 1983, Goble 1985). Literatürde Cu_xS ince filmlerin sahip olduğu fazlara göre yasak enerji bant aralıklarının değiştiği gözlenmektedir ve genelde E_g değerlerinin 1,26 - 2,54 eV arasında değiştiği söylenebilir (Raevskaya ve ark. 2004, Sagade ve ark. 2008, Behboudnia ve ark. 2007, Naumov ve ark. 2002, Rodriguez- Lazcano ve ark. 2009, Yu ve ark. 2010).

Cu_xS filmlerinin elde edilmesinde çeşitli üretim teknikleri kullanılmıştır. Schneider ve arkadaşları yüksek kalitedeki chalcocite fazında bulunan Cu₂S ince filmleri, cam altaş üzerine kimyasal buhar depozisyonu tekniğiyle üretmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen filmlerin yasak enerji bant aralıkları, doğrudan bant aralığı için 2,2 eV ve dolaylı bant aralığı için 1,4 eV bulunmuştur. Ayrıca elektriksel ve optik sonuçlarına göre üretilen bu filmlerin optoelektronik uygulamalarında gelecek vaadeden bir materyal olduğu sonucuna varılmıştır (Schneider ve ark. 2007).

Yamamoto ve arkadaşları, Cu₂S ve In₂S bileşiklerini kullanarak CuInS₂ ince filmlerini RF püskürtme yöntemiyle üretmişlerdir. Üretilen filmin optik özellikleri göz önüne alındığında yüksek derecede optik soğurma katsayısına ve 1,52 eV'luk yasak enerji bant aralığına sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen veriler ışığında filmlerin, güneş spektrumunu soğurması için uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Yamamoto ve ark. 1997).

Naşcu ve arkadaşları CuS ince filmlerini kimyasal püskürtme yöntemini kullanarak elde etmişlerdir. Üretilen filmlerin görünür bölgedeki geçirgenlik değerleri, film kalınlık değerlerinin artmasıyla azalma eğilimi göstermiştir. Elektriksel ve optoelektriksel ölçümleri sonucunda tüm filmler p-tipi yarıiletken özelliği sergilediği gözlenmiştir. CuS için yasak enerji bant aralığı 2,2 eV olarak bulunmuştur ve bu değer ürettiğimiz TF1 filmindeki E_g değerine yakın olduğu söylenebilir (Naşcu ve ark. 1997).

Mukherjee ve arkadaşları, nanokristal yapıdaki CuS filmlerini kimyasal banyolama tekniğiyle üreterek filmlerin yapısal ve mekaniksel özellikleri üzerinde çalışmışlardır. XRD şekillerinde filmlerin polikristal yapıda covellite CuS fazına sahip olduğu görülmüştür. Optik ölçümler sonucunda yasak enerji aralığı 3,0 eV olarak bulunmuştur. Filmlerin elektriksel ölçümlerinden p-tipi iletkenlik gösterdiği ve öz direnç değeri 2,67 Ω·cm olarak bulunmuştur (Mukherjee ve ark. 2011).

Bu metotlar arasında ultrasonik kimyasal püskürtme, düşük maliyet ve kolay üretilebilirlik açısından Cu_xS ince filmlerinin geniş alanlarda üretilebilmesini avantajlı kılıyor (Elangovan ve ark. 2005).

1.2. Amaç

Türkiye, coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli açısından birçok ülkeye göre şanslı durumdadır. Güneşten dünyaya saniyede yaklaşık olarak 170 milyon MW enerji gelmektedir. Türkiye'nin yıllık enerji üretiminin 100 milyon MW olduğu düşünülürse bir saniyede dünyaya gelen güneş enerjisi, Türkiye'nin enerji üretiminin 1,7 katıdır.

Güneşlenme ve yıllık sıcaklık değerleri göz önüne alındığında fotovoltaik sistemleri ülkemiz için oldukça uygun teknolojilerdir. Ülkemizde modül üretim altyapısı yavaş yavaş oluşmakla beraber, hücre üretiminde yerli üretim altyapısı henüz oluşmamıştır. Bu alanda kristal Si tabanlı fotovoltaik sistemlerinin pazarda kesin bir hâkimiyeti vardır, ancak bu teknolojilerinin dünyada oldukça ilerlemiş olması ülkemiz açısından önemli bir handikaptır. Dolayısıyla, geleneksel malzemeler yerine yenilikçi malzemeleri içeren hücrelerin geliştirilmesi, hücre üretim teknolojilerinde gerçekleştirilecek olan yenilikler, yeni ve fonksiyonel malzemelerin ve fotovoltaik tabanlı soğutma teknolojilerinin geliştirilmesi ülkemizin bu alanda rekabet gücünün yükseltilmesine olanak sağlayacaktır.

Bu çalışmanın amacı Güneş pili uygulamalarında kullanılan daha düşük maliyetli ve geniş yüzeylere kaplanabilen, Ultrasonik Kimyasal püskürtme yöntemi ile Cu_xS yarıiletken ince filmlerin üretilmesi ve bu üretilen Cu_xS yarıiletken ince filmlerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumlarından yasak enerji aralıklarının ve dört nokta uçlu Hall ölçüm sistemi ile elektriksel parametre değerlerinin belirlenmesidir. Ayrıca elde edilen filmlerin X-ray kırınım (XRD) desenlerinden ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) görüntülerinden yararlanarak filmlerin yapısal ve yüzey özellikleri hakkında bilgi sahibi olmaktır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Kristal Yapılar

Yarıiletkenler, iletkenlikleri metallere ve yalıtkanlar arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan malzemelerdir. Bu materyallerin iletkenliği, sıcaklık değişimi, optik uyarılma ve belirli oranlarda katkılama yapılarak çeşitlendirilebilir. Elektriksel iletkenliğin bu çeşitliliği ile yarıiletken materyaller elektronik cihaz araştırmalarının ilgi odağı olmuştur (Donald 2007).

Çizelge 2.1. Bazı yarıiletken materyallerin listesi.

ELEMENTLER	IV-IV BİLEŞİKLERİ	III-V BİLEŞİKLERİ	II-VI BİLEŞİKLERİ		
		AlP	AlAs		
Si	SiC	AlSb	GaP	ZnS	ZnSe
Ge		GaAs	GaSb	ZnTe	CdS
		InP	InAs	CdSe	CdTe
		InSb			

Yarıiletken materyaller periyodik tablonun IV. grubunda ve komşu sütunlarda yer alırlar (Çizelge 2.1). Periyodik tablonun IV. grup yarıiletkenlerinden silisyum ve germanyum elementel yarıiletkenlerdir; çünkü tek tip atomlardan oluşurlar (Donald 2007).

Üç boyutlu bir kristalde bir örgü, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanabilir. Buna göre, atomların dizilişi bir \vec{r} konumlu yerde nasıl ise,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

olan \vec{r}' konumlu bir yerde de aynı olur. Buradaki n_1 , n_2 , n_3 her değeri alabilen üç tamsayıdır. Denklem 2.1 ile tanımlanan \vec{r}' noktaları kümesine örgü denir. Kristali iki ayrı parçadan meydana gelmiş gibi düşünebiliriz, örgü ve baz. Tüm kristallerin yapısı

bir örgü ile tanımlanabilir. Örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanması ile kristal oluşur. Sembolik olarak

$$\text{Kristal yapı} = \text{örgü} + \text{baz}$$

şeklinde ifade edilir. Herhangi iki \vec{r} ve \vec{r}' noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{n_1, n_2, n_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir. Bu tanıma göre, kristalin yapıtaşı olabilecek en küçük hücre bu ilkel öteleme vektörleriyle oluşturulur.

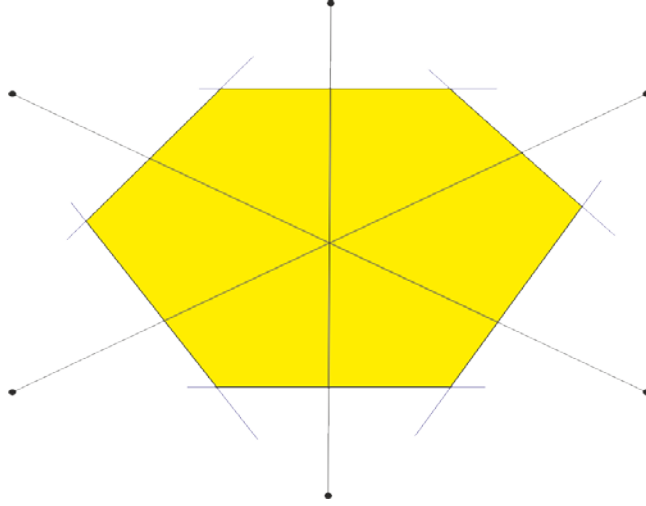
Öteleme, kristallerin önemli bir özelliğidir. Tüm öteleme seti uzayda bir örgü oluşturur ve bu uzaydaki bir örgü öteleme operasyonu

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörle ötelenebilir. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenleri ile tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. İlkel hücre aynı zamanda en küçük hacimli hücredir. Eksenleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ olan bir paralel kenar prizmanın hacmi, vektör analizinden bilindiği üzere

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.3)$$

şeklinde olur. İlkel hücre seçiminde başka bir hücre türü de Wigner-Seitz hücresidir. Bu hücre orjine göre simetriktir ve mümkün olan en küçük alanlı hücredir. Düzlemde böyle bir ilkel hücreyi kurmak için, merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir doğru çizilir. Bu doğruların orta dikmeleri olan doğruları çizilir. Böylece oluşan en küçük hacimli bölge Wigner-Seitz ilkel hücresi olur (Kittel 1996).



Şekil 2.1. Wigner- Seitz ilkel hücresi (Kittel 1996)

2.2. Örgü Çeşitleri

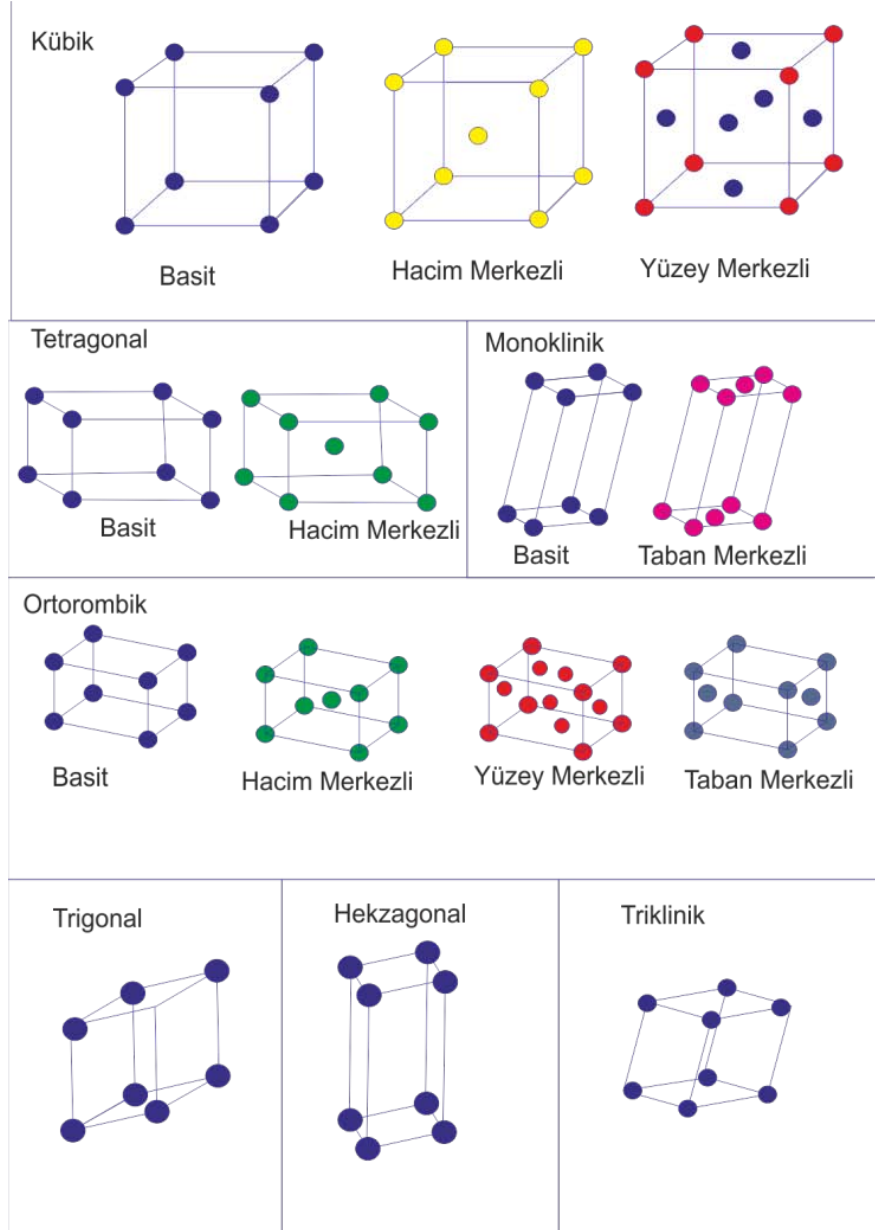
Örgü öteleme vektörlerinin boyları ve aralarındaki açıların değerinde bir kısıtlama olmadığı takdirde olabilecek örgü türü sayısı sınırsızdır. Genel olarak, belli kısıtlamalar sonucu elde edilen örgü türlerine Bravais örgüleri adı verilir. İki boyutta beş adet Bravais örgüsü vardır. Bunlar Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

Çizelge 2.2. İki boyutta beş örgü türü (Kittel 1996).

Örgü tipi	Örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri
Kare örgü	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2$; $\Phi = 90^\circ$
Altıgen örgü	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2$; $\Phi = 120^\circ$
Dikdörtgen örgü	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2$; $\Phi = 90^\circ$
Merkezli dikdörtgen örgü	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2$; $\Phi = 90^\circ$

Hücrenin üç kenar uzunluğu \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 ve onların aralarındaki α , β , γ açılarının hepsine birim hücrenin örgü parametreleri denir. Örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip kristal sistemleri mevcuttur. Kübik, hegzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik

olmak üzere yedi adet kristal sistemi tespit edilmiştir. Bu yedi kristal sisteminde 14 çeşit Bravais örgü tanımlanmaktadır ve geometrisi Şekil 2.2’de gösterilmektedir. Çizelge 2.2’de yedi kristal sisteminde tanımlanan bu örgülerin birim hücre eksenlerinin ve açılarının özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.2. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi.

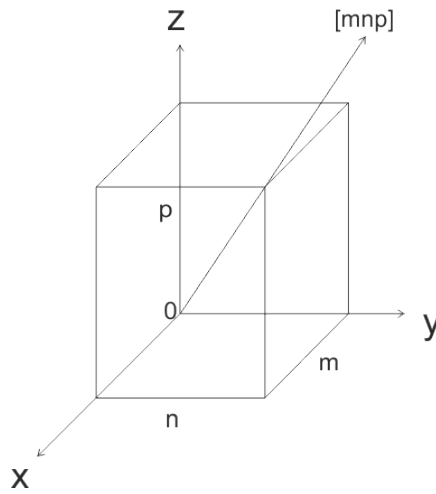
Çizelge 2.3. Üç boyutta 14 örgü türü (Kittel 1996)

Sistem	Örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri
Triklinik	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$; $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombik	4	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$; $\alpha = \beta = \gamma$
Tetragonal	2	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$; $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hegzagonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

2.3. Miller İndisleri

Miller indisleri, ilk olarak İngiliz maden bilimcisi olan William Hallows Miller tarafından bulunmuştur. Bu metotta kullanılan gösterim biçimleri, aşağıda da görüldüğü üzere kristal örgü vektörünün seçimine bağlı olarak değişim göstermektedir.

Kristal örgüdeki düğümleri, düzlemleri ve doğrultuları işaretleme yöntemlerini göz önüne alalım. Basit örgüdeki herhangi bir düğümün yeri üç koordinatla (x,y,z) belirlenir. x, y ve z,

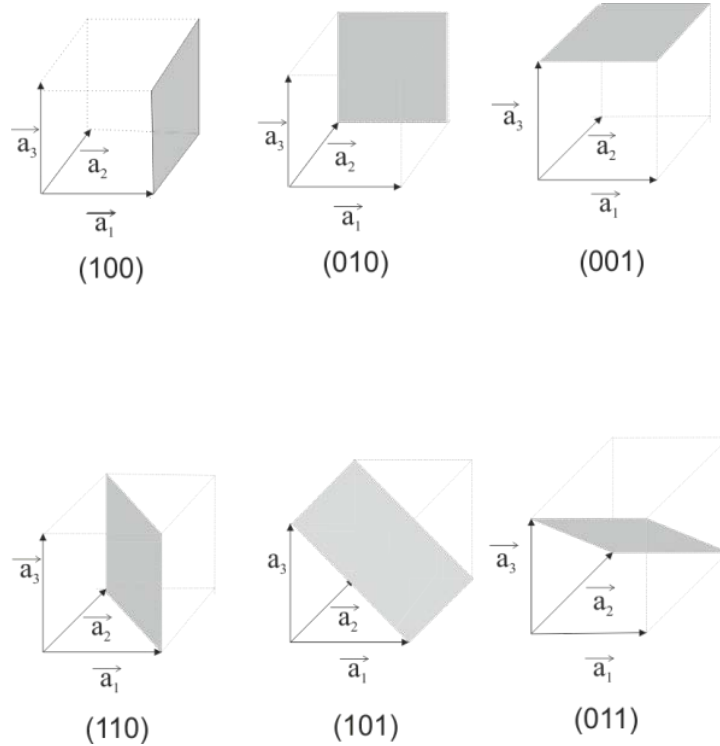


Şekil 2.3. Düğümlerin indisleri (Caferov 1998).

$$x=ma, \quad y=nb, \quad z=pc \quad (2.4)$$

biçiminde yazılabilir. Burada a, b, c örgü parametreleridir ve m, n, p tam sayılardır. Örgü parametrelerini birim uzunlukta kabul ettiğimizde m, n, p düğüm koordinatları olmaktadır. Bu sayılar düğüm indisleri olarak tanımlanır ve şöyle işaretlenir $[mnp]$.

Kristal doğrusu, koordinat merkezinden ilk geçen doğru çizgi ile ifade edilmektedir. Bu doğrunun yönü, onun birinci geçtiği düğümün indisleri ile belirlenir. Bu nedenle böyle indisler aynı zamanda doğrultunun da indisleridir ve $[mnp]$ olarak işaretlenmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.4. Kübik kristallerdeki farklı Miller indisli düzlemler.

Bir kristal örgüdeki atomik düzlemler ve vektörler, üç Miller indis simgesiyle (lmn) tanımlanabilir. l, m ve n yön indisleri, dik olan, 90° lik açılarla birbirinden ayrılmıştır. Aslında, l bileşeni m ve n indislerine karşılıklı olarak birbirine diktir. Tanım gereği, (lmn) bir düzlemi tanımlamaktadır ve bu düzlem $a_1/l, a_2/m, a_3/n$ olan üç noktayı kesmektedir. Yani, Miller indisleri birim hücreli düzlem kesişimlerinin tersiyle

orantılıdır. Eğer bir ya da daha fazla indis sıfır ise, bunun anlamı basit bir şekilde düzlemin bu eksenlerde kesmediği anlamına gelmektedir (kesişim sonsuzda olarak da düşünülebilir).

Miller indisleri, kristal şekil düzlemlerin ve kristal örgüdeki (Bravais) yönlerin simgeleme yöntemidir. Düzlemlerin kristaldeki yeri üç tam sayı olan l, m ve n Miller indisleri ile belirlenir. Bu düzlemler (hkl) olarak yazılır ve her indis ters örgü vektöründeki (h,k,l) yönüne dik bir düzlemi göstermektedir. Genel olarak, negatif tam sayılar üst bir çizgiyle ifade edilir, örneğin $-3, \bar{3}$ olarak yazılır. Tam sayılar genellikle en küçük ifadelerle yazılır. Miller indisi 100 olan bir düzlem, l yönüne dik bir yüzeyi; Miller indisi 010 olan bir düzlem m yönüne dik bir yüzeyi; Miller indisi 001 olan bir düzlem n yönüne dik bir yüzeyi temsil etmektedir (<http://www.lcstcn.org/Solid%20State%20Physics/Ch16.html>, 2014).

Herhangi bir (hkl) düzlem takımı içinde, komşu iki düzlem arasındaki mesafe (d) kübik, tetragonal ve hegzagonal kristal yapıları için sırasıyla aşağıdaki denklemler aracılığıyla belirlenebilir:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.7)$$

Burada birim hücrelerin hacmi ise kübik, tetragonal ve hegzagonal kristal yapıları için sırasıyla $V=a^3$, $V=a^2c$ ve $V=0,86a^2c$ olarak alınabilir.

2.4. Katılarda Enerji Bantları

Katılar elektriksel ve optik özelliklerine göre, iletkenler, yarıiletkenler, yalıtkanlar olmak üzere üç grupta toplanır. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği (oda sıcaklığında) yalıtkanlara göre daha iyi, iletkenlere göre daha zayıftır. Yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en belirgin özellik, sıcaklık arttıkça iletkenliğin artmasıdır. İletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Mutlak sıfırda ($T=0$ K'de) yarıiletkenler iyi bir yalıtandır. Bir yarıiletkende, mutlak sıcaklıkta, elektronik durumları tamamen dolu olan bir valans bandı ile bu battan yasak enerji aralığı kadar yukarıda tamamen boş olan iletim bandı vardır. $T=0$ K'de yarıiletkenin elektronları valans bandında bulunduğu için elektriksel iletim gözlenmez ve bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir iletken gibi davranır. Sıcaklık $T=0$ K'den itibaren yükselirse, en az yasak enerji aralığı kadar ısı enerji kazanan elektronlar değerlik bandından iletim bandına geçerler.

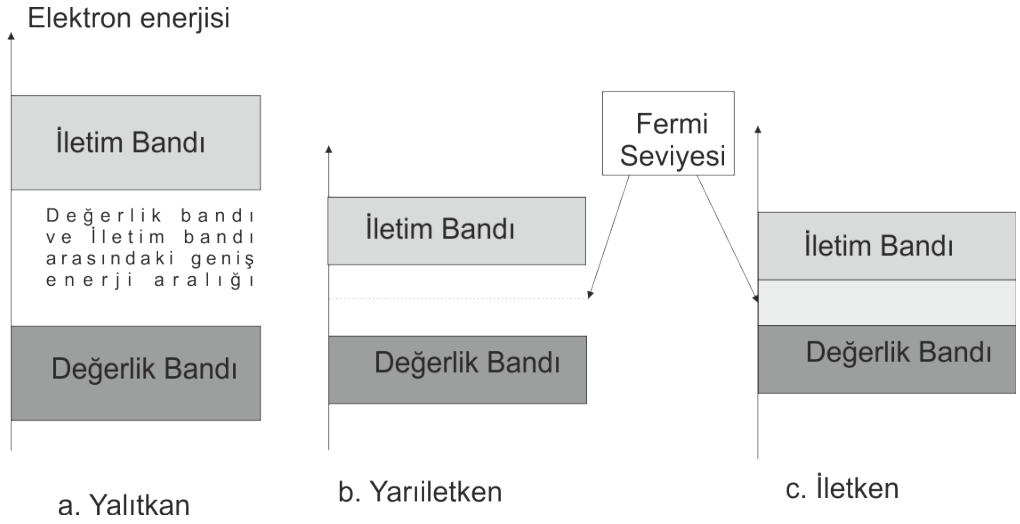
Kristal yapıda bantlar oluştuğundan sonra bantlar arası elektron geçişleri Pauli ilkesini ve istatistiksel dengeyi sağlayıncaya kadar devam eder. Değerlik bandı ile iletim bandı aralığına yasak enerji aralığı (E_g) denir.

Yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı 4 eV'tan daha küçüktür. Mutlak sıfır sıcaklığında yarıiletkenlerin iletim bandı tamamen boş, değerlik bandı ise elektronlarla tamamen doludur.

Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki boşluklarla (elektronların boş bıraktığı yerler) sağlanır. Yarıiletkenlerin tipi iletim bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki boşlukların yoğunluklarına bakılarak belirlenir. İletim bandındaki elektron yoğunluğu değerlik bandındaki boşluk yoğunluğuna eşit ise bu yarıiletkenlere has, eşit değilse has olmayan yarıiletken denir (Parker 1994, Kittel 1996).

Fermi seviyesi, bant teorisinde önemli bir parametredir. Fermi seviyesi, 0 K'de dolu olan enerji seviyesinin en üst kısmıdır. İletkenlik bandına göre Fermi enerji seviyesinin konumu, malzemedeki elektriksel özelliklerin belirlenmesinde çok önemli bir faktördür.

İletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler arasındaki farkı en iyi gösterimi, malzemedeki elektronların sahip oldukları enerjilerine göre çizilerek canlandırılabilir. Kesikli enerji seviyelerine sahip olan serbest elektronların, var olan enerji durumları bantları oluşturmaktadır. Elektronların iletim bandında olup olmaması iletim sürecini belirleyecek önemli bir durumdur. Yalıtkanlarda, değerlik bandındaki elektronlar iletim bandından geniş bir boşlukla ayrılmıştır. Metal gibi yarıiletkenlerde değerlik bandı ve iletimlik bandı üst üste binmiştir. Yarıiletkenlerde ise değerlik ve iletimlik bandı arasında yeterince küçük bir boşluk vardır.



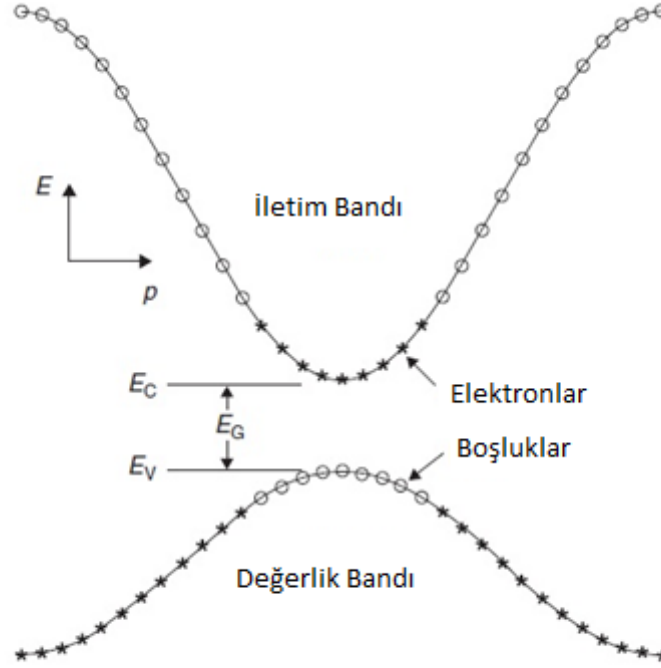
Şekil 2.5. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenler için enerji bant şemaları

Şekil 2.5'te görüldüğü üzere, değerlik bandın üst seviyesi ve iletimlik bandının alt seviyesi arasındaki enerji farkı enerji aralığı ya da yarıiletkenin bant aralığı olarak adlandırılır. Bant aralığı yarıiletkenin davranışını tanımlamada en önemli parametredir ve bize malzemenin davranışı hakkında çok şey söyler. Örneğin silikon için oda sıcaklığında yaklaşık 1,1 eV değerine sahip bir bant aralığı vardır ve bu nedenle elektron bant aralığını geçmesi için en az 1,1 eV gibi bir enerji değerine sahip olması gerekir (Mckelvey 1966).

Güneş pilleri fiziğinde bir önemli husus da yarıiletkenin kristal yapısının nasıl elektronik özellikler ortaya koyduğudur. Atom çekirdeğinin çevresini ve sıkı bağlı

çekirdek elektronlarını saran potansiyel alanlara bağlı olarak yarıiletken içinde hareket eden bir elektron üç boyutlu kutuya hapsedilmiş bir parçacığa benzetilir. Elektronun davranışı zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümü ile elde edilen ψ dalga fonksiyonu ile tespit edilebilir.

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\vec{r})] \psi = 0 \quad (2.8)$$



Şekil 2.6. Doğrudan bant genişliği (E_g) olan bir yarı iletkenin enerji bant diyagramı.

Değerlik bandının maksimumundaki elektronlar sıcaklıkla hızlanırlar ve arkalarında boşluklar bırakarak iletkenlik bandına geçerler. Elektronlar ve boşluklar yarıiletkenlere kendine has geçiş özelliklerini kazandırır.

Burada m elektron kütlesi, \hbar Plank sabiti, E elektronun enerjisi, $U(\vec{r})$ yarı iletkenin içindeki periyodik potansiyel enerjidir. Bu kuantum mekaniksel eşitliğin çözümü çalışmanın kapsamı dışındadır, fakat yarıiletkenin bant yapısını (elektronun izinli enerji seviyelerini ve enerjiyle momentum arasındaki ilişkiyi) açıkladığını söylemek yeterlidir.

Elektronun kristal içindeki hareketi kuantum mekaniği ile hesaplanır. İyi bir yaklaşımla, Newton'un ikinci yasasında elektronun kütlesi m yerine etkin kütle m^* kullanılırsa hareketin serbest elektron hareketi olduğunu söyleyebiliriz. Newton'un ikinci yasası,

$$\vec{F} = m^* \vec{a} \quad (2.9)$$

Burada \vec{F} elektrona etkiyen kuvvet, \vec{a} ise elektronun ivmesidir.

Şekil 2.6'da enerji bant yapısının basit bir gösterimi verilmiştir. Elektronun izinli enerji değerleri kristal momentumuna, $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, göre çizilmiştir. Burada \vec{k} dalga vektörü (basitlik için skaler verilmiştir), Schrödinger eşitliğinin çözümüyle uyumludur. Sadece bizi doğrudan ilgilendiren enerji bantları gösterilmiştir: değerlik bandının altındaki bantlar elektronlar tarafından tamamen işgal edilmiş ve iletim bandının üstündekiler de boş olarak düşünülmüştür. Elektronun etkin kütlesi bant eğriliği ile tanımlanır ve

$$m^* \equiv \left[\frac{d^2 E}{dp^2} \right]^{-1} = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \right]^{-1} \quad (2.10)$$

Değerlik bandının tepe noktasında etkin kütle negatiftir. Elektronlar seviyeleri alttan üste doğru doldurur ve değerlik bandının tepesine doğru seviyeler elektronların iletkenlik bandına doğru hareketi sebebiyle boşalır. Oluşan bu boşluklar pozitif işaretli ve pozitif etkin kütleli “boşluk” olarak adlandırılır. Klasik pozitif yüklü parçacıklar gibi davrandıklarından ve pozitif etkin kütleleri olduğundan nispeten az boşlukla başa çıkmak kavramsal olarak daha kolaydır.

Etkin kütle her bant için sabit olmadığı unutulmamalıdır. İletkenlik bandının minimumu ve değerlik bandının maksimumu paraboliktir ve böylece iletkenlik bandının minimumu yakınlarında elektron etkin kütlesi (m_n^*) ve değerlik bandının maksimumuna yakın yerlerde boşluk etkin kütlesi (m_p^*) sabittir. Bu, güneş pilleri gibi yarıiletken cihazları modellemeyi kolaylaştırmada çok pratik bir varsayımdır.

Şekil 2.6’da gösterildiği gibi iletkenlik bandının minimumu ve değerlik bandının maksimumu aynı kristal momentumu değerinde ise bu tip yarıiletkenlere “doğrudan bant aralıklı” denir. Eğer değerlik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu aynı kristal momentumu değerinde değilse, bu tip yarıiletkenlere de “dolaylı bant aralıklı” denir. Yarıiletkenin ışık soğurması düşünüldüğünde bu oldukça önemlidir.

Amorf malzemeler de benzer bant yapısı özelliği gösterirler. Atomlarının dizilişi periyodiktir ve elektron dalga fonksiyonu tanımlanabilir. Bu küçük bölgelerden gelen dalga fonksiyonlarının üst üste bindiği bölge “geçiş boşluğu” olarak tanımlanabilir. Geçiş boşluğunun üstündeki elektronlar iletkenlik bandını, altındaki boşluklar ise değerlik bandını tanımlar. Kristal malzemelerin aksine bu malzemelerden üretilen cihazların analizini karmaşıklaştıran (geçiş boşluğunda bulunan) çok sayıda enerji seviyeleri bulunmaktadır (Luque ve ark. 2011).

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Yarıiletken İnce Filmlerin Elde Edilmesi

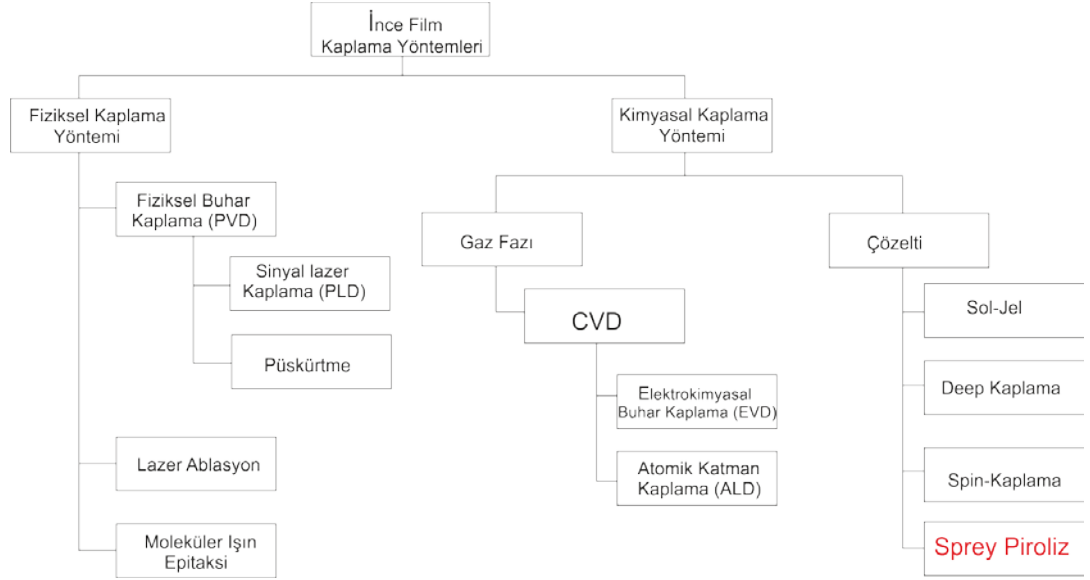
3.1. 1. Giriş

İlk 1940'lı yıllarda yarıiletken ince filmler, kimyasal püskürtme yöntemiyle üretim çabalarına başlanmıştır ve ardından 1951 yılında Mochel SnO₂ filmlerini, SnCl₂ çözeltisini hava yardımıyla püskürterek elde etmiştir. Daha sonra Chamberlin ve Skarman 1960'lı yıllarda bu yöntemi geliştirerek CdSe ve CdS filmlerini elde etmişlerdir (Zor 1982, Fahrenbruch 1977). Bilindiği üzere yarıiletken filmlerinin bazılarının üzerine ışık düşürüldüğünde fotovoltaik güneş pilleri için elverişli olduğu görüşü ön plana çıkmaktadır. 1970'li yıllardan itibaren ise bu yöntemden faydalanarak üçlü, dörtlü, ve beşli yarıiletken filmler üretilmeye başlanmıştır.

Güneş pili uygulamalarında kullanılacak olan yarıiletken ince filmlerin elektriksel, yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri aygıt performansı önemli derecede etkilemektedir. Ancak burada önemli unsur üretilecek olan malzemenin düşük maliyetli olmasıdır. Bu çalışmada farklı taban sıcaklıkları üzerine Cu_xS filmlerini üretmek için basit ve ekonomik olmasıyla öne çıkan ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği kullanılmıştır.

3.1.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri

İnce Film Kaplama yöntemlerini 2 ana başlık altında inceleyebiliriz ve bunlar; Fiziksel kaplama ve Kimyasal kaplama işlemidir (Beckel ve ark. 2007). Şekil 2.6 da gösterildiği gibi genel olarak Fiziksel Yöntemler, Fiziksel Buhar Kaplaması (PVD), lazer ablasyon, moleküler ışın epitaksi ve püskürtme yöntemlerinden oluşur. Kimyasal Yöntemler ise Gaz Fazı kaplama metodu ve çözelti tekniklerinden oluşur. Gaz Fazı yöntemleri, Kimyasal Buhar Kaplaması (CVD) ve atomik katman epitaksi (ALE) içerir. Öncül Çözeltilerin kaplanması ise Sprey Piroliz, sol-jel, spin(döndürerek) kaplama ve deep (daldırarak) kaplama yöntemleri kullanılır.



Şekil 3.1. İnce film kaplama tekniklerinin sınıflandırılması

3.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği

Kimyasal püskürtme tekniğinde üretilecek olan malzemenin elementlerinin tuzlarından veya organik bileşiklerinden belirli konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanır daha sonra bu çözeltiler istenilen herhangi bir hacimde karıştırılarak, kimyasal ya da ultrasonik olarak temizlenmiş ve önceden ısıtılmış cam, metal veya seramik tabanlar üzerine çöktürülerek üretim sağlanır ve genel olarak üretim sistemi bu prensibe dayanır. Chamberlin ve Skarman bu yöntemi ilk kez 1966 yılında kullanarak II-VI grup bileşiklerinden CdS filmi elde etmişlerdir (Chamberlin 1966).

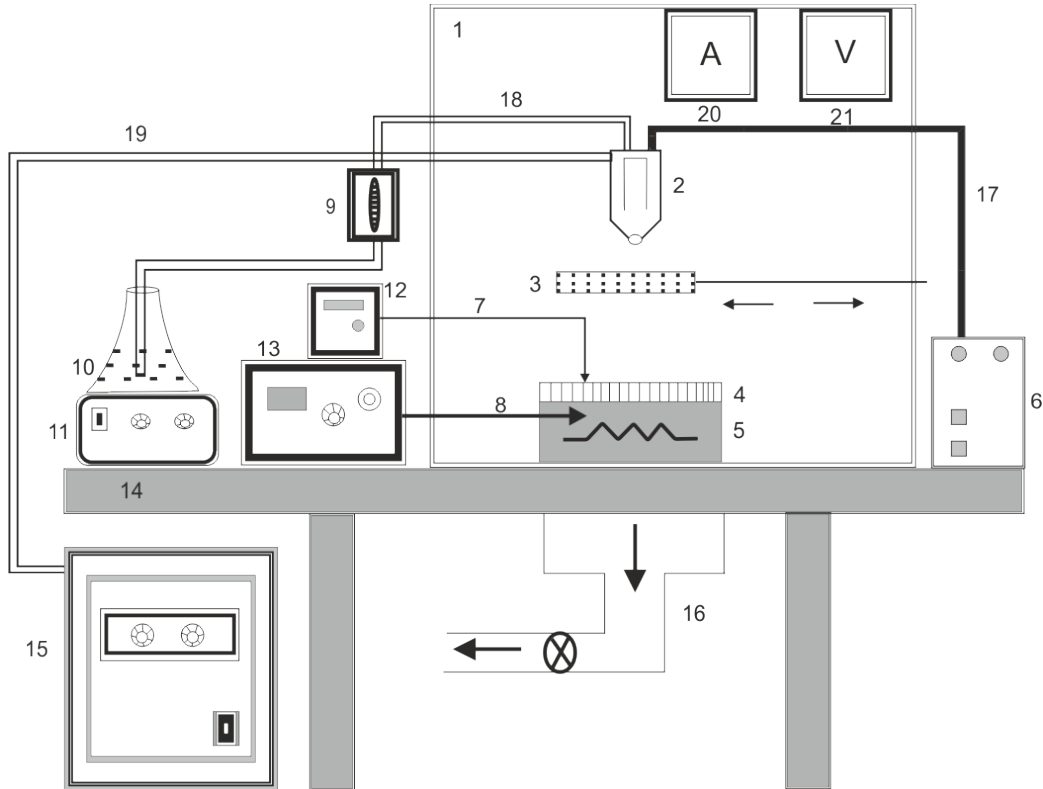
Kimyasal püskürtme tekniğinin en önemli avantajları arasında; kolay uygulanabilir ve ekonomik olması, katkılama işleminin basit olması, vakum gerektirmemesi ve geniş yüzeylere film çöktürme imkanı sağlaması yer alır ve bu avantajlardan dolayı film üretiminde tercih edilmektedir (Ajayi ve ark. 1994).

Püskürtme yöntemini kullanarak, ince ve kalın film hazırlama, seramik kaplama ve toz halde film elde etmek için araştırmacılar tarafından düşünülmüş bir tekniktir. Diğer birçok film üretim yöntemleriyle kıyasladığımızda, püskürtme tekniği hem uygulanabilirlik olarak basit hem de malzemelerin bulunabilirliği ve fiyatları açısından maliyeti düşük olan bir işlemdir. Bu yöntem, istenilen bir bileşimde film hazırlamak

için oldukça kolay bir teknik sunar. Püskürtme metodu, yüksek kalitede altlık veya kimyasal gerektirmez. Bugüne kadar bu metot, yoğun filmlerin, gözenekli filmlerin ve toz halde üretilen filmlerin oluşumu için kullanılmıştır. Bu çok yönlü teknikten faydalanarak çok tabakalı filmleri daha basit bir şekilde hazırlanmasını mümkün kılar (Perednis ve Gauckler, 2004).

3.3. Cu_xS Filmlerinin Üretilmesinde Kullanılan UKP Sistemi

Bu çalışmada Cu_xS ince filmlerini elde etmek için kullanılan UKP sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.2’ de verilmektedir. Bu şematik gösterimde (1) püskürtme odacığı, (2) ultrasonik püskürtme başlığı, (3) hareketli tava, (4) cam tabanlar, (5) gömme rezistanslı bronz blok, (6) osilatör, (7) 1. termoçift, (8) 2. termoçift, (9) akış hızı ölçer, (10) çözelti kabı, (11) ısıtıcı-manyetik karıştırıcı, (12) yüzey sıcaklık göstergesi, (13) gömme rezistanslı bronz bloğun ısı kontrol edici düzeneği, (14) masa, (15) kompresör, (16) fan, (17) osilatör kablosu, (18) çözelti akış hortumu, (19) hava hortumu, (20) ac ampermetre ve (21) ac voltmetreyi göstermektedir.



Şekil 3.2. UKP sisteminin şematik gösterimi

UKP sisteminde bulunan önemli parçalar ve film kalitesini etkileyen önemli üretim parametreleri aşağıda verilmektedir:

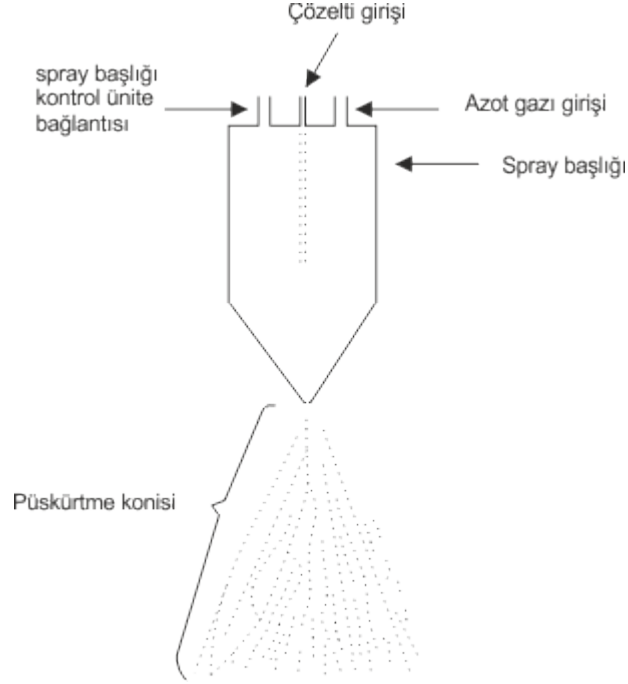
3.3.1. Püskürtme Kabini

1x1x1 m³ ebatlarında paslanmaz çelikten yapılmış çift cidarlı ve arası yalıtkan bir madde ile doldurulmuş kapalı bir odacık şeklinde olan kabin masa üzerine sabitlenmiştir. Kabinin üstünden çözelti ve havayı taşıyan hortumlar ve iç aydınlanmasında kullanılan lambaların kablosu için giriş yeri bulunur. Sistem içerisinde ise tavandan kontrol edilebilir sürgülü kap mevcuttur. Bu kap yardımıyla, herhangi bir sorunla karşı karşıya kalındığında püskürtme işlemine anlık müdahaleleri gerçekleştirilir. Film üretiminin yapıldığı cam tabanları ısıtmak için kullanılan bronz blok sürgülü bir tabla üzerine yerleştirilmiştir. Bu sayede cam tabanlar blok üzerine kolayca yerleştirilebilmektedir. Taban sıcaklığını sağlamak için elektrik ısıtıcısı kullanılmaktadır. Filmler için taban olarak kullanılan payreks camların yüzey sıcaklığı demir-konstantan termoçift ile ölçülmektedir. Termoçift ile cam tabanlar arasına az miktarda indiyum konularak ısıl iletim sağlanmaktadır.

3.3.2. Püskürtme Başlığı

UKP tekniği ile üretilen filmlerin homojenliğini ve kalitesini büyük ölçüde etkileyen en önemli parçalardan biri püskürtme başlığıdır. Püskürtme başlığının aerodinamiği Şekil 3.3'de verilmektedir. Püskürtme başlığından tabana ulaşan damlacıkların boyutlarının hepsinin aynı ölçüde olması mümkün değildir. Bu damlacıklar tabana ulaşınca kadar buharlaşma, toz haline gelme ve kimyasal reaksiyon sonucu katılarak filmin oluşma süreci olmak üzere üç aşama geçirmektedirler. Püskürtme başlıkları genellikle payreks camdan veya paslanmaz çelikten yapılmaktadır. Payreks camdan yapılan püskürtme başlıklarının çözelti çıkış kısmının çok düzgün olması gerekmektedir. Püskürtme başlığının çözelti çıkış kısmı zamanla aşındığı için püskürtme konisi bozulmakta ve bu durum filmlerin özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden püskürtme başlığının periyodik olarak değiştirilmesi

önemlidir. Bir osilatör yardımı ile damlacıkların daha iyi atomize olmasını sağlayan ultrasonik püskürtme başlıklarının ağız kısmının geometrisi camdan yapılanlara göre daha düzgün olduğu için, elde edilen filmlerin kalitesi artmaktadır.



Şekil 3.3. Püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi (Arabacı 2001).

Taban ile püskürtme başlığı arasındaki uzaklık filmlerin kalitesini etkilemektedir. Bu uzaklık genellikle 35-40 cm arasındadır. Eğer bu mesafe belirtilen uzaklıktan daha az olursa taban üzerinde tortular oluşabilir ve istenilenden daha kalın filmler elde edilir. Mesafe daha fazla olursa bu durumda çözelti tabana ulaşmadan buharlaşır, damlacıkların sayısı azalır ve cam tabanlar üzerinde film oluşmayan bölgeler bulunabilir.

Bu çalışmada, katkısız Cu_xS filmlerinin üretimi için titreşim frekansı 100 kHz ve ortalama damlacık boyutu 20 μm olan paslanmaz çelikten yapılmış ultrasonik püskürtme başlığı kullanılmıştır.

3.3.3. Taban Sıcaklığı

Damlacıklar sıcak olan tabana ulaştığı anda kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir (Ateş 2005). Bundan dolayı kimyasal püskürtme tekniğinde taban sıcaklığı üretilen filmlerin fiziksel özelliklerini değiştirecek çok önemli bir parametredir. Taban sıcaklığı filmin oluşumu için uygun değerde değilse filmlerin cam yüzeye tutunması zayıf veya kuvvetli olabilir. Ayrıca taban sıcaklığının yüksek veya düşük olması filmlerin kalınlığını da etkilemektedir.

Bu çalışmada taban sıcaklığını sağlamak için 5 kW gücünde elektrik ısıtıcı kullanılmıştır. Cam tabanlar gömme rezistanslı bronz bloklar üzerine yerleştirilmiştir. Cam tabanlar ile termoçift arasındaki ısı teması ise indiyum (In) ile sağlanmıştır. Taban sıcaklığı demir-konstantan termoçiftin çıkışına bir dijital gösterge bağlanarak direkt olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada Cu_xS filmleri 240, 280, 320 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilmiştir.

3.3.4 Püskürtme Hızı ve Zamanı

Akış hızı ölçer olarak bilinen flowmeter yardımıyla püskürtülen çözeltinin akış hızı kontrol altına alınır ve istenilen değere ayarlanarak ölçülebilir. Ayrıca, püskürtülen toplam çözeltinin miktarının püskürtme zamanına oranından da akış hızını ölçebiliriz. Püskürtme hızı, elde edilecek olan filmin yüzey morfolojisi, kalınlıkları, fiziksel özellikleri ve kalitesi üzerindeki en önemli parametrelerdendir. Çözelti akış hızının yüksek değerde olması taban sıcaklığının kontrolünü zorlaştırmakta, film yüzeylerinde tortuların oluşmasına sebep olmakta ve filmlerin fiziksel özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Tam tersi bir şekilde çözelti akış hızının düşük olması ise enerji ve zaman kaybına neden olmaktadır. Bu çalışmada püskürtme zamanı 20 dk olarak seçilmiş ve akış hızı yaklaşık 5 ml/dak olarak ayarlanarak bir kronometre ile ölçülmüştür.

3.3.5. Püskürtme Basıncı

Kimyasal püskürtme tekniğinde taşıyıcı gazın basıncı filmlerin hem oluşumu hem de fiziksel özellikleri üzerinde etkiye sahiptir. Bu teknikte taşıyıcı gaz olarak azot gazı veya sıkıştırılmış hava kullanılır. Basınç miktarının artırılması cam tabanların hızlı soğumasına, azaltılması da film oluşumunun tam olarak gerçekleşmemesine neden olabilir.

Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak hava kullanılmıştır. Hava basıncı, kompresör üzerinde el ile kontrol edilebilen 0-10 bar aralıklı bir manometre yardımı ile ~1 bar olacak şekilde sabit tutulmuştur.

3.4. Cu_xS Filmlerin Elde Edilmesi

3.4.1. Çözelti Hazırlama

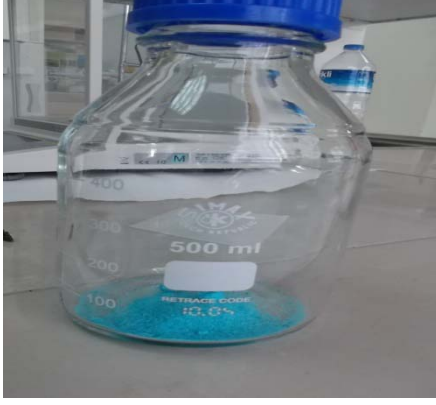
Cu_xS filmlerini elde etmede taban olarak kullanılan payreks camlar ~1x1 cm² ebatında kesilerek, içerisinde deiyonize su bulunan ultrasonik temizleyici banyosunun içerisine konulmuştur ve yaklaşık 15 dakika boyunca temizlenmiştir. Bu işlemin ardından cam tabanlar kurutma kağıtlarıyla kurutulduktan sonra yerleştirilmek için hazır hale getirilir.

Filmlerin üretilmesi için ilk olarak Cu ve S elementlerini içeren kimyasal maddelerin çözeltiler belirli molaritelerde hazırlanmış ve çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Çözeltinin hazırlanması için deiyonize suyun hazırlanması

Çözeltiler hazırlanırken Cu kaynağı olarak 0,01 molar $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, S kaynağı olarak 0,05 molar thiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Çözeltinin hazırlanması için kimyasalların hazırlanması ve tartılması

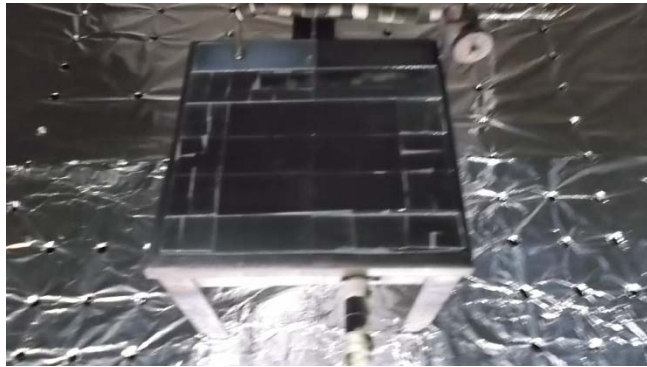
Püskürtme işleminden önce cam tabanların konulduğu bronz blok zımparalanıp temizlenmiştir. Tabanlar bronz blok üzerine yerleştirilmiş ve ısı kontrolünü sağlamak için termoçift ile cam tabanlar arasına az miktarda indiyum yerleştirilmiştir.

Püskürtme işlemine başlamadan önce cam tabanlara püskürtme başlığının ucundaki çözelti damlacıklarının düşmesini engellemek için, sürgüyle hareket ettirdiğimiz kap püskürtme başlığının ağız kısmına gelecek şekilde sürülerek çözelti damlacıklarının akışı engellenmiştir. Üzerine püskürtülecek cam tabanlar merkezde olacak şekilde bakır blok üzerine yaklaşık 90 cm^2 'lik bir alana düzgün ve aralarında hiçbir boşluk olmayacak şekilde dizilmişlerdir. Bu işlemleri bitirdikten sonra deneyin hazır hale getirilebilmesi için püskürtme odasının penceresi kapatılır.



Şekil 3.6. UKP sisteminde püskürtmenin gerçekleştiği püskürtme başlığı

Cu_xS filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 240, 280 ve 320 ± 5°C taban sıcaklıklarında mikroskop cam tabanlar üzerine 20 dakika süre ile püskürtülmüştür.



Şekil 3.7 Püskürtmenin yapıldığı cam altaşlar

Taban sıcaklığı elektrik ısıtıcısıyla sağlanmış ve termoçift ile kontrol edilmiştir. Termoçift ve taban arasındaki temas In ile sağlanmıştır.

Filmlerin oluşturulmasından sonra çözelti akışı durdurulur ve yaklaşık olarak 15 dakika hava akışı sağlanmıştır. Daha sonra üretilen filmler püskürtme kabini içerisinde soğutulmak için hiçbir işlem yapılmadan kendi halinde bırakılmıştır. Filmlerin soğutulmasının ardından, bu filmler arasından genellikle püskürtme konisinin merkezinde oluşan filmler tercih edilmektedir. Bunun nedeni, üretilen filmlerin düzgün kalınlıkta oluşmaması ve daha homojen filmlerin püskürtme konisinin merkezinde üretilmesidir. Katkısız Cu_xS filmlerin üretim parametreleri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Cu_xS filmlerinin üretim parametreleri

Malzeme	Cu_xS
Kullanılan Çözeltiler	$CuCl_2 \cdot H_2O$, $CS(NH_2)_2$
Çözelti Molariteleri	0,01 M ($CuCl_2 \cdot H_2O$), 0,05M $CS(NH_2)_2$
Taban Sıcaklığı	240±5 °C, 280±5 °C, 320±5 °C
Püskürtme hızı ve Zamanı	~5ml/dk ve ~20 dk
Başlangıç Çözelti Miktarı	100 ml
Taşıyıcı Gaz	Basıncılı hava (~1 bar)

3.5. Yapılan Analizler ve Kullanılan Ölçüm Cihazları

Üretilen filmlerin basit ve ekonomik koşullarda üretilmesinin yanında karakteristik özelliklerinin bilinmesi ve analizlerin dikkatli bir şekilde yapılması gerekmektedir. Bu amaçla farklı alttaş sıcaklarındaki Cu_xS filmlerinin özelliklerini incelemek için aşağıda verilen ölçüm cihazları kullanılmıştır.

Üretilen tüm filmlerin kalınlıklarını ve optik özelliklerini belirlemek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletken Analiz Laboratuvarı’nda bulunan “PHE 102 Spektroskopik Elipsometre ve Shimadzu-SolidSpec-3700 UV-VIS-NIR spektrofotometre” cihazları kullanılmıştır. Ayrıca 200-1100 nm dalgaboyu aralığındaki optik metot ile tüm filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g) belirlenmiştir.

Üretilen filmlerin üç boyutlu yüzey görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletken Analiz Laboratuvarında bulunan “Park System XE 70 model” Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ile “non-contact” modda yaklaşık 300 kHz titreşim frekansında ve 0.6 Hz tarama hızında, hava ortamında, oda sıcaklığında alınmıştır. Yay ve uç Si’den yapılmıştır ve yay sabiti 40 N/m’dir. Ayrıca ortalama (R_a) ve rms (R_q) pürüzlülük değerleri “XEI version 1.7.1” yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Tüm filmler için görüntüler $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanlı bölgeler taranarak alınmıştır ve pürüzlülük değerleri de tüm taranan bölge üzerinden belirlenmiştir.

Filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için X-ışını kırınım (XRD) desenleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan “Bruker D8 advanced diffractometer” cihazında $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ dalga boylu $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme dereceleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak filmlerin yapısal özellikleri belirlenmiştir. XRD desenlerinden alınan kırınım açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d) ve yarı pik genişliği ($\Delta 2\theta$) değerleri kullanılarak; tane boyutu değeri belirlenmiştir.

Üretilen filmlerin elektriksel özellikleri ve parametreleri Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü Güneş Gözesi Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarı’nda bulunan “HMS-3000 Manual Ver 3.5.1” cihazı kullanılarak dört-uç yöntemi ile belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Cu_xS Filmlerinin Optik Özellikleri

4.1.1. Giriş

Optik özellik malzemenin ışık ile etkileşmesi sonucu oluşur. Kullanılacak olan malzemedeki elektronlar ile gönderilen foton arasındaki etkileşmeler sonucunda soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir ve bunlar malzemenin optik özelliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar.

Işık elektromanyetik bir dalgadır ve elektromanyetik dalgalar birbirlerine dik elektrik ve manyetik bileşenlerden oluşur. Elektromanyetik dalgaların foton denilen küçük parçacıklar tarafından yayılan enerjileri vardır. Elektromanyetik dalgalar malzemede bulunan elektronlar, elektriksel kutuplar ve iyonlarla etkileşerek optik özellikleri ortaya çıkarır. Bir malzemenin optik özelliklerini belirleyen unsurlarını yansıma, kırılma, soğurma, geçirgenlik, renklilik ve saydamlık olarak sıralayabiliriz.

Her yarıiletken malzemenin kendisine ait bir yasak enerji bant aralığı vardır. Bu yasak enerji bant aralığına eşit ya da daha fazla foton enerjisi geldiğinde, yarıiletkenin değerlik bandında bulunan bir elektron bu gelen fotonu soğurur ve elektronu valans bandından iletim bandına doğru hareket ettirir. Malzeme üzerine gönderilen fotonların enerjisi, yasak enerji bant aralığında küçük olduğu durumda elektronun iletimi gerçekleşmez ve malzeme saydam olarak davranır. Bu yüzden yarıiletkenler kısa dalga boylu fotonlar için soğurucu, uzun dalga boylu fotonlar için ise saydamdırlar (Smith ve ark. 1990).

Optoelektronik aygıtlarda ve fotovoltaik güneş pillerinde kullanılacak olan yarıiletken malzemelerin uygun optik özelliklere sahip olması istenir. Bu yüzden elde edilen yarıiletken malzemelerin optik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmesi gerekir. Bu çalışmada Cu_xS filmlerinin UV spektrofotometre ve spektroskopik elipsometre

cihazların kullanılarak alınan ölçümlerinden faydalanılarak optik özellikleri incelenmiş ve farklı alt taban sıcaklıklarının etkisi araştırılmıştır.

4.1.2. Temel Soğurma

Optik ölçümler yarıiletkenlerin bant yapılarını belirlenmesinde çok büyük bir anlam taşır. Uyarılmış fotonun elektronik geçişleri, farklı bantlar arasında ya da tıpkı serbest taşıyıcı soğrulması gibi tek bir bant içerisinde gerçekleşebilir ve enerji bant aralığının belirlenmesinde etkin rol oynar. Optik ölçümler ayrıca örgü titreşimleri olan fonon çalışmalarında da kullanılabilir. Yarıiletkenin optiksel özellikleri, kompleks kırılma indisi ile değişiklik gösterir.

$$\bar{n} = n_r - ik_e \quad (4.1)$$

Kırılma indisinin gerçek kısmı n_r , λ_0 dalga boyuna sahip bir vakum ortamındaki yayılma hızını belirler.

$$n_r = \frac{c}{v} = \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad (4.2)$$

Sanal kısmı k_e ise sönüm katsayısı olarak adlandırılır ve soğurma katsayısını belirler.

$$\alpha = \frac{4\pi k_e}{\lambda} \quad (4.3)$$

Yarıiletkenlerde soğurma katsayısı dalgaboyuna ya da foton enerjisine bağlı güçlü bir fonksiyondur. Soğurma yüzeyine yakın bölgede, soğurma katsayısı şu şekilde ifade edilir:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^\gamma \quad (4.4)$$

Denklemden ifade edilen $h\nu$ foton enerjisi ve γ bir sabittir. Bantlar arasında izinli ve yasaklı olmak üzere iki farklı geçiş bulunmaktadır. Doğrudan bant aralıklı malzemeler

için, Şekil 4.1 (a) ve (b) de görüldüğü gibi, geçişler çoğunlukla aynı k değerindeki iki bant arasında meydana gelmektedir. İzinli doğrudan geçişler tüm k değerlerinde gerçekleşiyorken, yasaklı doğrudan geçişler yalnızca $k \neq 0$ durumunda gerçekleşir. Tek elektron yaklaşımında, γ izinli ve yasaklı doğrudan geçişler için sırasıyla $1/2$ ve $3/2$ 'e eşittir. Dikkat edilmelidir ki $k=0$ 'da tanımlanan bant aralığı için, sadece izinli geçiş ($\gamma=1/2$) gerçekleşir ve böylece deneysel olarak bant aralığının belirlenmesinde kullanılır. Şekil 4.1'de gösterilen dolaylı geçişler için, momentumu korumak için fononlara ihtiyaç duyulur. Bu geçişlerde, (E_p) enerjili fononlar ya soğrulur ya da yayılır ve soğurma katsayısı şu şekilde düzenlenir:

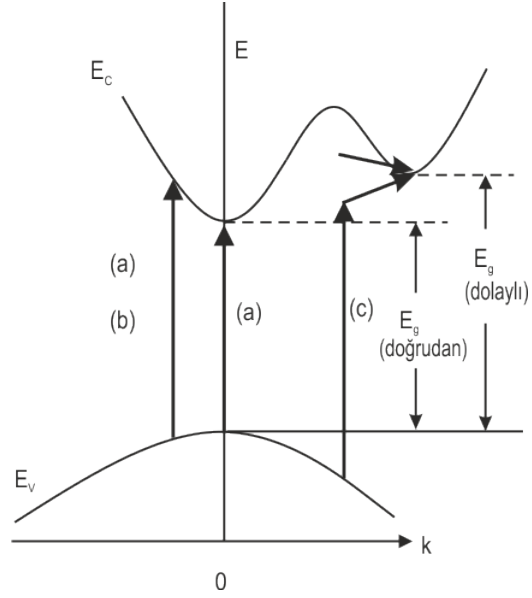
$$\alpha \propto (h\nu - E_g \pm E_p)^\gamma \quad (4.5)$$

$$\alpha \propto (h\nu - E_g + E_p)^\gamma \quad (\text{fonon soğurulması için}) \quad (4.6)$$

$$\alpha \propto (h\nu - E_g - E_p)^\gamma \quad (\text{fonon yayımlanması için}) \quad (4.7)$$

Buradaki γ sabiti, izinli ve yasaklı dolaylı geçişler için sırasıyla 2 ve 3 değerine eşittir.

($E_g - h\nu$) değerleri ile uyarımın bağlanma enerjisi karşılaştırılabilir olduğu soğurma yüzeyinin yakınında, serbest elektron ve boşluk arasındaki Coulomb etkileşimi dikkate alınmalıdır. Soğurma için gerekli foton enerjisi bu bağlanma enerjisi tarafından düşürülür. $h\nu \leq E_g$ için soğurma, soğurma esasında sürekli olarak karışıp kaybolur. Temel soğurma ilkesine göre $h\nu \gg E_g$ durumunda soğurma gerçekleşir.



Şekil 4.1 Optiksel geçişler: (a) İzinli ve (b) yasaklı doğrudan geçişler; (c) fonon yayılımı (yukarı ok) ve fonon soğrulması (aşağı ok) için gerekli dolaylı geçiş

Işık bir yarıiletken boyunca hareket ettiğinde, ışık soğrulur ve elektron-boşluk çiftinin oluşumu (G_e) gerçekleşir, ve ışığın şiddetinin P_{op} mesafeye bağlı değişimi şu şekilde olur

$$\frac{dP_{op}(x)}{dx} = -\alpha P_{op}(x) = G_e h\nu \quad (4.8)$$

Yukarıdaki denklemin çözümü şiddetin eksponensiyel azalmasını verir

$$P_{op}(x) = P_0(1-R) \exp(-\alpha x) \quad (4.9)$$

Denklemden ifade edilen P_0 dışardan gelen ışığın şiddeti ve R ise gelen ışığın yarıiletken arayüzeyinde yansımadır,

$$R = \frac{(1-n_r)^2 + k_e^2}{(1+n_r)^2 + k_e^2} \quad (4.10)$$

W kalınlığındaki bir yarıiletken örneğinde, 2 ara yüzey arasında çoklu yansımalar meydana gelir. Geri yöndeki tüm ışık bileşenlerinin toplayarak, toplam yansımaya katsayısı şu şekilde hesaplanır:

$$R_{\Sigma} = R \left[1 + \frac{(1-R)^2 \exp(-2\alpha W)}{1-R^2 \exp(-2\alpha W)} \right] \quad (4.11)$$

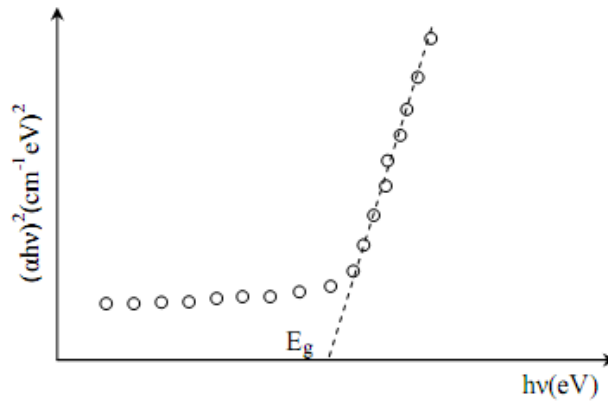
ve toplam geçiş katsayısı şu şekilde verilir:

$$T_{\Sigma} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha W)}{1-R^2 \exp(-2\alpha W)} \quad (4.12)$$

T_{Σ} geçiş katsayısı ve R_{Σ} yansımaya katsayısı ölçülen iki önemli niceliktir. Gelen ışındaki $T_{\Sigma}-\lambda$ ve $R_{\Sigma}-\lambda$ verilerini analiz ederek ya da farklı ışın açıları için R_{Σ} ya da T_{Σ} üzerinde gözlemler yaparak her iki n_r ve k_e ifadesi elde edilebilir ve bu değerler bantlar arasındaki geçiş enerjisiyle ilişkilidirler (Sze ve Kwok, 2007).

4.1.3. Optik Metotla Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Optik metot genellikle geniş bant aralıklı yarıiletken malzemelerin yasak enerji bant aralıklarını belirlemek için kullanılır. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken malzemede soğurma spektrumundan faydalanılarak $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin $h\nu$ enerjisine göre değişim grafiği çizilir ve grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n}=0$ ' da kestiği noktanın enerji değeri, elde edilen yarıiletken malzemenin yasak enerji bant aralığı değerini verir. Bu yöntem "optik metod" olarak bilinir (Pankove 1971).

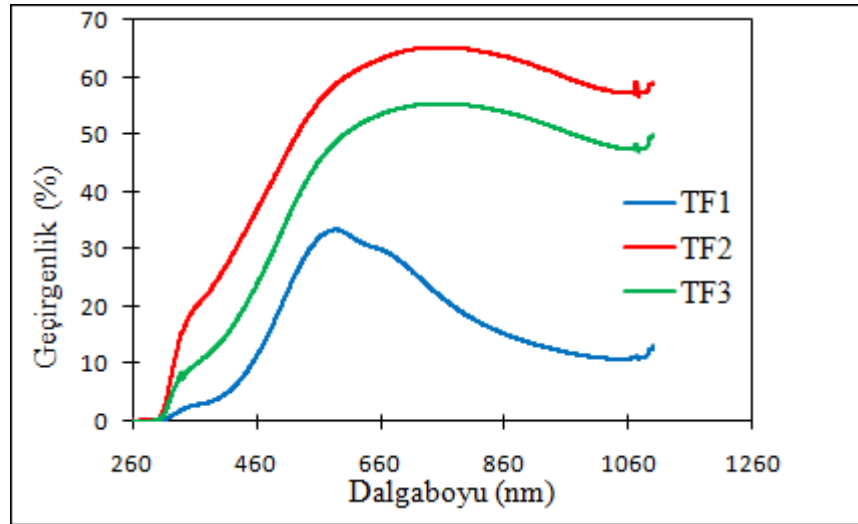


Şekil 4.2. Doğrudan bant aralıklı yarıiletken için soğurma katsayısının foton enerjisine göre değişim grafiğinden yasak enerji aralığının belirlenmesi

4.1.4. Cu_xS Filmlerinin Optik Geçirgenlik Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

Ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemiyle 240, 280 ve 320±5°C taban sıcaklıklarında üretilen Cu_xS filmlerinin optik geçirgenlik Spektrumları ve yasak enerji aralıkları 200 - 1100 nm tarama bölgesinde Shimadzu-SolidSpec-3700 UV-VIS-NIR Spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir.

Üretilen filmlerin optik geçirgenlik spektrumları verileri neticesinde $\gamma = 1/2$ en uygun değere sahip olduğu çizilen grafiklerden tespit edilmiştir. Bu değer bize geçişlerin direkt band geçişlerine sahip olduğunu gösterir.



Şekil 4.3. Cu_xS filmlerinin geçirgenlik spektrumu

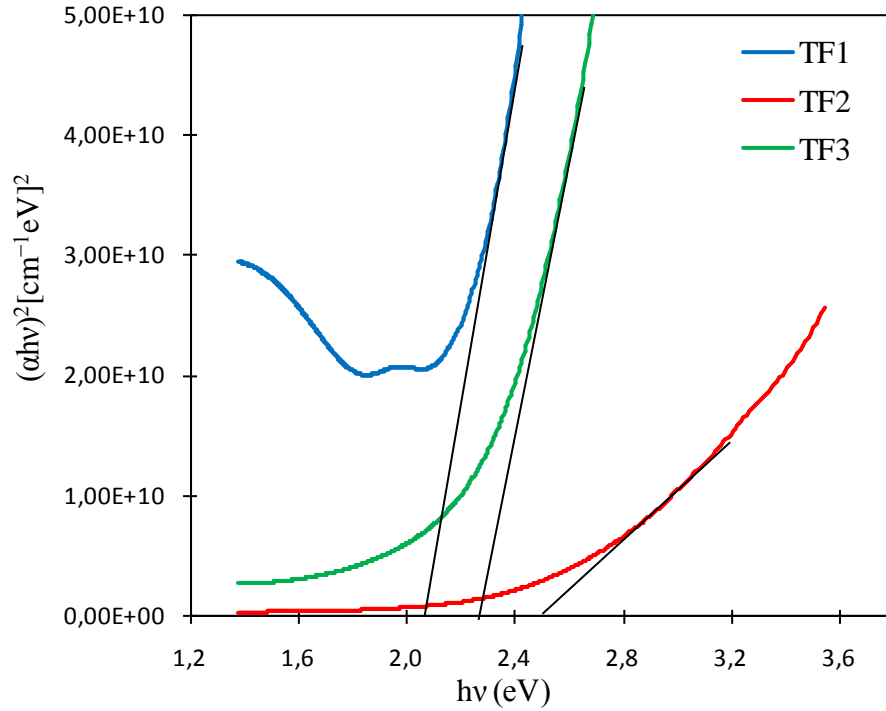
Şekil 4.3'te gösterilen farklı taban sıcaklıklarında elde edilen Cu_xS yarıiletken filmlerinin geçirgenlik spektrumları görülmektedir. TF2 ve TF3 filmleri için 400-700 nm arasında keskin bir şekilde artış görülmektedir. Materyaller 400-700 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik özellikleri artış göstermektedir. Aynı şekilde TF1 filmi için 400-570 nm arasında belirgin bir artış görülmektedir ve bu dalgaboyu aralığında geçirgenlik özellikleri artış göstermektedir. Elde edilen tüm filmlerde 400 nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında soğurucu özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.3'te gösterilen geçirgenlik değerlerine göre, farklı alttaş sıcaklıklarında üretilmiş TF1, TF2 ve TF3 filmlerinin görünür bölgede geçirgenlik değerleri sırasıyla ~%33, %65

ve %55 bulunmuştur. Bu değerlere göre görülmüştür ki alttaş sıcaklığının filmlerin geçirgenlik değerlerinde artış göstermiştir. Fakat ikili faza sahip olan TF3 filminin Cu_2S fazının varlığından dolayı geçirgenlik değerinde azalma tespit edilmiştir. Ayrıca film kalınlıklarının artmasıyla geçirgenlik değerlerinde artış olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.2. Cu_xS filmlerinin oda sıcaklığındaki kalınlık ve yasak enerji aralığı değerleri

Numune	E_g (eV)	Kalınlık (nm)
TF1	2,07	160
TF2	2,50	380
TF3	2,26	172



Şekil 4.4 Cu_xS filmlerinin oda sıcaklığındaki $hv \sim (\alpha hv)^2$ değişim grafiği

Şekil 4.4'de, farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen Cu_xS ince filmlerinin $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimini göstermektedir. Bu şekilden faydalanarak üretilen filmlerin yasak enerji bant aralıkları belirlendi. TF1, TF2 ve TF3 filmleri için hesaplanan E_g değerleri sırasıyla 2,07, 2,50 ve 2,28 eV'dur (Çizelge 3.2). Filmlerin kalınlıkları arttıkça E_g değerlerinin arttığı belirlendi. Üretilen Cu_xS filmlerin E_g değerlerinde diğer önemli

bir etkiyi Cu_xS fazları sağlamaktadır. Bu sebepten dolayı, TF1 filmi için XRD karakterizasyonundan da görüldüğü gibi tek fazlı CuS fazı olduğu tespit edilmiştir ve hesaplanan 2,07 eV'luk değer literatürle uyum içindedir (Zhu ve ark. 2004, Grozdanov ve ark. 1995). TF2 filminin XRD örneğinde tek faz olan $Cu_{1,765}S$ fazı görülmüş. TF2 filmi için hesaplanan E_g değeri 2,50 eV'tur ve bu fazda literatürde herhangi bir E_g değeri görülmemiştir. Fakat TF2 filmi için bant aralığı, E_g değeri 2,54 eV (Behboudnia ve ark. 2007) olan $Cu_{1,75}$ fazına yakın olduğu tahmin edilebilir. TF3 filminin filmi için XRD örneğinde ikili faz olan $Cu_{1,765}S$ ve Cu_2S fazı görülmüştür. TF3 filmi için ölçülen E_g değeri 2,28 eV olarak bulunmuştur. Buradaki E_g değerinin TF2 filmine göre düşük çıkmasında, kalınlığının daha düşük olmasının yanı sıra E_g değeri 1,5 eV (Yu ve ark. 2010) olan Cu_2S fazının azalma eğilimi göstermiş olmasıdır.

4.2. Cu_xS Filmlerinin Yapısal Özellikleri

4.2.1. Giriş

Günümüzde üretilen yarıiletken malzemelerin teknolojik uygulamalardaki potansiyelini ve kalitesini belirleyen en önemli özelliklerinden biri de yapısal özelliklerdir. Bu yüzden çeşitli elektron mikroskopları kullanarak üretilen malzemenin atomik yapısını yüksek çözünürlükte görüntülemek mümkündür. Ancak, yarıiletken malzemelerin yapılarının incelenmesi ve özelliklerinin belirlenmesi için uygun kırınım teknikleri kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği x-ışınları kırınım (XRD) tekniğidir.

XRD ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilir. İncelenecek olan filmlerin kristalleşme seviyeleri, desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri referans olarak öğrenilebilir.



Şekil 4.5. X-ışını difraktometresi (Bruker marka D 8 Advance Model)

Bu bölümde Cu_xS filmlerinin yapısal özelliklerini alttaş sıcaklığına bağlı değişimi görmek amacıyla $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ dalgaboylu $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında alınan X-ışını kırınım (XRD) desenleri yardımı ile araştırılmış ve bazı yapısal parametreleri hesaplanarak yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu işlem için Şekil 4.5'te gösterilen Bruker marka D 8 Advance Model difraktometresi kullanıldı.

4.2.2. Yapısal Özellikler

Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur. Malzemenin dış yüzeyinin makroskopik ve mikroskopik olarak incelenmesiyle kristal katıların yapıları hakkında detaylı bilgiler elde edilir. X-ışını kırınımı (XRD) genellikle katıların kristal yapılarını incelemek için kullanılan bir tekniktir (Goldstein ve ark. 1992)

Görünür ışık kullanarak kristalin iç yapısını tayin edemeyiz. Bunun için kristal yapıları inceleyebilmek için dalga boyları görünür ışığa nazaran çok daha küçük olan elektromanyetik dalgalara ve madde dalgalarına ihtiyaç vardır. X-ışınlarının elektromanyetik spektrumundaki yeri 0,1-100 Å olan elektromanyetik dalgalardır yani atomlar arası mesafeyle kıyaslanabilir boyuttur ve bu durum kristal hakkında bilgi edinmeyi sağlar. X-ışınları kırınımı ile yapılan incelemelerde, dalga boyu 0,2 Å ile 2,5 Å arasında değişen ışınlar kullanılmaktadır (Kittel 1996).

XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit X-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak X-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit X-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı yardımıyla yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır.

Hızlandırılmış bu yüksek enerjili elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarpar ve ardından anotun elektron kabuklarına girerler. Çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektron bu yüksek enerjili elektron demeti tarafından koparılırsa kararsız durumunda olur ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektronun daha düşük enerjili seviyeye geçmesinden kaynaklı enerji farkı, karakteristik X-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.13)$$

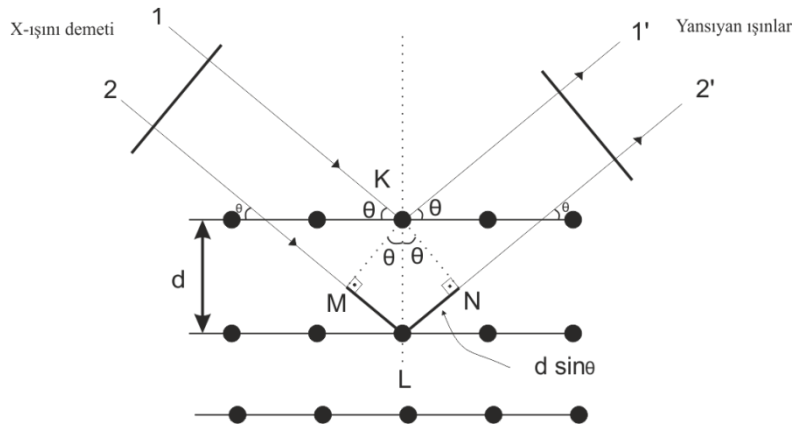
bağıntısıyla belirlenir. Burada; h: Planck sabiti ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s), c: ışık hızı ($3 \cdot 10^8$ m/s), λ ise X-ışınının dalga boyudur.

Kristallerde kırınım olayını fiziksel bir modele oturtmamızı sağlayan Bragg Kanunu önemli sonuçlar ortaya koyar. Bu kanunu açıklayabilmek için Şekil 4.6'te görüldüğü gibi bir kristal yapıda yer alan birbirine paralel atomik düzlemleri düşünelim. Bu birbirine paralel d mesafesindeki atomik düzlem takımına λ dalga boylu X-ışınlarının θ açısında geldiğini varsayalım. Kristal düzleminde yansıyan X-ışınları düzlemlerle θ açısı yapacak şekilde Snell yasasına (geliş açısı ile yansıma açısı birbirine eşittir) göre yansır. Bu durumda kristal düzleminde yansıyan ışın, gelen ışın gibi düzlem ile aynı θ açısı yapacaktır. Paralel düzlemlerden yansıyan (kırınımına uğrayan) ışınlar, yapıcı ya

da yıkıcı girişimleri sonucu yol farkından dolayı, bazı yönlerde birbirini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise birbirini zayıflatırlar. Şekil 4.6'da görülebileceği gibi, girişim yapıcı ise 1' nolu ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı gelen ışınlar arasındaki yol farkının λ dalga boyunun tam katlarına eşittir (Cullity 1996, Dikici 1993). Böylece gelen ışınlar arasındaki yol farkı,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (4.14)$$

elde edilir. Burada, d ; kristal düzlemleri arasındaki mesafe, n ; 1,2,3... değerlerini alabilen yansıma mertebesi; λ ; gelen ışının dalga boyu θ ise, kristal düzlemleri üzerine düşen ışınların düzlemlerle yaptıkları açıdır. Bu eşitlik Bragg Yasası olarak adlandırılır ve bu yasa paralel örgü düzlemleri tarafından saçılan X-ışınlarının yapıcı girişimi için gerekli olan koşulu öngörür (Turan 2007). Bu ifadeye göre gelen ışınlar arasındaki yol farkı ancak gelen ışının bazı açılarında dalga boyunun tam katları olur. Bu açığa Bragg açısı denir. X-ışını kristalografisinde genellikle birinci mertebe ile çalışılır ($n=1$). Çünkü kırınıma uğrayan ışının şiddeti hızla azalır. Deneysel bakımdan Bragg yasasından iki şekilde faydalanılarak dalga boyu bilinen X-ışını kullanarak, Bragg açısı θ ' nin ölçülmesiyle kristal içindeki paralel düzlemler arası mesafe ' d ' bulunabilir. Buna ilave olarak, kristal içindeki atom koordinatlarını veren Bragg yansımalarının şiddeti ölçülerek kristal yapı analizi gerçekleştirilir. Buna, X-ışınları kristal yapı analizi denir.



Şekil 4.6. Kristalde X-ışını kırınımı (Ladd ve Palmer, 1978)

4.2.3. Cu_xS İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin Analizi

Ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemi ile farklı alttaş sıcaklıklarında elde edilen Cu_xS filmlerinin X-ışını kırınım desenleri, D8 Advanced Diffractometer sisteminde $\lambda=1,5406$ Å dalgalı CuK α ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenlerine ait veriler Çizelge 3.3 - 3.5'te verilmiştir.

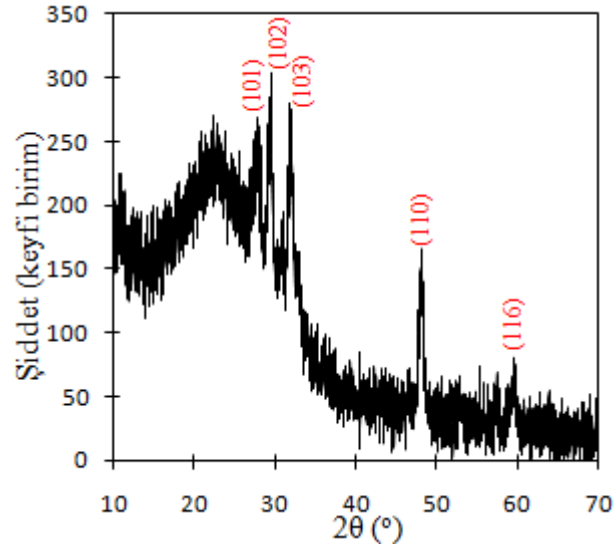
Cu_xS filmlerinin X-ışını kırınım (XRD) desenleri Şekil 4.3-4.5'te verilmiştir. Cam tabanlar üzerine püskürtülen filmlerin kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri ve genişlikleri arasındaki farklar kristalleşmenin olduğunu belirlenmesini sağlar. XRD desenlerinde görülen farklı şiddet ve yarı pik genişliklerine sahip pikler tüm filmlerin polikristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenlerinden tane boyutları Scherer formülü,

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.15)$$

kullanılarak hesaplanmıştır (Cullity ve Stock, 2001). Burada, D tane boyutunu, λ gelen x-ışınının dalgalı boyunu, β yarı maksimum şiddetin radyal çizgi genişliği ni ve θ Bragg açısını göstermektedir.

Çizelge 3.3. 240°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni verileri

Pik	2 θ (derece)	Faz	(hkl)	d(Å)
1	27,74	CuS	(101)	3,22
2	29,48	CuS	(102)	3,03
3	31,76	CuS	(103)	2,80
4	48,24	CuS	(110)	1,89
5	59,64	CuS	(116)	1,55

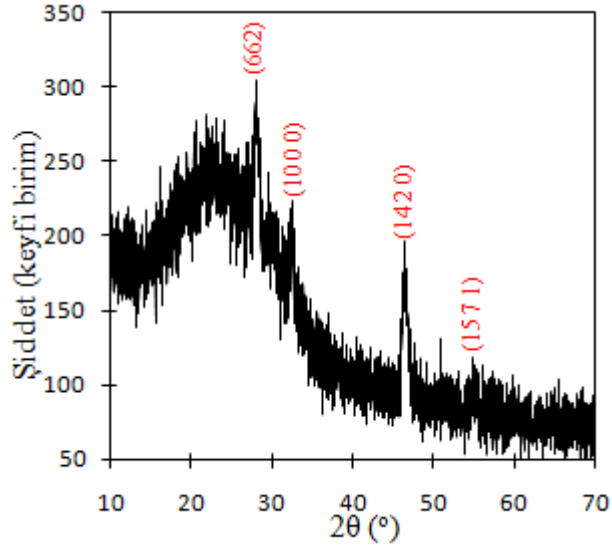


Şekil 4.7. 240°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.7’de UKP yöntemiyle 240°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni verilmektedir. Bu kırınım deseni üzerinde, şiddetleri ve genişlikleri birbirinden farklı olan beş belirgin pik gözlenmektedir. Bu sıcaklıkta elde edilen film, tek fazlı hekzagonal (PDF 6-0464) CuS yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu piklerin (101), (102), (103), (110) ve (116) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir. Burada, $2\theta=48,24^\circ$ deki pik diğer piklere göre daha şiddetli ve tercihli yönelim (110) doğrultusundadır.

Çizelge 3.4. 280°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni verileri

Pik	2θ (derece)	Faz	(hkl)	$d(\text{Å})$
1	28,16	$Cu_{1,765}S$	(662)	3,18
2	32,26	$Cu_{1,765}S$	(10 00)	2,76
3	46,46	$Cu_{1,765}S$	(14 2 0)	1,95
4	54,80	$Cu_{1,765}S$	(15 7 1)	1,67

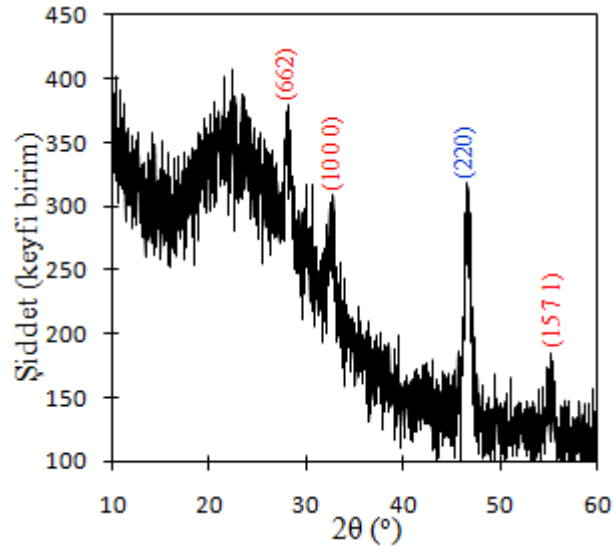


Şekil 4.8. 280°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.8 'de UKP yöntemiyle 280°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni verilmektedir. Bu kırınım deseni üzerinde, şiddetleri ve genişlikleri birbirinden farklı olan 4 belirgin pik gözlenmektedir. Bu sıcaklıkta elde edilen film, tek fazlı kübik (PDF 23-0960) $Cu_{1,765}S$ yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu piklerin (662), (10 00), (14 2 0) ve (15 7 1) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Burada, $2\theta=46,46^\circ$ deki pik diğer piklere göre daha şiddetli ve tercihli yönelim (14 20) doğrultusundadır.

Çizelge 3.5. 320°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni verileri

Pik	2θ (derece)	Faz	(hkl)	$d(\text{Å})$
1	27,92	$Cu_{1,765}S$	(662)	3,18
2	32,44	$Cu_{1,765}S$	(10 00)	2,76
3	46,62	Cu_2S	(220)	1,95
4	54,78	$Cu_{1,765}S$	(15 71)	1,67



Şekil 4.9. 320°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.9'da UKP yöntemiyle 320°C alttaş sıcaklığında elde edilen Cu_xS filminin X-ışını kırınım deseni verilmektedir. Bu kırınım deseni üzerinde, şiddetleri ve genişlikleri birbirinden farklı olan 4 belirgin pik gözlenmektedir. Bu sıcaklıkta elde edilen film, iki fazlı kübik (PDF 23-0960) $Cu_{1,765}S$ ve kübik Cu_2S (PDF 2-1287) yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu piklerin $Cu_{1,765}S$ fazı için (662), (10 00), (15 7 1) ve Cu_2S fazı için (220) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Burada, $2\theta = 46,62^\circ$ deki pik diğer piklere göre daha şiddetli ve tercihli yönelim (220) doğrultusundadır.

Tüm bu veriler ışığında görülmüştür ki, alttaş sıcaklığının Cu_xS fazlarının oluşmasında önemli bir etkiye sahiptir. 240 ve 280°C da tekli faz olan CuS ve $Cu_{1,765}$ fazları görülmüştür. Yüksek sıcaklık olan 320°C da ise ikili faz olan Cu_2S ve $Cu_{1,765}$ gözlemlenmiştir. Sonuç olarak yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe Cu_2S fazının ortaya çıktığı düşünülebilir.

Scherrer formülü yardımıyla hesaplanan filmlerin tane boyutları TF1, TF2 ve TF3 için sırasıyla 11,92, 10,8 ve 9,6 nm olarak bulunmuştur. Tane boyutlarının küçülmesinde alttaş sıcaklığının artışının önemli bir etkisi olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu nedenle uygun düşük alttaş sıcaklığı koşullarında Cu_xS filmlerinin üretilmesi kristalleşmeyi zenginleştireceğini düşünmekteyiz.

4.3. Cu_xS Filmlerinin Yüzeysel Özellikleri

4.3.1 Giriş

Günümüzde farklı materyaller kullanılarak üretilen yarıiletken ince filmlerin, sanayide ve bilimsel çalışmalarda ihtiyacın karşılanmasında etkin bir role sahiptir. Fakat elde edilen bu filmlerin kullanım ihtiyacına göre çeşitli karakterizasyonlarının yapılması gerekmektedir. Bunlardan birisi, filmlerin yüzeysel özelliklerinin karakterize edilmesidir. Elde edilen yeni tür materyallerin temel özelliklerinin belirlenmesi SEM, EDS, TEM, TTM ve AKM kullanılarak yapılabilmektedir. Üretilen filmlerin nano boyutta yüzey özelliklerini ve yüzey pürüzlülüklerini Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) kullanılarak detaylı bilgiye sahip olunabilir.

Bu bölümde Cu_xS filmlerinin yüzey topografilerini ve pürüzlülük değerlerini AKM kullanarak incelenmiştir ve Cu_xS filmlerinin yüzey özellikleri üzerine alttaş sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

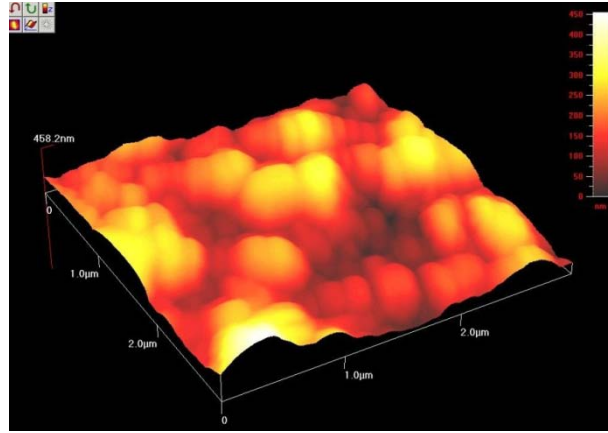
4.3.2. Cu_xS Filmlerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri

Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) bir tür incelenecek örneği tarama mikroskobudur. AKM, 1986 yılında atomik ve moleküler çözünürlükte yüzey topografisini doğrudan görüntülemek için icat edilmiştir. Binning ve Rohrer tarafından IBM Research - Zürih'te icat edilen bu cihaz daha sonra bilim tarihinde önemli bir yere sahip olduğundan dolayı Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür. Atomik Kuvvet Mikroskobu, malzemelerin yüzey topografisini çok hassas bir iğnenin ucu ile taranarak atomlar arası kuvvetleri nanonewton hassasiyetinde ölçebilen bir metottur. AKM ile sıvı, hava ve vakum ortamlarında çalıştırılabilir ve hem yalıtkan hem de iletken malzemeler incelenebilir. Temel çalışma prensibi alttaş ve iğne arasındaki etkileşimlere dayanır. AKM sistemleri malzemelerin özelliklerine bağlı olarak çok farklı uygulama alanlarına sahiptir. Malzemenin özelliklerine göre farklı AFM modları kullanılabilir (Xie ve ark. 2006).

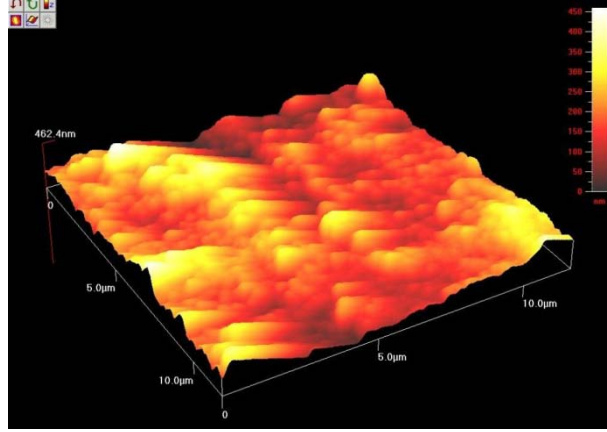
Üretilen filmlerin AKM görüntüleri Park System XE 70 model AKM cihazı kullanılarak alınmıştır. Cu_xS filmlerinin AKM görüntüleri Şekil 4.10 – 4.12’de verilmiştir.

Film yüzeyleri üzerinde oluşan beyaz bölgeler atomların birbiri üstüne yığılarak oluşturdukları kümeleri gösterirken, oluşan siyah bölgeler ise o bölgenin yeteri kadar dolduramadığı ya da bir başka deyişle boşlukların meydana geldiğini göstermektedir. Bu boşlukların oluşmasındaki ana sebep ise püskürtme esnasında atomların bu bölgeye yönelmemesinden kaynaklanmaktadır. Beyaz bölgede bulunan tanelerin diğer tanelere göre büyük olması, topaklanma adını verdiğimiz büyük kümelenmelerin oluşmasını sağlayabilir. Ayrıca, alttaş olarak kullanılan mikroskop camının yüzeyinde bulunan çukur veya herhangi bir kusur film yüzeyi üzerindeki homojenliğide etkilemektedir.

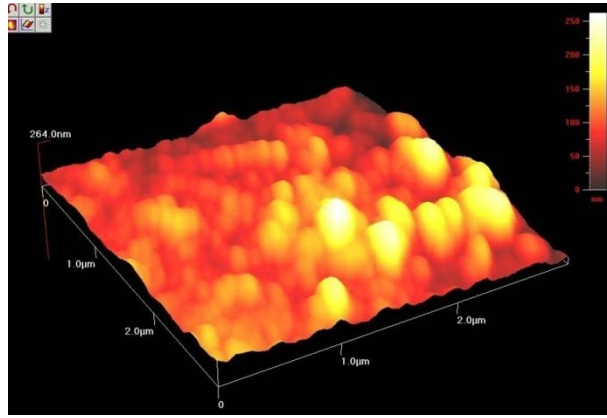
Görüntüler incelendiğinde, filmlerin AFM resimlerindeki tepeler kuantum noktaların topaklanma eğiliminde olduklarını ve bunun sonucu olarak kümeler meydana getirdiklerini göstermektedir.



Şekil 4.10 TF1 filminin AKM görüntüsü



Şekil 4.11 TF2 filminin AKM görüntüsü



Şekil 4.12 TF3 filminin AKM görüntüsü

Çizelge 3.6. Cu_xS filmlerinin R_a ve R_q pürüzlülük değerleri

Numune	R_a (nm)	R_q (nm)
TF1	54,0	63,2
TF2	47,3	60,0
TF3	24,3	30,8

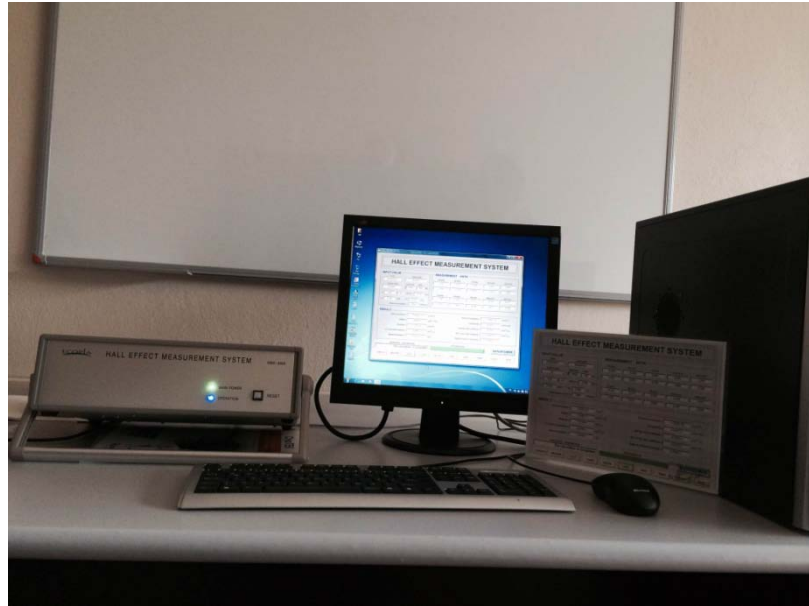
Cu_xS filmlerinin R_a ve R_q pürüzlülük değerleri Çizelge 3.6'da verilmektedir. Filmlerin Cu/S oranının ve alttaş sıcaklığının artması R_a ve R_q değerlerini azalttığını görüyoruz. Bu durum bize filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir.

4.4. Cu_xS Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

4.4.1 Giriş

Günümüzde, güneş pillerinin yapısını oluşturan yarıiletken ince filmlerin uygun elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özelliklere sahip olması gerekir. Birçok elektriksel parametreler, güneş pillerinde kullanılacak olan yarıiletkenin tercih edilme durumlarını ortaya çıkarmaktadır. Örneğin elektriksel özdirenç değerleri açısından yarıiletkenin düşük değere sahip olması güneş pilinin verimliliğini arttırmada etkisi olduğunu söyleyebiliriz.

Bu bölümde Cu_xS filmlerinin elektriksel parametrelerini ve özelliklerini belirlemek için dört nokta Hall ölçüm tekniği kullanılmıştır. Bu işlem için Şekil 4.13'te gösterilen HMS-3000 Manual Ver 3.5.1 cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.13. Hall etki ölçüm cihazı (HMS-3000 Manual Ver 3.5.)

4.4.2 Özdirenç ve Hall Etkisi

Özdirenç ρ , Elektriksel alan ve akım yoğunluğu arasındaki orantısal katsayı olarak tanımlanır:

$$E = \rho \cdot J \quad (4.16)$$

Özdirençin ters değeri iletkenlik olarak verilir, yani $\sigma = 1/\rho$ 'dir ve şu şekilde yazılır:

$$J = \sigma \cdot E \quad (4.17)$$

Taşıyıcı olarak hem elektronları ve hem de boşlukları düşünürsek yarı iletkenler için, şunu elde ederiz:

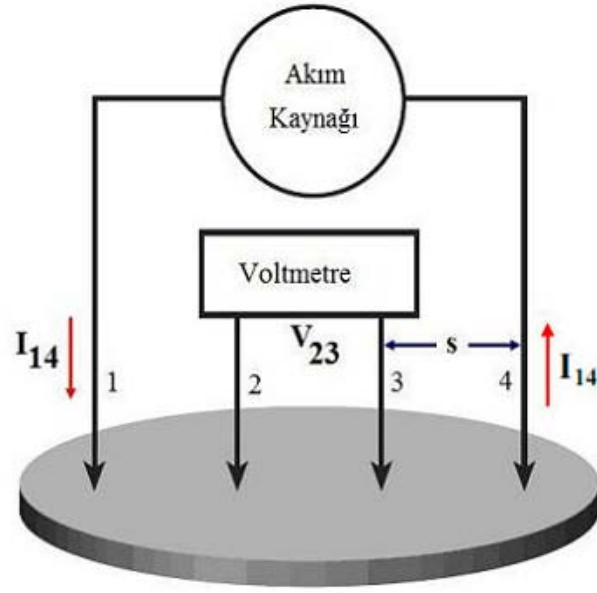
$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (4.18)$$

Eğer $n \gg p$ ise, n-tipi bir yarı iletken olarak:

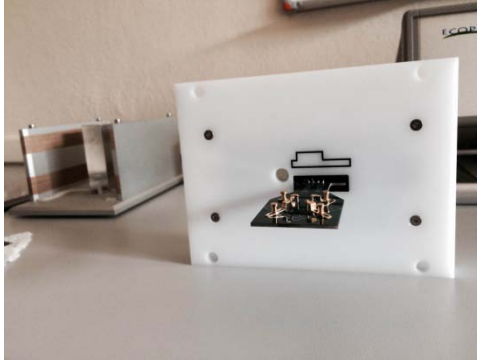
$$\rho \cong \frac{1}{q\mu_n n} \quad (4.19)$$

ya da

$$\sigma \cong q\mu_n n \quad (4.20)$$



Şekil 4.14. Dört uç tekniğinin şematik diyagramı



Şekil 4.15. Cu_xS filmlerinin dört uç tekniği ile ölçümü

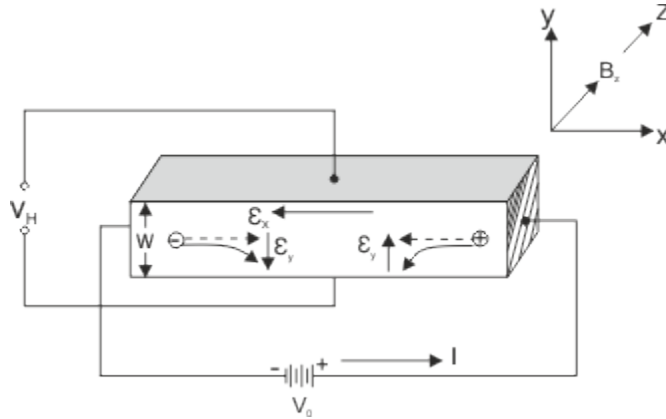
Özdirenci ölçmek için kullanılan en yaygın yöntem, dört-nokta uçlu yöntemidir (Şekil 4.14 ve 4.15). Sabit akım kaynağından, küçük miktardaki bir akım 2 ucun dışına doğru geçiş yapılır ve içerdeki 2 uç arasında voltaj hesaplanır. Gerilimin ölçüldüğü uçlar arasındaki numune direncinin, gerilim değerini ölçen cihazın iç direncine göre çok düşük olması gerekir. Aksi takdirde ölçüm cihazından da akım geçer ve bu durum ölçümün hatalı olmasına neden olur. Yüzey direnci R_s şu şekilde verilir:

$$R_s = \frac{V}{I} \cdot CF \Omega/\text{alan} \quad (4.21)$$

Denklemden verilen CF doğrulama faktörüdür. Özdirenç sonra şu hali alır:

$$\rho = R_s \cdot W \quad \Omega\text{-cm} \quad (4.22)$$

Taşıyıcı konsantrasyonunu doğrudan hesaplamak için, en çok kullanılan yöntem Hall etkisidir. Şekil 4.16'da temel bir kurulum gösterilmiştir. Burada, elektriksel alan x eksenini boyunca uygulanır ve manyetik alan ise z eksenini boyunca uygulanır. p-tipi bir örnek için düşünecek olursak, Lorentz kuvveti $q\mathbf{v}_x \times \mathbf{B}_z$ boşlukların üzerine aşağı doğru ortalama bir kuvvet uygular. Bu kuvvet neticesinde boşlukları örneğin alt tabanında birikmesine ve E_y elektriksel alanının oluşmasına sebep olur. Denge durumunda y eksenini boyunca net akım olmadığından, y eksenini boyuncaki elektriksel alan (Hall alanı) tamamen Lorentz kuvvetiyle dengelenir (Sze ve Kwok, 2007).



Şekil 4.16. Hall etkisi kullanarak taşıyıcı konsantrasyon ölçümünün basit bir kurulumu

4.4.3 Cu_xS Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

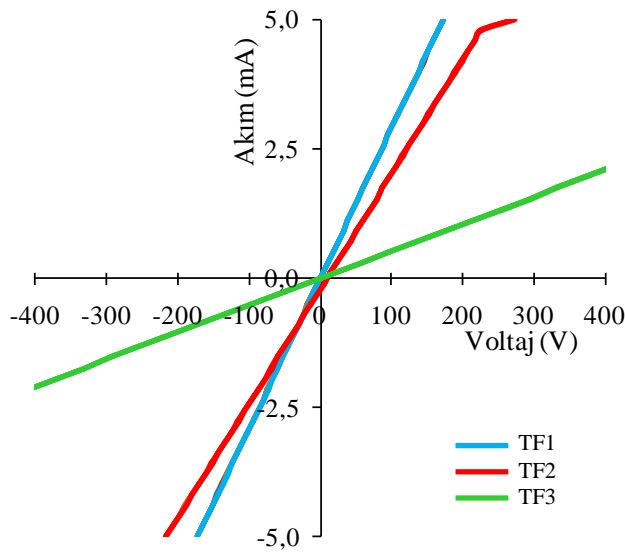
Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen Cu_xS filmlerinin elektriksel parametreleri ve akım-voltaj grafikleri Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda "HMS-3000 Manual Ver 3.5.1" cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Çizelge 3.7'de bu sistemle ölçülen filmlerin bazı elektriksel parametre değerleri gösterilmiştir.

Çizelgede 3.7’de gösterilen değerlere bakarsak, taşıyıcı konsantrasyonun pozitif bir değerde olması bize üretilen filmlerin p-tipi bir yarıiletken olduğunu göstermektedir. Genellikle tüm filmler 10^{19} mertebesinde bir taşıyıcı konsantrasyonu değerine sahiptir. Ölçülen iletkenlik değerlerinde görüldüğü üzere, uygun bir yarıiletken için yüksek bir elektriksel iletkenlik değerine sahiptir. Ayrıca, TF2 ve TF3 filmlerindeki Cu/S oranının artması yüzey direnç değerlerinde artış gösterdiği tespit edilmiştir. TF2 ve TF3 filmlerinin mobility değerlerinin azalmasıyla kristal boyutların azalım göstermesi literatürle uyumlu olduğunu göstermiştir (Nunes de Carvalho ve ark. 2013).

Çizelge 3.7. Cu_xS filmlerinin hall etki ölçümü ile elde edilen elektriksel parametre değerleri

Numune	Taşıyıcı Konsantrasyonu ($\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Özdirenç ($\Omega\cdot\text{cm}$)	İletkenlik ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Yüzey direnci (Ω)
TF1	6,66	$6,03 \cdot 10^{-3}$	15,54	$6,44 \cdot 10^{-2}$	$9,71 \cdot 10^5$
TF2	8,41	$3,63 \cdot 10^{-3}$	20,45	$4,89 \cdot 10^{-2}$	$5,38 \cdot 10^5$
TF3	1,45	$4,93 \cdot 10^{-3}$	87,46	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$5,08 \cdot 10^6$

Cu_xS filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen ölçüm sonuçlarından -5mA ile 5 mA aralığında akım voltaj (I-V) değişim grafikleri çizilmiştir (Şekiller 4.17). I-V grafikleri neticesinde elde edilen filmlerin karanlık ortamda ohmik iletim özellik gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.17. Tüm Cu_xS filmlerinin karanlık ortamdaki I-V grafikleri.

7. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada, 240, 280 ve 320 ±5 °C taban sıcaklıklarında Cu_xS yarıiletken ince filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Üretilen filmlerin bazı optik, yapısal, yüzeysel ve elektriksel özellikleri incelenerek tartışılmıştır.

Güneş pili uygulamalarında kullanılacak olan yarıiletken ince filmin elektrik, optik, yapısal ve yüzey özelliklerinin yanı sıra filmin kalınlığında fotvoltaik hücrenin verimliliğini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Dolayısıyla üretilecek olan ince filmlerin kalınlıklarının hassas bir şekilde belirlenmesi önemlidir. Bu çalışmada Cu_xS filmlerinin kalınlıklarının belirlenmesi için spektroskopik elipsometri tekniği kullanılmıştır ve film kalınlıklarının 160-380 nm aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen Cu_xS filmlerinin UV/VIS spektrofotometre cihazında temel soğurma ve optik geçirgenlik spektrumları alınmıştır. Optik metod kullanılarak absorbans-dalgaboyu spektrumlarından elde edilen $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişim grafikleri çizilerek yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıkları 2,07 eV, 2,50 eV ve 2,28 eV olarak bulunmuştur. Yasak enerji aralık değerleri incelendiğinde, üretim sırasında uygulanan farklı alttaş sıcaklıklarının Cu_xS filmlerinde farklı kristal fazlarının oluşmasına önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Ayrıca film kalınlıklarının da E_g değerleri üzerinde bir etkisinin olduğu düşünülmektedir.

Cu_xS filmlerinin X-ışını kırınım desenleri 20° ≤ 2θ ≤ 70° arasında alınmıştır. Bu kırınım desenlerinden filmlerin kristallenme dereceleri farklı alttaş sıcaklıklarına göre değerlendirilmiştir ve tüm filmlerin polikristal yapıya sahip oldukları görülmüştür. (240 ±5) °C taban sıcaklığında elde edilen film tek fazlı hekzagonal (PDF 6-0464) CuS yapısına, (280 ±5) °C taban sıcaklığında elde edilen film tek fazlı kübik (PDF 23-0960) Cu_{1,765}S yapısına ve (320 ±5) °C taban sıcaklığında elde edilen film iki fazlı, kübik (PDF 23-0960) Cu_{1,765}S ve hekzagonal Cu₂S (PDF 2-1287) yapısına sahip olduğu bulunmuştur. Scherrer formülünden yararlanarak üretilen filmlerin tane büyüklükleri

hesaplanmıştır. Cu_xS filmlerinin tane büyüklükleri alttaş sıcaklığına bağlı olarak azalmıştır.

Cu_xS filmlerinin yüzey özelliklerini ve yüzey pürüzlülükleri hakkında bilgi edinebilmek için AKM ile yüzey görüntüleri alınmıştır. Film görüntüleri incelendiğinde genelde topaklanma şeklinde kümeler meydana gelmiştir. AKM ölçümlerinden belirlenen R_q ve R_a pürüzlülük değerleri incelendiğinde, alttaş sıcaklığının artmasına bağlı olarak pürüzlülük değerlerinde azalma saptanmıştır.

Cu_xS filmlerinin elektriksel özelliklerini ve parametrelerini belirlemek için dört nokta uçlu hall etki sistemi kullanılmıştır. Yapılan ölçümler neticesinde tüm filmlerin p-tipi yarıiletken olduğu belirlenmiştir. Ayrıca her bir numune için özdirenç değerleri ölçülmüş ve 15,54-87,46 Ωcm aralığında değiştiği görülmüştür. TF2 ve TF3 filmlerindeki yüzey direnç değerleri Cu/S oranının artmasıyla yükseldiği saptanmıştır. Filmlerin oda sıcaklığında elde edilen ölçüm sonuçlarından -5 – 5 mA aralığında akım-voltaj (I-V) değişim grafikleri çizilmiştir. Grafiklerdeki geometrik eğilime bakılarak elde edilen filmlerin ohmik iletim özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

Elde edilen veriler ışığında, ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen Cu_xS filmlerinin fiziksel, yapısal, optik ve yüzeysel özellikleri artan alttaş sıcaklığına göre değiştiği görülmüştür.

Ayrıca günümüzde tek kristal güneş pillerinde kullanılan malzemelerin elde edilmesindeki zorluk ve üretim maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı polikristal ince film güneş pilleri daha ön plana çıkmaktadır. Daha ekonomik ve uygulanabilirlik açısından kolay olan ince filmlerin uygun bir üretim tekniği ile elde edilmesi gerekmektedir. Daha sonra üretilen bu ince filmlerin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin de iyi bir şekilde incelenip yorumlanması gerekmektedir. Bu çalışmada Cu_xS filmleri için, üretimi basit ve ekonomik olduğundan dolayı ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemi tercih edilmiştir.

Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinde, cam yüzeyler üzerine oluşturulacak olan malzemenin yapısal ve morfolojik özelliklerini etkileyecek olan bir çok önemli parametre vardır. Bu parametreler; taban sıcaklığı, ultrasonik püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, püskürtme süresi, akış hızı, taşıyıcı gazın cinsi ve taşıyıcı gazın basınç değeri olarak sıralanabilir. İyi bir kristal yapı, optik, elektrik ve morfolojik özelliklere sahip optimum ince film elde etmek için en uygun parametrelerin tercih edilmesi gerekmektedir. XRD spektrumlarından elde edilen piklerin çok sayıda ve keskin olması üretilen ince filmlerin iyi bir kristallik özelliği göstermesi ve optik spektrumlarındaki bazı filmlerin yüksek geçirgenlik özelliğine sahip olması, bu filmlerin güneş pili uygulamalarında önemli katkılar sağlayacağı söylenebilir.

KAYNAKLAR

Ajayi, O.B., Osuntola, O.K., Ojo, I.A., Jeynes, C. 1994. Preparation and characterization of MOCVD thin films of cadmium sulphide, Thin Solid Films, 248, 57.

Akyüz, İ. 2005. CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 119 s (Yayınlanmamış).

Anonim, 2014. Miller indices.

<http://www.lcstcn.org/Solid%20State%20Physics/Ch16.html> - (Erişim tarihi: 09.06.2014)

Arabacı, E. 2001. ZnS yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi.

Ateş, S. 2005. CdZnS yarıiletken bileşiğine In katkılanarak elde edilen filmlerin bazı fiziksel özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 89s.

Beckel, D., Bieberle-Hütter, A., Harvey, A. 2007. Infortuna A, Muecke UP, Prestat M, et al. Thin films for micro solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources. 173: 325- 45.

Behboudnia, M., Khanbabae, B. 2007. Investigation of nanocrystalline copper sulfide Cu_7S_4 fabricated by ultrasonic radiation technique, Journal of Crystal Growth 304 : 158–162.

Caferov, T. 1998. Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 200s.

Chakrabarti D. J., Laughlin, D. E. 1983. The Cu-S (Copper- Sulfur) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 4 : 254–271.

Chamberlin, R.R. and Skarman J.S. 1966. Many sulphides and selenides, J. Electrchem. Soc., 113, 86.

Cheah, K.W. 2014. History of Integrated Circuit (IC) (Lecture notes), Department of Physics, Hong Kong Baptist University

Cullity, B.D., Stock, S.R. 2001. Elements of X-ray diffraction. 3rd ed. Prentice Hall.

Donald, A. N. 2007. Yarıiletken Fiziğine Giriş, (Çev. A. Ateş, M. Sağlam), Erzurum, 322 s.

Dikici, M.,1993. Katıhal Fiziğine Giriş. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.

Elangovan, E., Ramamurthi, K. 2005. A study on low cost-high conducting fluorine antimony-doped tin oxide thin films, Applied Surface Science 249 : 183-196.

Fahrenbruch, A.L. 1977. II-VI Compounds in Solar Energy Conversion, J.Cryst. Growth, 39, 73-91.

Goldstein, J.I., Roming, A.D., Newburg, D.E., Lyman, C.E., Echlin, P., Fiori, C., Joy D.C. and Lifshin B., 1992. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Plenum Press, Newyork and London, 820p.

Goble, R. J. 1985. The relationship between crystal structure, bonding and cell dimensions in the copper sulfides, Canadian Mineralogist 23 : 61–76.

Grozdanov, I., Najdoski, M. 1995. Optical and Electrical Properties of Copper Sulfide Films of Variable Composition, Journal of Solid State Chemistry 114 : 469-475.

Kittel, C. 1996. Katıhal Fiziğine Giriş, (Çev. B. Karaoğlu), Güven, İstanbul, Türkiye.

Kim, S.Y., Kim, D.S., Agn, B.T., Im, H.B. 1993. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 4 : 178.

Ladd, M.F.C. ve Palmer, R.A. 1978. Structure determination by X-ray crystallography, Plenum Press, New York, A.B.D.

Lee, H., Yoon, S.W., Kim, E.J., Park, J. 2007. Nano Lett. 7 : 778.

Luque, A., Hegedus, S. 2011. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, USA.

Madarász, J., Okuya, M., Kaneko, S. 2001. Preparation of covellite and digenite thin films by an intermittent spray pyrolysis deposition method, Journal of the European Ceramic Society 21: 2113–2116.

Mckelvey, D.A. 1966. Semiconductor Physics and Devices, Harper and Row press., New York.

Mukherjee, N., Sinha, A., Khan, G. G., Chandra, D., Bhaumik, A., Mondal, A. 2011. A study on the structural and mechanical properties of nanocrystalline CuS thin films grown by chemical bath deposition technique, Materials Research Bulletin 46 : 6–11.

Naumov, A.V., Semenov, V. N., Lukin, A. N., Goncharov, E. G. 2002. Phase Composition of Copper Sulfide Films Produced from Copper Salt–Thiourea Complexes, Inorganic Materials, 38 : 271-273.

Naşcu, C., Pop, I., Ionescu, V., Indrea, E. and Bratu, I. 1997. Spray pyrolysis deposition of CuS thin films, Materials Letters 32 : 73–77.

Nunes de Carvalho, C., Parreira, P., Lavareda, G., Brogueira, P., Amaral, A. 2013. P-type Cu_xS thin films: Integration in a thin film transistor structure, Thin Solid Films 543 : 3-6.

Pankove, J.I., 1971. Optical properties in semiconductors, Solid State Physical Electronics Series, Prentice Hall,NJ/USA, p:422

Parker, Greg. 1994. Introductory Semiconductor Device Physics. Prentice-Hall Press, New York.

Peng, M.,Ma, L.L., Zhang, Y.G., Tan, M., Wang, J.B., Yu, Y. 2009. Controllable synthesis of self-assembled Cu₂S nanostructures through a template-free polyol process for the degradation of organic pollutant under visible light, Materials Research Bulletin 44 : 1834–1841.

Perednis, D. and Gauckler J. L. 2005. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis, Journal of Electroceramics, 14, 103–111.

Pop, N., Nascu, C., Ionescu, V., Indrea, E., Bratu, I. 1997. Thin Solid Films 307 : 240.

Raevskaya, A. E., Stroyuk, A. L., Kuchmii, S. Ya., Kryukov, A.I. 2004. Catalytic activity of CuS nanoparticles in hydro sulfide ions air oxidation, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 212 : 259–265.

Rodriguez- Lazcano Y., Martinez, H., Calixto- Rodriguez, M., Nunez-Rodriquez, A. 2009. Properties of CuS thinfilms treated in air plasma, Thin Solid Films, 517 : 5951 – 5955.

Sagade, A. A., Sharma, R. 2008. Copper sulphide (Cu_xS) as an ammonia gas sensor working at room temperature, Sensors and Actuators B 133 : 135–143

Savelli, M., Bougnot, T.J. 1979. Appl. Phys. 31 : 213.

Schneider, S., Ireland, J.R., Hersam, M.C., Marks, T.J. 2007. Copper(I) tert-Butylthiolato Clusters as Single-Source Precursors for High-Quality Chalcocite Thin

Films: Film Growth and Microstructure Control, Chemistry of Materials 19 : 2780-2785.

Smith, W.F.. 2003. Principles of Materials Science and Engineering, McGraww-Hill, A.B.D.

Sze, S.M. , Kwok, K.Ng. 2007. Physics of Semiconductor Devices, Third Edition, USA.

Xie, X.N., Chung, H.J., Sow, C.H., Wee, A.T.S. 2006. Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography, Materials Science and Engineering R 54 :1–48.

Yamamoto, Y., Yamaguchi, T., Tanaka, T., Tanahashi, N., Yoshida, A. 1997. Characterization of CuInS₂ thin films prepared by sputtering from binary compounds, Solar Energy Materials and Solar Cells 49 : 399-405.

Yu, X., An, X. 2010. Controllable hydrothermal synthesis of Cu₂S nanowires on the copper substrate, Materials Letters 64 : 252-254.

Turan, E., 2007. Püskürtme yöntemiyle elde edilen ZnO filmlerinin sandviç ve düzlemsel formlarda elektriksel özellikleri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir, 136 s.

Zhu, L., Xie, Y., Zheng, X., Liu, X., Zhou, G. 2004. Fabrication of novel urchin-like architecture and snowflake-like pattern CuS, Journal of Crystal Growth 260: 494–499.

Zor, M. 1982. Spraypyrolysis ile elde edilen AgInS₂ bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri, Doçentlik tezi, Ankara (Yayınlanmamış).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yunus Emre FIRAT
Doğum Yeri ve Tarihi : Bakırköy – 25/09/1987
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise : Ataköy Cumhuriyet Lisesi – 2004
Lisans : Gaziantep Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Fizik Mühendisliği Bölümü - 2010

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Uludağ Üniversitesi - 2011
İletişim (e-posta) : yunusef@uludag.edu.tr
Yayımları* :