

DEPOZİSYON POTANSİYELİNİN $CuInTe$ İNCE
FİMLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE
ETKİSİ

Gökhan KESER



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEPOZİSYON POTANSİYELİNİN CuInTe İNCE FİLMLERİNİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Gökhan KESER
Orcid No: 0000-0003-2382-6027

Prof Dr. Ahmet PEKSÖZ
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2020

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Gökhan KESER tarafından hazırlanan “Depozisyon Potansiyelinin CuInTe İnce Filmlerinin Fiziksel Özelliklerine Etkisi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr., Ahmet PEKSÖZ

Başkan : Prof. Dr., Ahmet PEKSÖZ
Orcid No: 0000-0001-5730-9541
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr., S. Kemal AKAY
Orcid No: 0000-0002-7597-1528
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr., Ali KARA
Orcid No: 0000-0003-2457-6314
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr., Suat PAT
Orcid No: 0000-0001-9301-8880
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Üye : Doç. Dr., Kadir ERTÜRK
Orcid No: 0000-0002-3287-3501
Namık Kemal Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Enstitü Müdürü

../..../... (Tarih)

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

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

.././....

İmza

Gökhan KESER

ÖZET

Doktora Tezi

Depozisyon Potansiyelinin CuInTe İnce Filmlerinin Fiziksel Özelliklerine Etkisi

Gökhan KESER

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Bakır indiyum tellürit (CIT) kalkopirit bileşikleri, suda çözünebilen Cu, In ve Te moleküler kaynaklarını içeren sulu bir elektrolitten indiyum kalay oksit kaplı cam alttaşlar üzerine elektrokimyasal olarak büyütüldü. Bakır, indiyum ve tellür kaynakları olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, InCl_3 ve Na_2TeO_3 kullanıldı. CIT ince filmlerinin kaplanma mekanizmaları döngüsel voltametri (CV) çalışmaları ile açıklanmıştır. Ayrıca kaplanma potansiyelinin CIT ince filmlerinin elektrik, optik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisi çalışılmıştır.

Elektro depozit edilmiş CIT filmlerinin enerji bandı 0,97 ile 1,83 eV aralığındadır. -0,5, -0,6, -0,7 ve -0,8 V'ta üretilen CIT filmlerinin stokiometri CuInTe₂'ye yakındır. Üretilen CIT filmlerinin çoklu kristal yapıda olduğunu ve CuInTe₂'nin sırasıyla 2θ ~ 25°, 41° ve 49°'de (1 1 2), (2 0 4) ve (1 1 6) yönelimlerine karşılık gelen ana kalkopirit fazı olduğu bulunmuştur. Hall-Etkisi ölçümleri, üretilen CIT ince filmlerinin, $2,8 \times 10^{17}$ ve $2,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ alıcı konsantrasyon aralığına ve üretilen tüm filmlerin p-tipi yarı iletken karaktere sahip olduğunu göstermiştir. 20,4 - 60,2 cm²/Vs aralığındaki mobilite değişimi CIT filmlerin 2,19 ile 0,59 aralığındaki farklı Cu/In oranları ile açıklanabilir. Filmlerin özdirenci 0,011 - 0,036 Ωcm arasındadır. Bu sonuçlar literatürle çok iyi bir uyum göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: CIT ince filmler, CuInTe₂ fazı, elektrodepozisyon, optik bant aralığı, p-tipi yarıiletken
2020, xii + 82 Sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

The Effect of Depozisyon Potential on on the Physical Properties of CuInTe Thin Films

Gökhan KESER

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

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Copper indium tellurite (CIT) chalcopyrite compounds were electrochemically grown from an aqueous electrolyte including water soluble Cu, In and Te molecular sources onto indium thin oxide coated glass substrates. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, InCl_3 and Na_2TeO_3 were used as copper, indium, and tellurium sources, respectively. Deposition mechanisms of the CIT thin films are explained by cyclic voltammetry (CV) studies. It is also note the effect of deposition potential on the electrical, optical and structural facilities of the electrodeposited CIT thin films. Energy band gap of the electrodeposited CIT films is in the range of 0,97-1,83 eV. Stoichiometry of the CIT films deposited at -0,5 V, -0,6 V, -0,7V and -0,8 V is near to CuInTe_2 .

We report that the produced CIT films is polycrystalline nature, and CuInTe_2 is major chalcopyrite phase corresponding to (1 1 2), (2 0 4) and (1 1 6) directions at $2\theta \sim 25^\circ$, 41° and 49° , respectively. Hall-Effect measurements show that the produced CIT thin films have p-type semiconducting conductivity with the acceptor concentration range of $2,8 \times 10^{17}$ and $2,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The variation of the mobility within 20,4-60,2 cm^2/Vs can be explained by the variation of Cu/In ratio within 2,19-0,59. The resistivity of the films is found to vary within 0,011-0,036 Ωcm , which are in good agreement with the literature data.

Keywords: CIT thin films, CuInTe_2 phase, electrodeposition, optical band gap, p-type semiconductor,
2020, xii + 82 Pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora eğitimin boyunca hayatıma rehberlik eden, bilimsel çalışmalarında bana yol gösteren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet Peksöz'e teşekkür ederim.

İlerlediğim yaşam yolumda karşılaştığım her türlü zorluklara rağmen doktora öğrenimim boyunca gerekli olan istek, inanç, azim ve kararlılık değerlerini sağlayan, hem maddi hem de manevi desteklerini esirgemeyen aileme, sevgili annem Sevgi Keser'e, babam Recep Keser'e, kardeşlerim Mustafa Keser'e, Hakan Keser'e ve Dilek Keser'e, kıymetli eşim Eslem Keser'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarında yanımda olan yardım eden değerli arkadaşım Tolga Murat Demiriz'e teşekkürlerimi sunarım.

Gökhan KESER

.../.../2020

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	4
2.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	4
2.1.1. Enerji terimleri.....	5
2.2. Kristal Yapısı.....	6
2.2.1. Ters örgü.....	8
2.2.2. Miller indisleri.....	9
2.2.3. Wigner seitz hücresi.....	10
2.2.4. X - ışını kırınımı.....	10
2.2.5. Bragg kırınımı.....	11
2.2.6. Laue eşitliği.....	11
2.3. Enerji Bantları.....	14
2.4. İnce Film Tabanlı Güneş Hücreleri.....	16
2.4.1. p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler.....	18
2.4.2. İnce filmlerin özellikleri.....	20
2.4.2.1. Optik özellikleri.....	20
2.4.2.2. Mekaniksel özellikler.....	21
2.4.2.3. Elektriksel özellikler.....	21
2.4.3. İnce filmlerin uygulamaları.....	21
2.5. Bakır İle Kaplanmış Güneş Hücrelerinin Özellikleri.....	22
2.5.1. Bakır ile kaplanmış elektron demetleri ile buharlaştırılmış ince filmlerin özellikleri.....	22
2.5.2. CuInTe ₂ ince filmlerin indiyum bakımından zengin ve büyütme çalışmaları.....	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	25
3.1. İnce Film Kaplama Yüzeylerinin Hazırlanması.....	25
3.2. Örneklerin Hazırlanması.....	26
3.2.1. CIT kaynaklarının molarite hesapları.....	27
3.3. Döngüsel Voltammetri ve Elektrokimyasal Analizler.....	30
3.3.1. Döngüsel voltamogram.....	34
3.3.2. Döngüsel voltammogramdan analizler.....	37
3.3.3. Hall-etkisi.....	41
3.3.4. Van der Pauw yöntemi.....	44
3.3.5. Mobilite.....	48
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	49
4.1. İnce Filmlerin Sentezlenmesi.....	49
4.2. İnce Filmlerin Karakterizasyonları.....	50

	Sayfa
4.3. Döngüsel Voltammetri Çalışmaları.....	50
4.4. SEM ve EDX Analizleri.....	52
4.5. X - Işını Çalışmaları.....	66
4.6. CIT İnce Filmlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri.....	71
5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	75
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	84

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
I	: Akım
i_p	: Akım piki
J	: Akım yoğunluğu
N_A	: Akseptör atomlarının yoğunluğu
D	: Analit içindeki difüzyon katsayısı
i_p^a	: Anodik akım piki
E_p^a	: Anodik potansiyel piki
n	: Bant indeksi
$\Phi_k(\mathbf{r})$: Bloch fonksiyonu
N_V	: Değerlik bandındaki durumların etkin yoğunluğu
μ_p	: Deşiklerin mobilitesi
Ω	: Direnç birimi ohm
$U_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$: Doğrudan kafes periyodu
V_c	: Doğrudan örgünün birim hücre hacmi
N_D	: Donör atom yoğunluğu
A	: Elektrot alanı
μ_n	: Elektronların mobilitesi
eV	: Elektron volt
E	: Enerji
m_{ij}^*	: Etkin kütle
R	: Evrensel gaz sabiti
F	: Faraday sabiti
n_i	: Gerçek taşıyıcı yoğunluğu
K	: Heterojen hız sabiti
ΔE	: İki enerji düzeyi arasındaki fark ($\Delta E = E_2 - E_1$)
σ	: İletkenlik
N_C	: İletkenlik bandındaki durumların etkin yoğunluğu
L veya Λ	: İletkenlik bandı eksenleri
E_c	: İletkenlik bandının en altı
D_R	: İndirgenme için difüzyon katsayısı
C_R	: İndirgenme yoğunluğu
i_p^c	: Katodik akım piki
E_p^c	: Katodik potansiyel piki
m	: Kütle
Γ	: Küp merkezinin gösterimi
mm	: Milimetre
p_n	: n tipi yarıiletkenle deşiklerin yoğunluğu
n_n	: n tipi yarıiletkenle elektronların yoğunluğu
D_0	: Oksitlenme için difüzyon katsayısı
C_0	: Oksitlenme yoğunluğu
ρ	: Özdirenç
h	: Planck sabiti
\hbar	: Planck sabiti / 2π

Simgeler	Açıklama
p_p	: p tipi yarıiletkende deşiklerin yoğunluğu
Q_r	: Reaksiyon katsayısı
E'_0	: Redox potansiyeli
T	: Sıcaklık (Kelvin cinsinden)
V	: Tarama oranı
a^* , b^* ve c^*	: Ters örgü ilkel vektörleri
G	: Ters örgü vektörü
V_c^*	: Ters örgünün birim hücrenin hacmi
α	: Transfer katsayısı
E_v	: Valans bandının en üst sınırı
E_g	: Yasak enerji bant aralığı

Kısaltmalar Açıklama

Al	: Alüminyum
CIT	: Bakır İndiyum Tellür
Cu	: Bakır
CIGS	: Bakır İndiyum Galyum Selenid
CuInSe ₂	: Bakır İndiyum Selenit
CuInTe ₂	: Bakır İndiyum Tellürit
B	: Boron
ZnS	: Çinko Sülfür
Fe	: Demir
DC	: Doğru Akım
SCE	: Doymuş kalomel elektrot
CV	: Döngüsel Voltammetri
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışınları
Ga	: Galyum
GaAs	: Galyum Arsenik
RC	: Gecikme Devresi
Ge	: Germanyum
Ag	: Gümüş
Ag/AgCl	: Gümüş/Gümüş Klorür
In	: İndiyum
ITO	: İndiyum Katkılı Çinko Oksit
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standarts
CdS	: Kadmiyum Sülfür
CdTe	: Kadmiyum Tellürid
C	: Karbon
PbS	: Kurşun Sülfür
PbTe	: Kurşun Tellür
Mn	: Mangenez
MD	: Mikro Dalga
KCl	: Potasyum klorür
RF	: Radyo Frekans
Se	: Selenyum
SiO ₂	: Silikon Dioksit
Si	: Silisyum
NaCl	: Sodyum Klorür
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Te	: Tellür
UV	: Ultraviyole
XRD	: X Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Yararlı enerjinin sağlanmasında yenilebilir enerji kullanım Seçenekleri	4
Şekil 2.2. Enerji dönüşüm zinciri	6
Şekil 2.3. Bazı önemli birim hücreler (doğrudan örgü) ve onların Elementlerinin ve bileşiklerinin temsilleri. a) Basit kübik yapı, b) Hacim merkezli kübik yapı, c) Yüzey merkezli kübik yapı, d) Elmas(C, Ge, Si, vb.) ve e) Sfalorit	7
Şekil 2.4. Yarıiletken bileşiklerinin iki birim hücresi. (a) Çinko sülfür (CdS, ZnS, vb.) ve b) Kaya tuzu örgüsü(PbS, PbTe vb.)	8
Şekil 2.5. Miller indislerinin kübik bir kristalde önemli düzlemlerini göstermektedir	9
Şekil 2.6. a) Elmas ve Çinkosülfür için Brillouin bölgesi, b) Çinkosülfür için birinci Brillouin bölgesi.....	10
Şekil 2.7. d mesafesinde ayrılmış kristal düzlemlerin bir birleşiminde x ışınlarının aynasal yansıması.....	12
Şekil 2.8. x ışınlarının bir kristal içinde bir çift atom tarafından saçılması..	12
Şekil 2.9. Bragg açısı ile saçılma vektörü arasında ilişki	13
Şekil 2.10. Bir yarıiletkenin basitleştirilmiş şeması	16
Şekil 2.11. Ge, Si ve GaAs sabit enerji yüzeylerinin şekilleri. Ge için Brillouin bölgesi sınırları elipsoidin ortasındadır. Si için Brillouin bölgesinin yaklaşık dörtte üçü mesafesinde yerleşmiş elipsoidlerin merkezleri ile <111> eksenleri boyunca altı elipsoid vardır. GaAs için sabit enerji yüzeyi bölge merkezinde bir küredir	16
Şekil 2.12. Yarıiletkenler ile etkileşim radyasyonu. Kuantum geçiş teorisine göre; yarıiletken maddenin enerji bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip bir foton soğurulabilir ve bir elektron - hol çifti oluşur. Elektron - hol çifti birleşebilir ve yarıiletkenin enerji bant aralığına yaklaşık olarak eşit olan bir fotonu soğurabilir	18
Şekil 2.13. n tipi yarıiletken. Donör atomlar elektronlarının iletkenlik bandına iletir. Fermi seviyesi iletim bandına kayar. Serbest elektronların yoğunluğu donör atomların yoğunluğuna yaklaşık olarak denktir	19
Şekil 2.14. p tipi yarıiletken. Alıcı atomlar değerlik bandından boşluk oluşturmak için elektronları tutarlar. Fermi seviyesi değerlik bandına doğru kayar. Boşlukların yoğunluğu yaklaşık olarak alıcı atomların yoğunluğuna eşittir	20
Şekil 2.15. Oda sıcaklığında çeşitli materyallerin iletkenlik skalası	21
Şekil 3.1. Zamanlayıcı ultrasonik temizleme cihazı.....	25
Şekil 3.2. Üretim öncesi kesilen alttaşların kaplama yapılacak yüzeyinin kontrolü.....	26

Şekil 3.3.	Bakır kaynağı olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşiğinin ölçümünden görüntü	28
Şekil 3.4.	a) Bakır kaynağı olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşiğinin eklenirken görüntüsü, b) Çözeltinin bakır kaynağı ekledikten sonraki çözünmemiş görüntüsü, c) Çözeltinin karıştırma işleminden sonra homojen olmayan görüntüsü, d) Çözeltiye asit ekleme işlemi, e) pH ölçer ile ölçme ve f) Elektrolitin homojen görüntüsü	29
Şekil 3.5.	Sistemin yazılımsal kontrolü	30
Şekil 3.6.	Elektrot reaksiyonun basit şematik yapısı	31
Şekil 3.7.	Döngüsel voltammetri için basitleştirilmiş devre kurulumu	35
Şekil 3.8.	Döngüsel voltammetri potansiyel dalga formu	35
Şekil 3.9.	Döngüsel voltammogram	36
Şekil 3.10.	Elektrokimyasal hücrenin basit bir şekli	41
Şekil 3.11.	Numune ölçümünün alındığı yonca yaprağı şeklindeki sistemin görünümü.....	45
Şekil 4.1.	Kronoamperometri tekniği ile CIT filmlerin elektrodepozisyonu boyunca elde edilen akım zaman eğrileri ve ek olarak farklı depozisyon voltajlarında üretilen CIT ince filmlerin görüntüsü ..	49
Şekil 4.2.	LiCl ve a) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, b) Na_2TeO_3 , c) InCl_3 ve d) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2TeO_3 ve InCl_3 içeren bir çözelti için döngüsel voltammogram	51
Şekil 4.3.	a) -0,4 V, b) -0,5 V, c) -0,6 V, d) -0,7 V e) -0,8 V ve f) -0,9 V değerlerinde depozite edilmiş ince filmlerin SEM görüntüleri	53
Şekil 4.4.	-0,4 V'te üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi	54
Şekil 4.5.	-0,4 V'te üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	54
Şekil 4.6.	-0,4 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 11000 kez büyütülmüş SEM resmi	55
Şekil 4.7.	-0,4 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	55
Şekil 4.8.	-0,5 V'te üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi	56
Şekil 4.9.	-0,5 V'te üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	56
Şekil 4.10.	-0,5 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 11000 kez büyütülmüş SEM resmi	57
Şekil 4.11.	-0,5 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	57
Şekil 4.12.	-0,6 V'te üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi	58
Şekil 4.13.	-0,6 V'te üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	58
Şekil 4.14.	-0,6 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	59

Şekil 4.15.	-0,6 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	59
Şekil 4.16.	-0,7 V'te üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi	60
Şekil 4.17.	-0,7 V'te üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	60
Şekil 4.18.	-0,7 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 11000 kez büyütülmüş SEM resmi	61
Şekil 4.19.	-0,7 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	61
Şekil 4.20.	-0,8 V'te üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi	62
Şekil 4.21.	-0,8 V'te üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	62
Şekil 4.22.	-0,8 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 11000 kez büyütülmüş SEM resmi	63
Şekil 4.23.	-0,8 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	63
Şekil 4.24.	-0,9 V'te üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi	64
Şekil 4.25.	-0,9 V'te üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	64
Şekil 4.26.	-0,9 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 11000 kez büyütülmüş SEM resmi	65
Şekil 4.27.	-0,9 V'te üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi	65
Şekil 4.28.	CIT ince filmlerin EDS spektrumları	66
Şekil 4.29.	CIT ince filmlerin XRD parametreleri	67
Şekil 4.30.	300 – 1400 nm dalga boyu aralığında CIT filmlerinin absorbans spektrumları	71
Şekil 4.31.	Farklı depozisyon potansiyellerinde üretilmiş CIT ince filmlerin Tauc eğrileri a) -0,4 V, b) -0,5 V, c) -0,6 V, d) -0,7 V, e) -0,8 V ve f) -0,9 V.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Ortak kullanılan güneş hücresi materyallerinin özellikleri	18
Çizelge 4.1. Üretilen CuInTe ₂ ince filmlerin atomik yüzdeleri ve film stokiyo-metrisi	66
Çizelge 4.2. Elektrodepozit CIT ince filmlerin XRD parametreleri.....	67
Çizelge 4.3. Depozite edilmiş CIT ince filmlerin kristalit boyutları. Her bir XRD pikinin deneysel verisi Gauss fit fonksiyonu kullanılarak fit edilmiştir. Kristalit boyutu eşitlik 5 kullanılarak hesaplanır ve fit edilmeden FWHM elde edilir	69
Çizelge 4.4. Enerji bant aralığı ve film kalınlık değerleri. Hall etkisi ölçümlerinden elde edilen elektriksel parametreler.....	69
Çizelge 4.5. Farklı üretim yöntemleriyle hazırlanan CIT materyalleri ile ilgili literatür taraması. Üretim yöntemlerinin kısaltması şu şekildedir: fırça elektrodepozisyonu (BED), dikey Bridgman tekniği (VBT), elektrodepozisyon (ED), darbeli lazer birikim tekniği (PLD), yüksek frekanslı darbeli lazer (SLS), koloidal yöntem (CM), hidrotermal yöntem (HTM), termal vakum buharlaştırması (TVE), fırça kaplama (BP), moleküler ışın epitaksisi (MBE), flaş buharlaşması (FE), hızlı termal işleme (RTP), üç kaynaklı birlikte buharlaştırma (TSC) tekniği, vakum buharlaştırma (VE)	70

1. GİRİŞ

I-VI grubu bakır kalkojenitler, ince film bazlı fotovoltaik cihazların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Mise ve Nakada 2010, Adhikari ve ark. 2012, Luo ve ark. 2014 ve Li ve ark. 2018). Literatüre göre bakır esaslı ince filmlerin p-tipi yarı iletken iletkenliğe sahip olduğu bildirilmektedir (Mise ve Nakada 2010, Ferizović ve Muñoz 2011, Lakhe ve ark. 2014, Rastogi ve Janardhana 2014 ve Yang ve ark. 2017). Bakır kalkojenitler arasında, bakır tellür (CuTe) ince filmlerin doğrudan enerji bant yapısı, yüksek süperiyonik iletkenlik ve termoelektrik güç gibi bazı avantajları vardır (He ve ark. 2015).

Üretim yöntemine, tavlama prosedürüne, filmdeki Cu/Te oranına ve kristal fazlarına bağlı olarak CuTe malzemelerinin enerji bant aralığı değerlerinin 1,1 ile 1,5 eV arasında olduğu bildirilmektedir (He ve ark. 2015, Li ve ark. 2018).

CuTe malzemelerinin optik ve elektriksel özellikleri, İndiyum (In), Galyum (Ga) ve Alüminyum (Al) gibi bazı 3A grup elemanlarının katkılanmasıyla değiştirilebilir (Boustani ve ark. 1997, Gremenok ve ark. 2001, Guha ve ark. 2002).

Üçlü yarı iletkenler elde etmenin bir başka yolu, Cu-In' un VI2 grubu elementlerden (Te, Se, S) biriyle bir kombinasyon oluşturmaktır. Biçimlendirilmiş bu yapı CuInX₂ olarak adlandırılabilir (X = Te, Se, S). Böylece CuInX₂ bileşikleri I-III-VI₂ ailesinin üçlü kalkoprit yarıiletkenlerindedir. CuInX₂ bileşiklerinin elektro-optiksel özellikleri son derece kararlıdır.

CuInX₂ materyalleri tatmin edici enerji bant aralıkları nedeniyle heteroeklem cihazlarda ana absorblayıcı katman olarak kullanılabilir ve bu materyaller izin verilen doğrudan geçişlere sahip bant boşluğu nedeniyle absorblayıcı katmanın kalınlığının ihtiyacının azaltılması ile ilgili avantajları vardır (Kazmerski 1997).

CuInSe₂, CuInS₂ ve CuInTe₂ hem n-tipi hem de p-tipi olarak üretilebilir (Kazmerski 1997). CuInTe₂ ~10⁴ ila ~10⁵ cm⁻¹ arasında yüksek absorpsiyon katsayısı sahiptir ve yüzey özdirenci ~10⁻¹ ila 10² Ωcm arasındadır (Gremenok ve ark. 1998, 2001). Kızılötesi diyotlar, kızılötesi dedektörler ve CuTe ve CuInTe materyallerinin güneş hücreleri gibi bazı teknolojik uygulamaların yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri ile ilgili çeşitli çalışmalar literatürde bulunabilir (Bhattacharya ve Rajeshwar 1986, Neyvasagam ve ark.

2008, Mise ve Nakada 2010, 2011, Ferizović ve ark. 2011, Adhikari ve ark. 2012, Lakhe ve Chaure 2014, Luo ve ark. 2014, He ve ark. 2015, Yang ve ark. 2017, Li ve ark. 2018, Lou ve ark. 2018).

He ve ark. (2015) epitaksiyal elektrodepozisyon ile üretilen CuTe ince filmlerin fiziksel özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmaları sırasıyla şunları göstermektedir; 36,84 nm ve 92,11 nm ortalama kristal boyutunda Cu₂Te ve CuTe kristal fazlarını ortaya koymaktadır (He ve ark. 2015). Ayrıca CuTe için 1,51 eV ve Cu₂Te kristal fazı için 1,12 eV enerji bant aralığı sundular (He ve ark. 2015).

Lakhe ve Chaure (2014), elektrokimyasal biriktirme tekniği ile indiyum katkılı CuTe ince filmler (In:CuTe) ürettiriler ve ayrıca In: CuTe ince filmlerin özelliklerini ortaya çıkardıktan sonra FTO/CdS/In:CuTe/Au heteroyapısında güneş pili verimliliğini test ettiler. Ag/AgCl referans elektroduna karşı -0,75, -0,70, -0,65 ve -0,60 V gibi dört farklı depozisyon potansiyeli uyguladılar (Lakhe ve Chaure 2014). Lakhe ve Chaure (2014) tarafından yapılan çalışmaya göre katkılama CuTe ince filmlerin optiksel bant aralığının 1,5 eV' tan ~ 1,0 eV' a düşmesine sebep olur.

Mike ve Nakada (2010) moleküler ışın epitaksi sistemi ile Mo kaplı cam alttaş üzerinde In:CuTe ince filmlerinin büyüttüler. 0,674, 1,07, 1,28 ve 1,31 gibi dört farklı Te/[In+Cu] oranlarına bağlı kalarak film özelliklerinin çeşitliliklerini incelediler (Mike ve Nakada 2010).

Ishizaki ve ark. (2004) CuCl₂, InCl₃, TeO₂ and HCl içeren sulu elektrolitteki Cu-In-Te ince filmlerin elektrokimyasal depozisyonunu bildirdiler. 100 mV' luk bir adımla Ag/AgCl referans elektroduna karşı 300 mV değerinden 700 mV değerine depozisyon potansiyelinin değiştirildiğini bildirdiler (Ishizaki ve ark. 2004).

Ferizović and Muñoz (2011), Cu₂Te ince filmlerin alıcı yoğunluğu $5,18 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ olan p-tipi bir yarıiletken karakter gösterdiğini bildirmiştir.

Luo ve ark. (2014), birlikte buharlaştırma yöntemi ile CuTe ince filmleri depozite ettiler ve 180 °C ~ 220 °C aralığına tavlama yaptıktan sonra Cu_{1,4}Te kristal fazına sahip filmleri sundular. $1,48 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ akseptör yoğunluğuna sahip ve 13,82 cm²/Vs mobilite değerinde

$Cu_{1,4}Te$ nanokristal yapısına sahip ince filmleri de çalışmalarında bildirdiler (Luo ve ark. 2014).

Flaş buharlaştırıcı ve termal vakum buharlaştırıcı tarafından $CuInTe_2$ ince filmlerin karakteristik özelliklerini sundular (Boustani ve ark. 1997a.b).

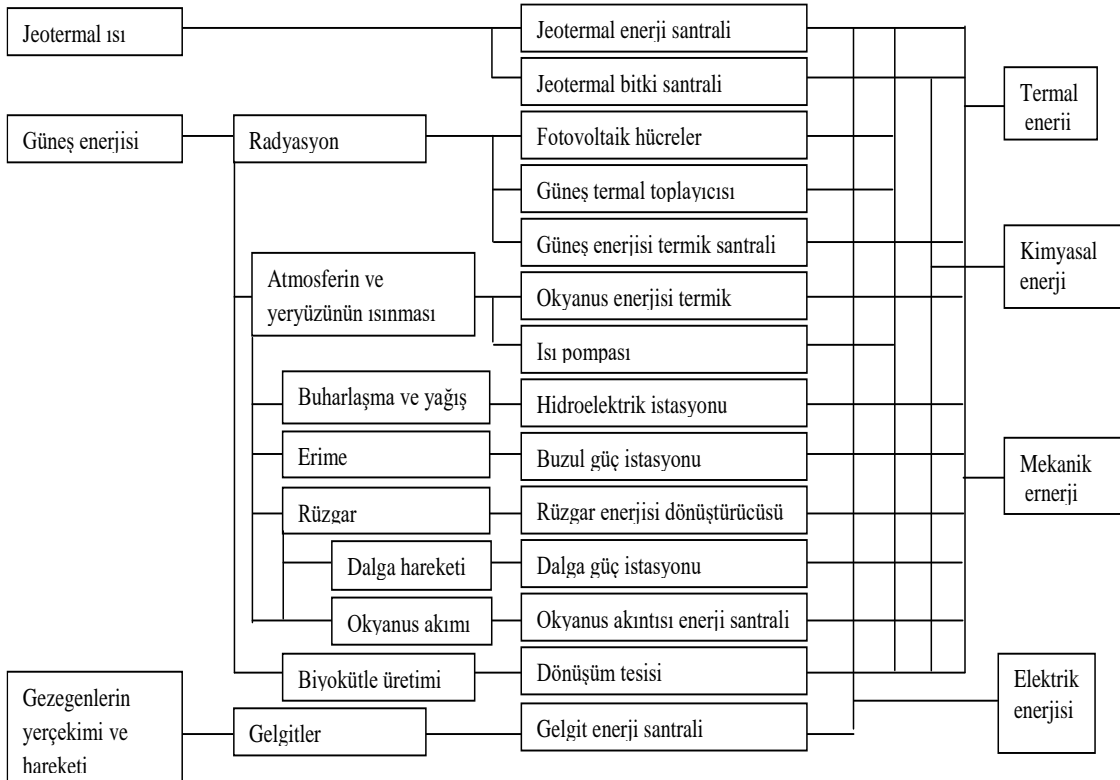
Murali ve ark. (2012) fırça kaplama tekniğince üretilen $CuInTe_2$ materyallerinin özelliklerini incelediler. Flaş buharlaştırma, termal vakum buharlaştırma, moleküler ışın epitaksi, fırça kaplama ve elektrodepozisyon gibi farklı tekniklerle üretilen $CuInTe_2$ materyalleri ile ilgili yukarıdaki literatür araştırmasını özetlendi. Bununla birlikte, literatürde Cu-In-Te üçlü ince filmlerinin elektrodepozisyonu hakkında sınırlı bilgi vardır (Chandran ve ark. 2012, Murali ve ark. 2012).

Bu çalışmada üretilen CIT ince film örnekleri -0,4 V ile -0,9 V aralığında, altı farklı potansiyelde elektrodepozisyon tekniğiyle üretilmiştir. Ayrıca biriktirme voltajının malzeme özellikleri üzerindeki etkisini anlamak amacıyla CIT üçlü ince filmlerinin yarı-iletken özellikleri de sunulmaktadır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerjilerin üç kaynağı, doğada meydana gelen çeşitli enerji dönüşüm süreçleri nedeniyle çok sayıda farklı enerji akışı ve taşıyıcısı oluşturmaktadır. Bu bakımdan örneğin, rüzgâr enerjisi ve hidroelektrik, bunların yanı sıra okyanus akımı enerjisi (enerji akışı) ve katı veya sıvı biyoyakıtlar (enerji taşıyıcısı olarak; yani depolanan güneş enerjisi), az çok güneş enerjisi dönüşümünü temsil etmektedir (bkz. Şekil. 2.1). Yenilenebilir bu enerji kaynaklarından ortaya çıkan doğrudan ve dolaylı yeryüzündeki kullanılabilir enerji akışları olağanüstü düzeyde değişmektedir. Yenilenebilir bu enerji kaynaklarından ortaya çıkan doğrudan ve dolaylı yeryüzündeki kullanılabilir enerji akışları olağanüstü düzeyde değişmektedir. Örneğin enerjinin yoğunluğuna göre veya enerjinin zaman ve boyutu ile ilgili olarak değişmektedir. Aşağıdaki açıklamalar yenilenebilir enerji kaynak metodlarının en önemli kullanılanları olarak sınırlandırılmıştır. Bunlar esas olarak; güneş ışınması, rüzgâr enerjisi, hidroelektrik, fotosentezle sabit enerji ve jeotermal enerjidir.



Şekil 2.1. Yararlı enerjinin sağlanmasında yenilenebilir enerji kullanım seçenekleri

2.1.1. Enerji terimleri

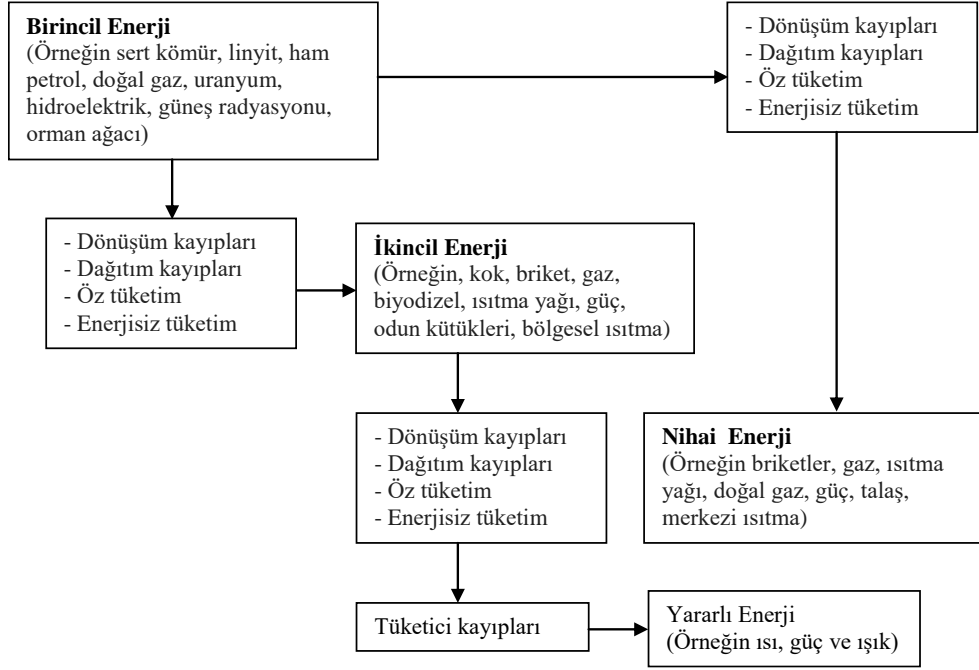
Max Planck'a göre enerji, bir sistemin harici harekete neden olabilme kabiliyeti olarak tanımlanır. Bu bakımdan enerji biçimleri aşağıdakiler gibi ayrılmıştır: mekaniksel enerji (potansiyel ve kinetik enerji gibi), termal enerji, elektrik ve kimyasal enerji, nükleer enerji ve güneş enerjisi (Springer 2007).

Uygulamada enerji cihazlarının iş yapma yetenekleri ısı, ışık ve güç ile belirlenir. Güneş enerjisi ve nükleer enerjisi gibi enerji formlarından eğer mekaniksel ve/veya termal enerji dönüştürülse kimyasal enerjiden iş yapma kabiliyeti ortaya çıkar. Yukarıda enerji üretim terimi yararlı enerji üretmek için kullanılacak bir tanımdır. Dönüşüm derecesine göre enerji üretimleri birincil veya ikincil enerji üreticileri ve nihai enerji üreticileri olarak sınıflandırılır (Springer 2007).

Birincil enerji taşıyıcıları, herhangi bir teknik dönüşüme uğramamış olan maddelerdir; burada birincil enerji terimi, birincil enerji taşıyıcılarının enerji içeriğini ve "birincil" enerji akışlarını ifade eder. Birincil enerji (örneğin rüzgâr enerjisi, güneş yalıtımı) veya birincil enerji taşıyıcıları (örneğin taşkömürü, linyit, ham petrol ve biyokütle) ikincil enerji veya ikincil enerji taşıyıcısı doğrudan veya bir veya daha fazla dönüştürme aşamasında üretilebilir (Springer 2007).

İkincil enerji taşıyıcıları, birincil veya diğer ikincil enerji taşıyıcılarından doğrudan veya bir veya birkaç teknik dönüşüm süreci (örneğin benzin, ısıtma yağı, kolza yağı, elektrik enerjisi) ile üretilen enerji taşıyıcılarıdır; burada ikincil enerji terimi, enerjiyi ifade eder ikincil enerji taşıyıcının içeriği ve karşılık gelen enerji akışı. Birincil enerjinin bu şekilde işlenmesi, dönüşüm ve dağıtım kayıplarına tabidir. İkincil enerji taşıyıcıları ve ikincil enerjileri, tüketiciler tarafından diğer ikincil veya nihai enerji taşıyıcılarına veya enerjilerine dönüştürülebilir (Springer 2007).

İnsanlara sunulan tüm enerji miktarı enerji temeli olarak adlandırılır. Bu miktar (çoğunlukla tüketilebilecek) enerji kaynaklarının ve (büyük ölçüde yenilenebilir) enerji kaynaklarının enerjisinden oluşur (Springer 2007).



Şekil. 2.2. Enerji dönüşüm zinciri

2.2. Kristal Yapısı

Katı bir kristali a , b ve c üç temel ilkel vektörleri tanımlar öyle ki kristal yapısı, bu temel vektörlerin integral katlarının toplamı olan herhangi bir vektörle translasyon altında değişmez kalır. Başka bir ifadeyle, doğrudan örgülerin yerleşimleri Denklem (2.1) ile belirlenir.

$$R = ma + nb + pc \quad (2.1)$$

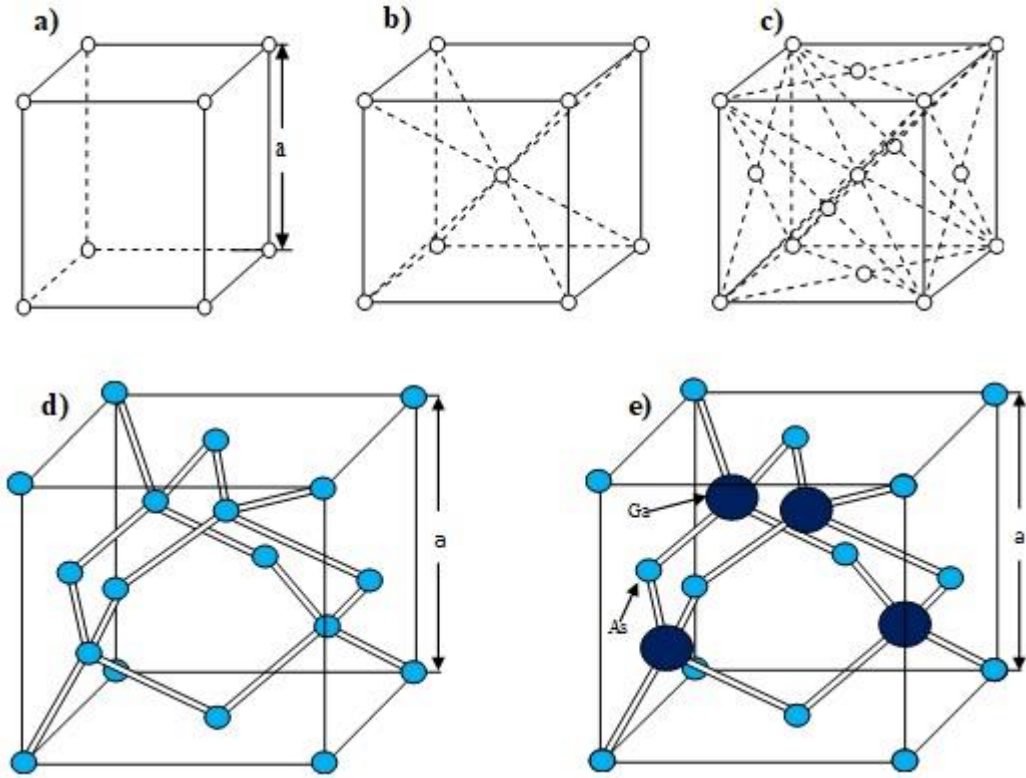
Burada m , n ve p tam sayılardır.

Şekil 2.3'te bazı önemli birim hücreleri (doğrudan örgü) göstermektedir. Birçok önemli yarı iletken, tetrahedral fazlara ait elmas veya çinko-braket kafes yapılarına sahiptir. Yani, her atom bir dört yüzlü birimin köşelerine uzanan dört eşit mesafede en yakın komşuyla çevrilidir (Size 1981).

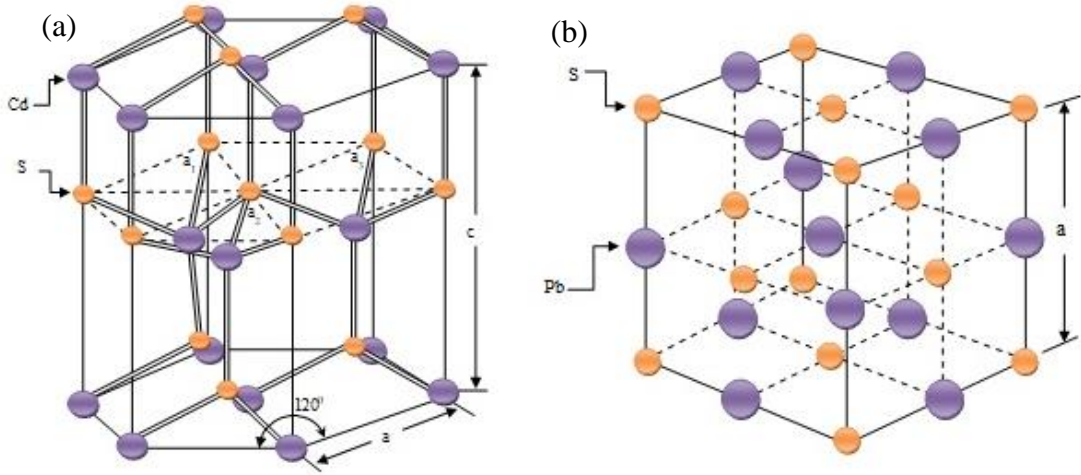
En yakın iki komşu arasındaki bağ, zıt spinleri olan iki elektron tarafından oluşturulur elmas ve sfalerit örgüleri, birbirine giren yüz merkezli kübik örgüler olarak düşünülebilir. Galyum arsenik III-V bileşikleridir çünkü periyodik çizelgenin III. ve V. gruplarından oluşmaktadır. Çoğu III-V bileşikleri sfalerit yapısıyla kristalize olmuşlardır. Bununla

birlikte; çoğu yarıiletkenler (bazı III-V bileşiklerini içeren) kaya tuzu veya çinko sülfür yapılarıyla kristalize olmuşlardır (Size 1981).

Şekil 2.4.a çinko sülfür örgüsünü göstermektedir. Bu örgü birbirine giren altıgen paket kafesleri olarak düşünülebilir. Çinko sülfür yapı, sfalerit yapısına benzer, dört eşit mesafeli en yakın komşunun dört yüzlü düzenine sahiptir. Kaya tuzu örgüsü birbirine işlenmiş iki yüzey merkezli kübik örgülerin iç içe işlenmesi olarak düşünülebilir (bkz. Şekil 2.4.b). Kaya tuzu yapısında her bir atomun en yakın altı komşusu vardır. Önemli yarıiletkenlerin kristal yapılar ile birlikte örgü sabitlerini bilmek önemlidir. Çinko sülfür ve kadmiyum sülfür gibi bileşikler dikkate aldığımızda hem sfalerit hem de çinko sülfür yapılarıyla kristalize olabilirler (Size 1981).



Şekil 2.3. Bazı önemli birim hücreler (doğrudan örgü) ve onların elementlerinin ve bileşiklerinin temsilleri. a) Basit kübik yapı, b) Hacim merkezli kübik yapı, c) Yüzey merkezli kübik yapı, d) Elmas (C, Ge, Si, vb.) ve e) Sfalerit



Şekil 2.4. Yarıiletken bileşiklerinin iki birim hücresi. **a)** Çinko sülfür (CdS, ZnS, vb), **b)** Kaya tuzu örgüsü (PbS, PbTe vb)

2.2.1. Ters Örgü

Ters örgünün ilkel vektörleri a^* , b^* ve c^* olarak tanımlanabilir (Size 1981).

$$a^* \equiv 2\pi \frac{bxc}{a \cdot bxc'} \quad b^* \equiv 2\pi \frac{cxa}{a \cdot bxc'} \quad c^* \equiv 2\pi \frac{axb}{a \cdot bxc'} \quad (2.2)$$

Böylece $a \cdot a^* = 2\pi$; $a \cdot b^* = 0$ ve buna benzer şekilde ters örgü vektörleri aşağıdaki verilir.

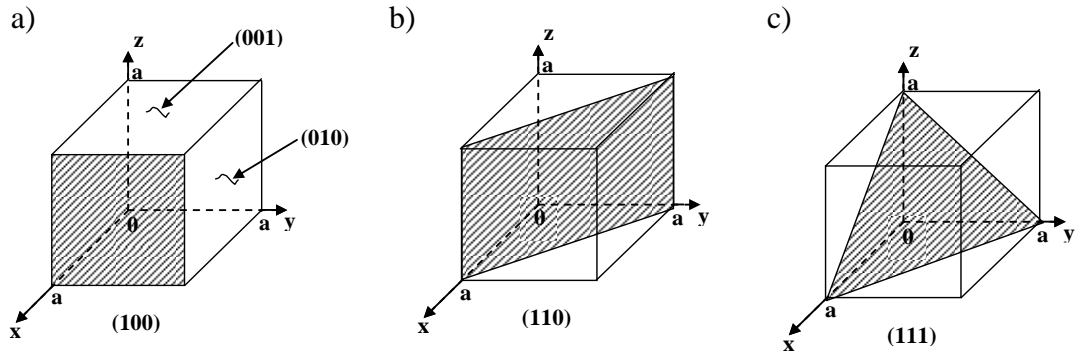
$$G = ha^* + kb^* + lc^* \quad (2.3)$$

Burada h, k ve l tam sayılardır.

Bunun ardından $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi x$ (tamsayı) olur. Böylece ters örgünün her bir vektörü doğrudan örgüdeki düzlemlerin dikey kümeleridir. Ters örgünün birim hücresinin hacmi V_c^* ile doğrudan örgünün birim hücresinin hacmi V_c ters orantılıdır. Yani; $V_c^* = (2\pi)^3 / V_c$ olur. Burada $V_c \equiv a \cdot b \times c$ olur (Size 1981).

2.2.2. Miller indisleri

Kristaldeki çeşitli düzlemleri tanımlamanın pratik bir metodu Miller İndisleri' ni kullanmaktır. Miller indisleri, ilk olarak örgü sabitlerine göre üç temel eksen düzleminin kesişimi ile bulunarak karar verilir ve daha sonra aynı orana sahip olarak en küçük üç sayıya düşülerek ve bu sayıların çarpıma göre tersi alınarak hesaplanır. Sonuç olarak tek bir düzlem veya paralel düzlemleri toplamı için Miller İndisleri parantez içinde (hkl) olarak verilir. Miller indislerinin kübik bir kristalde önemli düzlemlerini gösterilmektedir (bkz. Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Miller indislerinin kübik bir kristalde önemli düzlemlerini göstermektedir. **a)** (100) düzlemi, **b)** (110) düzlemi, **c)** (111) düzlemi

Diğer bazı alışılmış Miller indislerinin gösterimleri aşağıdaki gibidir:

$(\bar{h}kl)$: Başlangıç noktasının x eksenine göre negatif tarafında ki kesişimlerin düzlemi için gösterilir.

$\{hkl\}$: Eşdeğer simetriye sahip olan düzlemler için kullanılır. Örneğin (100) kübik kristalin (100), (010), (001), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ ve $(00\bar{1})$ düzlemleri için $\{100\}$ şeklinde gösterilir (Size 1981).

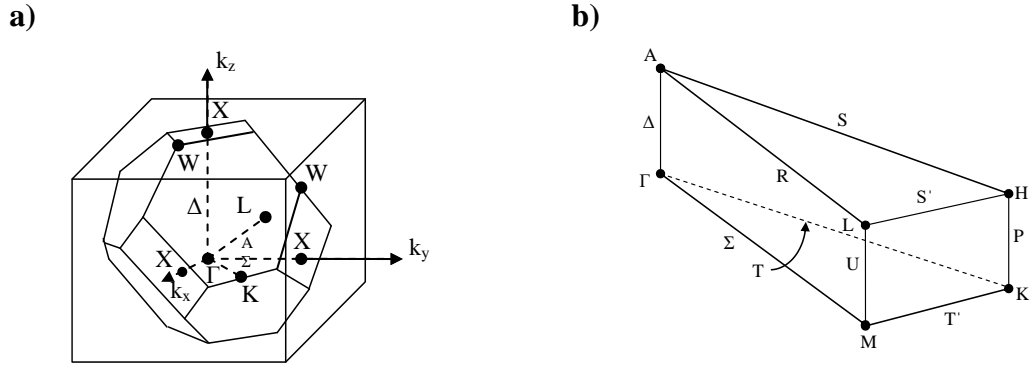
$[hkl]$: Kristalin doğrultusu için gösterilir. Örneğin x-ekseni için $[100]$.

$\langle hkl \rangle$: Eşdeğer yönelimlerin toplamı olarak gösterilir.

$[a_1a_2a_3c]$: Hekzagonal örgü için gösterilir.

2.2.3. Wigner Seitz Hücresi

Germanyum ve silisyum en kolay kırılan veya en kolay bölünen iki yarıiletkenler olduğu için düzlemleri $\{111\}$ olarak şekillenir. Buna karşın galyum arsenit benzer örgü yapısına sahip fakat bunun yanında bağlarında zayıf iyonik bileşiklere sahiptir, düzlemleri $\{110\}$ olarak kırılır. Ters örgünün birim hücresi Wigner-Seitz hücresi tarafından gösterilebilir. Wiger-Seitz hücresi ters örgüdeki seçili merkezden ters örgü içerisinde yerleşmiş en yakın denk gelen düzlemlere dikey açıortay çizgileri çizilerek elde edilir. Şekil 2.5.a yüzey merkezli kübik yapının örneğini göstermektedir. Eğer birisi bir kübün merkezinden (Γ) sekiz köşesine çizgiler çizirse o zaman düzlemlerin açıortayları oluşur ve sonuç olarak da küp içerisinde tepeleri kesilmiş bir Wigner-Seitz hücresi elde edilir. $4\pi/a$ aralıklı cisim merkezli kübik(bcc) ters örgüye sahip yüzey merkezli kübik(fcc) bir doğrudan örgü a örgü sabiti ile gösterilebilir. Böylece Wigner-Seitz hücresi fcc doğrudan örgünün ters örgüsünün birim hücresi olarak gösterilir (bkz. Şekil 2.6.a).



Şekil 2.6. a) Elmas ve çinkosülfür için birinci Brillouin bölgesi, b) Çinkosülfür için birinci Brillouin bölgesi

Hekzagonal yapılar için Wigner-Seitz hücresi benzer bir şekilde bulunabilir (bkz. Şekil 2.6.b) (Size 1981).

2.2.4. X - Işını Kırınımı

Kristal yapılar genellikle kristal dalgaların kırınımının nasıl olduğunu deneysel olarak ölçülerek karar verilir. Kristallerin çoğunda atomlar arası boşluklar birkaç Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$) düzensizdir ve en fazla bilgi kolaylıkla dalga boyları bu büyüklükte olan dalgalar

kullanılarak elde edilebilir. Elektromanyetik dalgalar, elektronlar veya nötronlar kristal tarafından kırınımı incelemek için kullanılabilir. Elektromanyetik dalgalar için, $E = h\nu$, burada E fotonun enerjisidir. $\nu = c / \lambda$ olur. Burada; ν frekans, λ dalga boyu ve h Planck sabitidir. $\lambda = 10^{-8}$ cm, $c = 3 \times 10^{10}$ cm/s ve $h = 6,626 \times 10^{-27}$ erg·s için foton enerjisi kabaca 2×10^8 eV erg·s veya $1,24 \times 10^4$ eV değerindedir. Onlarca kilovolt enerjilerindeki fotonlar x ışını aralığındadır. Elektron dalgaları için $\lambda = 10^{-8}$ cm olduğu zaman $p = h / \lambda \cong 6,6 \times 10^{-19}$ g·cm/s olur. Böylelikle $E = p^2 / 2m_e$ eşitliğinden yaklaşık olarak 150 eV olur ($m_e \cong 0,9 \times 10^{-27}$ g). Nötron dalgaları için basit olarak m_e yerine $m_n = 1,67 \times 10^{-24}$ eV yazarak, $E = 1,3 \times 10^{-13}$ erg·s $\cong 0,08$ eV elde edilir. Böylece nötron enerjileri bir eV' un onda biri düzeyindedir. Nötron saçılımı bazı avantajlara sahiptir, düşük enerjisi elastik olmayan saçılma çalışmalarını daha doğru hale getirir ve manyetik momenti araştırmacılara manyetik yapısı hakkında bilgi elde edilmesinde izin verir. Nötron kaynaklarının yüksek yoğunluğundan dolayı x ışını kaynakları kadar kolay elde edilememesi dezavantajıdır.

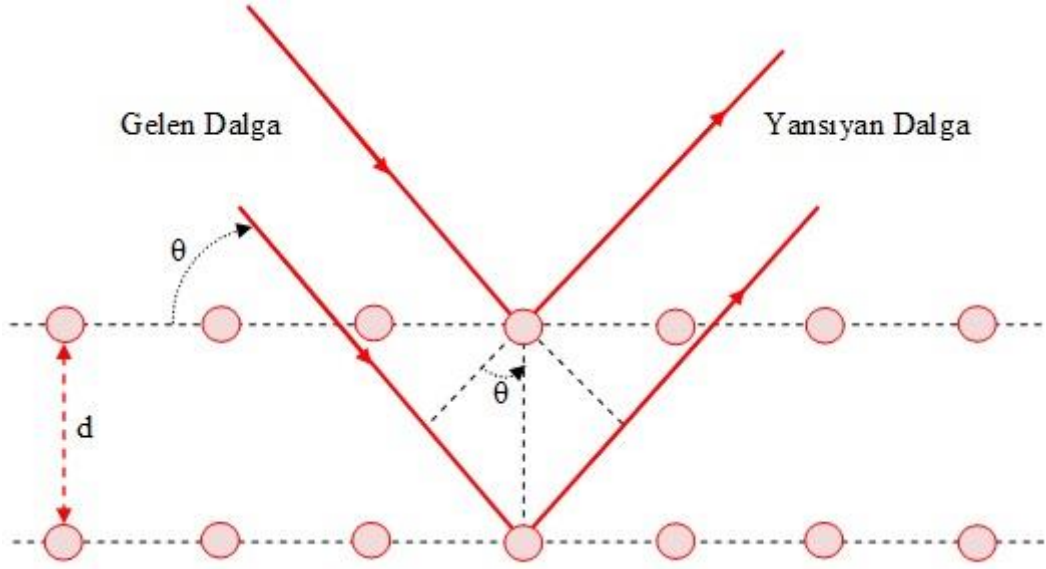
2.2.5. Bragg Kırınımı

Yapıcı girişim farklı yol uzunluklarında λ dalga boyunun integral sabitidir. Burada d düzlemler arası boşluk, θ kristal düzlemler ve gelen ışın arasındaki mesafedir ve n bir tamsayıdır. 2.4 eşitliği Bragg yasası olarak bilinir (Springer 2009).

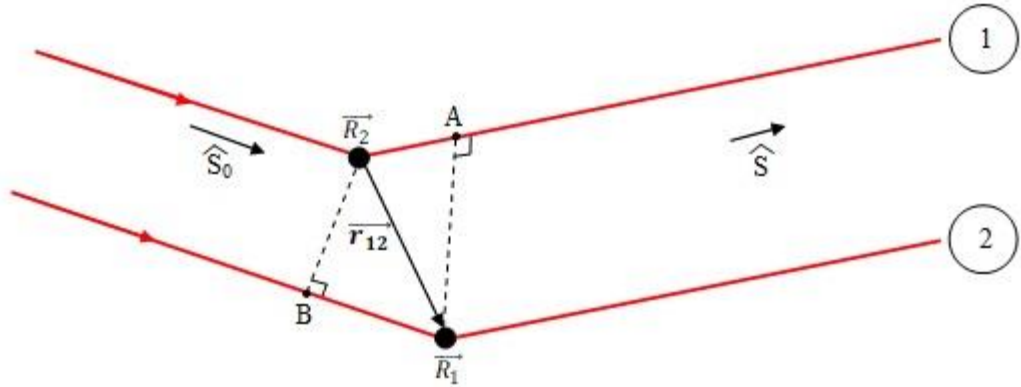
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

2.2.6. Laue Eşitliği

Bir kristalden kırınım aşağıdaki gibi elde dileyebilir (Springer 2009).



Şekil 2.7. d mesafesinde ayrılmış kristal düzlemlerin bir birleşiminde x ışınlarının aynasal yansıması



Şekil 2.8. x -ışınlarının bir kristal içinde bir çift atom tarafından saçılması

Gelen dalganın doğrultusundaki birim vektör \hat{s}_0 ve saçılan dalganın doğrultusundaki birim vektör \hat{s} olsun. Bravais örgüsü içindeki atom çifti vektörlerinin yönelimleri \mathbf{R}_1 ve \mathbf{R}_2 olursa $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ olacaktır (Springer 2009).

Şekil 2.8' de görüldüğü gibi farklı yol uzunluklarında olan \mathbf{R}_1 ve \mathbf{R}_2 tarafından saçılan dalgalara bu fark $|\overline{\mathbf{R}_2\mathbf{A}} - \overline{\mathbf{B}\mathbf{R}_1}|$. Buradan $|\mathbf{r}_{12} \cdot \hat{s} - \mathbf{r}_{12} \cdot \hat{s}_0|$ ve $\mathbf{S} = \hat{s} - \hat{s}_0$ olduğuna göre iki ışın için yol farkı,

$$\Delta = /r_{12} \cdot S / \quad (2.5)$$

Yapıcı girişim için dalga boyunun bir integral sayısına eşit olmalıdır. Böylece,

$$r_{12} \cdot S = m\lambda \quad (2.6)$$

Burada m tamsayıdır, λ dalga boyudur. Bravais kafesindeki her bir atomdan yapıcı girişim elde etmek için her kafes vektörü \mathbf{R}_n için doğru olmalıdır. Yapıcı girişim ancak denklem 2.7 ile oluşacaktır (Springer 2009).

$$\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{S} = \text{tamsayı} \cdot \lambda \quad (2.7)$$

\mathbf{R}_n farklı tam sayıları için 2.8 eşitliğinden yararlanılır (Springer 2009).

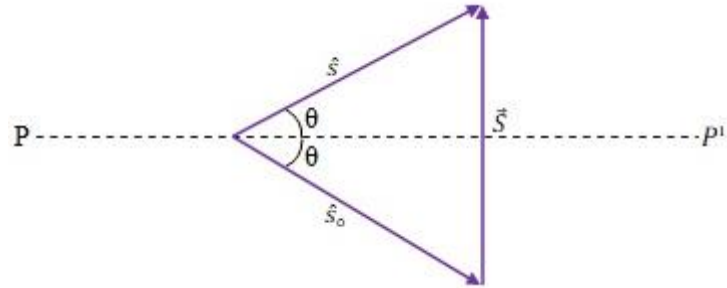
$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.8)$$

Buradan,

$$a_i \cdot S = p h_i \lambda \quad (2.9)$$

Burada h_i en küçük tam sayı kümesidir ve p ortak bir çarpandır. \mathbf{S} ifadesi buradan,

$$\mathbf{S} = (\mathbf{S} \cdot \mathbf{a}_1) b_1 + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{a}_2) b_2 + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{a}_3) b_3 \quad (2.10)$$



Şekil 2.9. Bragg açısı ile saçılma vektörü arasındaki ilişki

Bu nedenle, eşitlik 2.7'de verilen koşuldan,

$$\mathbf{S} = p(\mathbf{h}_1 \mathbf{b}_1 + \mathbf{h}_2 \mathbf{b}_2 + \mathbf{h}_3 \mathbf{b}_3) \lambda \quad (2.11)$$

veya

$$\frac{\mathbf{S}}{\lambda} = \mathbf{pG}_h \quad (2.12)$$

Burada \mathbf{G}_h ters örgü vektörüdür ve Denklem (2.12) Laue eşitliği olarak bilinir (Springer 2009).

2.3. Enerji Bantları

Katı bir kristalin bant yapısı yani enerji-momentum (E-k) ilişkisi genellikle Schrödinger denkleminin tek elektronlu probleminin yaklaşık çözümü ile elde edilir (Size 1981).

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \phi_k(r) = E_k \phi_k(r) \quad (2.13)$$

Bloch teoremi temel bant yapısı teoremlerinin en önemli olanlarından bir tanesidir. Schrödinger eşitliğinin çözümünden sonra $\Phi_k(\mathbf{r})$ aşağıdaki gibi şekillenir (Size 1981).

$$\Phi_k(\mathbf{r}) = e^{j\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{U}_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \text{Bloch Fonksiyonu} \quad (2.14)$$

Burada $\mathbf{U}_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ doğrudan kafesin periyodikliği ile \mathbf{r} ' de periyodiktir ve n , bant indeksidir. Bloch teoreminden, Ek enerjisinin karşılıklı kafes içinde periyodik olduğunu gösterebilir. Yani $E_k = E_{k+G}$ olur. Burada G , Denklem (2.3)'te verilmiştir. Ters örgünün ilkel bir hücrede yalnızca \mathbf{k} ' leri kullanmak yeterlidir. Standart dönüşüm için ters örgü içerisinde Wigner-Seitz hücrelerini kullanılır. Bu hücre Brillouin bölgesi veya ilk Brillouin bölgesi olarak adlandırılır. Böylece ters örgü uzayı Brillouin bölgesinde herhangi bir \mathbf{k} momentumunu azaltılabileceği kanıtlanır, burada herhangi bir enerji seviyesi azaltılmış bölgede bir işaretleme ile verilebilir (Size 1981).

Elmas ve çinkosülfür örgüleri için Brillouin bölgeleri fcc yapısı gibidir ve Şekil 2.6.a' da gösterilmektedir. Şekil 2.6.b' de çinkosülfür örgüsü için Brillouin bölgesini göstermektedir ve çok önemli simetri noktalarını ve simetri çizgilerini işaret eder. Örneğin bu bölgenin merkezi için $[\Gamma=2\pi/a(0, 0, 0)]$, $\langle 111 \rangle$ eksenleri (Λ) ve bölge kenarlarıyla kesişimleri $[L=2\pi/a(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})]$, $\langle 100 \rangle$ eksenleri (Δ) ve bölge kenarlarıyla

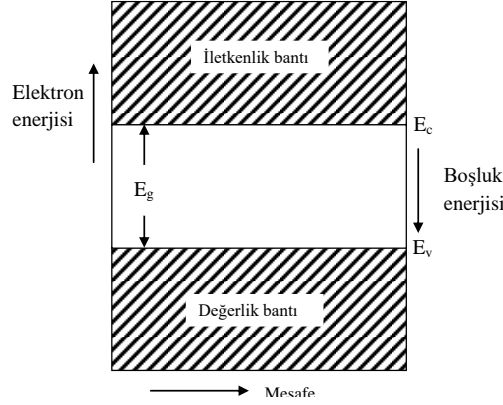
kesişimleri $[X=2\pi/a(0, 0, 1)]$ ve $\langle 110 \rangle$ eksenleri (Σ) ve bölge kenarlarıyla kesişimleri $[K=2\pi/a(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)]$ (Size 1981).

Katıların enerji bantları çeşitli sayısal metotlar kullanılarak teorik olarak çalışılmaktadır. Yarıiletkenler için kullanılan üç metottan en sık kullanılanı ortogonalize yüzey – dalga metodu olan sözde-potansiyel (pseudopotential) $k \cdot p$ metodudur. Şekil 2.6’ da Ge, Si ve GaAs enerji bant yapılarının son çalışmaları yer almaktadır. Herhangi bir yarıiletken için izinli durumların olmadığı yasaklı enerji bölgesi olduğunu söyleyebiliriz. Enerji bölgeleri veya enerji bantları bu bant aralığının aşağısında veya üzerinde izin verilmiştir. Üzeri bantlar iletkenlik bantlarıdır, aşağı bantlar ise valans bantlarıdır. En düşük iletkenlik bandı ile en yüksek valans bandı arasındaki enerji aralığı yarıiletken fiziği için önemli parametre olan E_g , bant aralığı olarak adlandırılır. Şekil 2.10’ da iletkenlik bandının en altı E_c ile belirlenmiştir ve valans bandının en üstü ise E_v olarak belirlenmiştir. Elektron enerjisi alışlagelmiş olarak yukarıya doğru pozitif olarak ölçülmüştür ve hol enerjisi de aşağıya doğru ölçüldüğü zaman pozitifdir (Size 1981).

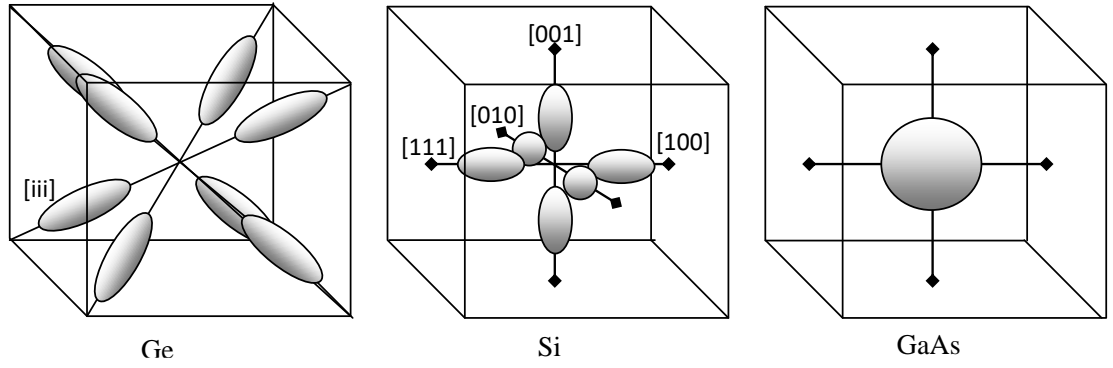
Çinko sülfid yapısında ki valans bandı schrödinger eşitliğinde spin yok sayıldığında dört alt bantlardan oluşur ve her bir bant spin hesaba katıldığı zaman çiftlenir. Dört bandın üçü $k = 0$ (Γ noktası) değerinde dejenere olur ve dördüncü bant en alta doğru biçimlenir. Ayrıca spin-yörünge etkileşimi $k = 0$ değerinde bandın yarılmasına sebep olur. Verilen iki yön boyunca değerlik bantlarının iki tepesi farklı eğriler ile iki parabolik bant tarafından yaklaşık olarak ayarlanabilir. Ağır deşikler bandı ($\partial^2 E / \partial k^2$ değerinden daha küçük ve daha geniş bant) ve hafif deşikler bandı ($\partial^2 E / \partial k^2$ değerinden daha büyük ve daha dar bant). Genellikle etkin kütle m_{ij}^* aşağıdaki gibi tensörel bileşiklerle tanımlanır (Size 1981).

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2.14)$$

İletkenlik bandı çeşitli alt bantlardan oluşur (bkz. Şekil 2.10). İletkenlik bandının altı $\langle 111 \rangle$ eksenleri (Λ veya L), $\langle 111 \rangle$ eksenleri (Δ veya X) boyunca veya $k = 0$ (Γ) boyunca görülebilir. Simetri ile sadece iletkenlik bandının alt yerleşimine karar verilmez (Size 1981).



Şekil 2.10. Bir yarıiletkenin basitleştirilmiş şeması



Şekil 2.11. Ge, Si ve GaAs sabit enerji yüzeylerinin şekilleri. Ge için Brillouin bölgesi sınırları elipsoidin ortasındadır. Si için Brillouin bölgesinin yaklaşık dörtte üçü mesafesinde yerleşmiş elipsoidlerin merkezleri ile $\langle 111 \rangle$ eksenleri boyunca altı elipsoid vardır. GaAs için sabit enerji yüzeyi bölge merkezinde bir küredir

Oda sıcaklığında ve normal basınç altında bant aralığı değerleri Ge için 0,66 eV, Si için 1,12 eV ve GaAs için 1,42eV değerlerindedir. Bu değerler yüksek saflıktaki materyallerden elde edilmiştir. Yüksek katkılı maddeler için bant aralıkları daha küçük olacaktır. Deneysel sonuçlar gösteriyor ki çoğu yarıiletkenlerin bant aralıkları sıcaklığın artmasıyla azalır (Size 1981).

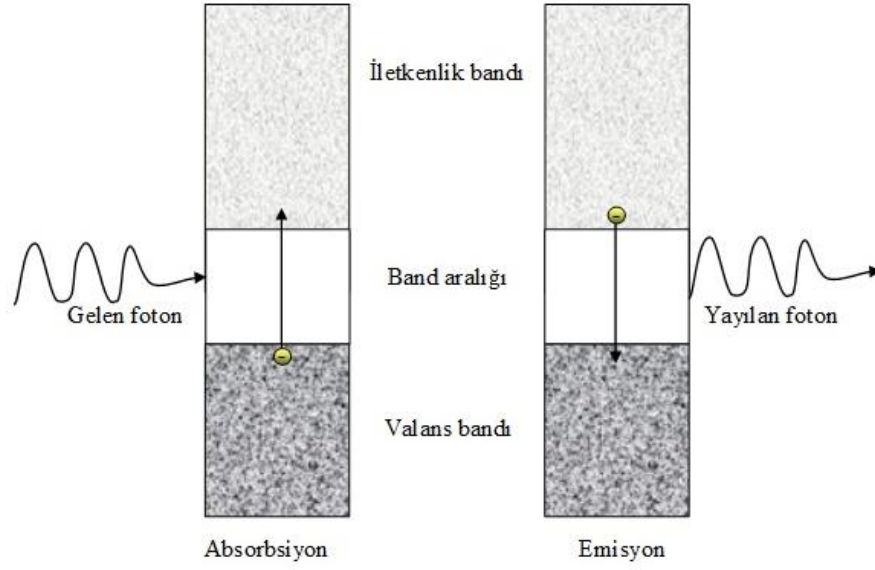
2.4. İnce Film Tabanlı Güneş Hücreleri

Güneş hücresi olarak silikon materyali pek çok avantajlara sahiptir. Bununla birlikte dezavantajları da bulunmaktadır. Silikon dolaylı bir yarıiletkendir. Bant genişliği yakınında absorpsiyon katsayısı düşüktür. Bundan dolayı kalın alttaş gerekir. Alttaş tek kristal veya polikristal külçe parçadan kesilir. Mekaniksel gücü ve absorpsiyonunu

sürdürebileceği en düşük kalınlık değeri 0,1 – 0,2 mm' dir. İnce film materyalinin mekaniksel süreci ve pahası önemlidir. Doğrudan yarıiletkenler silikondan daha büyük absorbsiyon etkisine sahiptir. Bu materyallerde, birkaç mikrometrelık kalınlık verimsizdir. Ayrıca 1 eV' luk bant aralığına yakın yüksek absorbsiyon etkisine ek olarak bir güneş hücresi yapılabırlığıne karar veren pek çok faktör vardır (Chen 2011).

Bu zamana kadar silikonun dışında iki benzer materyal seri üretim durumuna ulaşabildi, bunlar kadmiyum tellür ve bakır indiyum diselenid(genellikle CIGS olarak adlandırılır). Halbuki bu materyallerin ücretleri hala çok yüksek. Amorf silikon ince güneş hücreleri bunlara göre daha düşük etkili olmasına rağmen seri üretim uygulamasından dolayı tolere edilebilir (Chen 2011).

Güneş hücreleri fotonların akmasıyla güneş ışığını elektriksel güce çeviren katı yapıdaki cihazlardır. Cihazların bir bölgesi milimetre büyüklüğünde, hafifçe boron ile katkılandırılmış p-tipi silikon parçalarıdır. Büyük ölçüde daha yüksek konsantrasyonda fosforlu malzeme ile katkılandırılmış bir mikrometre kalınlığındaki n-tipi eklemlerden oluşur. PN eklemine bulunan potansiyelinden dolayı elektronlar n-tipi bölgeye taşınırlar ve elektrokimyasal bir batarya gibi elektrik üretirler. Kuantum geçişler teorisine göre; radyasyon, fotonların akıp gitmesi, yarıiletkenler ile daha büyük bir enerjiye sahip foton absorblanır ve elektron-boşluk çifti oluşturulur. İki sürecinde olabırlığı eşit olmalıdır. Bu gerçekten dolayı güneş hücrelerinin verimliliği önemli bir çıkarıma sahip olur. Çünkü elektron-boşluk çiftinin potansiyel enerjisi bant enerjisi değerine eşit olur, en iyi materyal güneş tayfının merkezine yakın bir bant genişliğine sahip olandır. Güneş hücrelerinin verimliliği ile ilgili başka bir gerçek ise enerji bant aralığı boşluğunun tipidir (Chen 2011).



Şekil 2.12. Yarıiletkenler ile etkileşim radyasyonu. Kuantum geçiş teorisine göre; yarıiletken maddenin enerji bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip bir foton soğurulabilir ve bir elektron-hol çifti oluşur. Elektron-hol çifti birleşebilir ve yarıiletkenin enerji bant aralığına yaklaşık olarak eşit olan bir fotonu soğurabilir

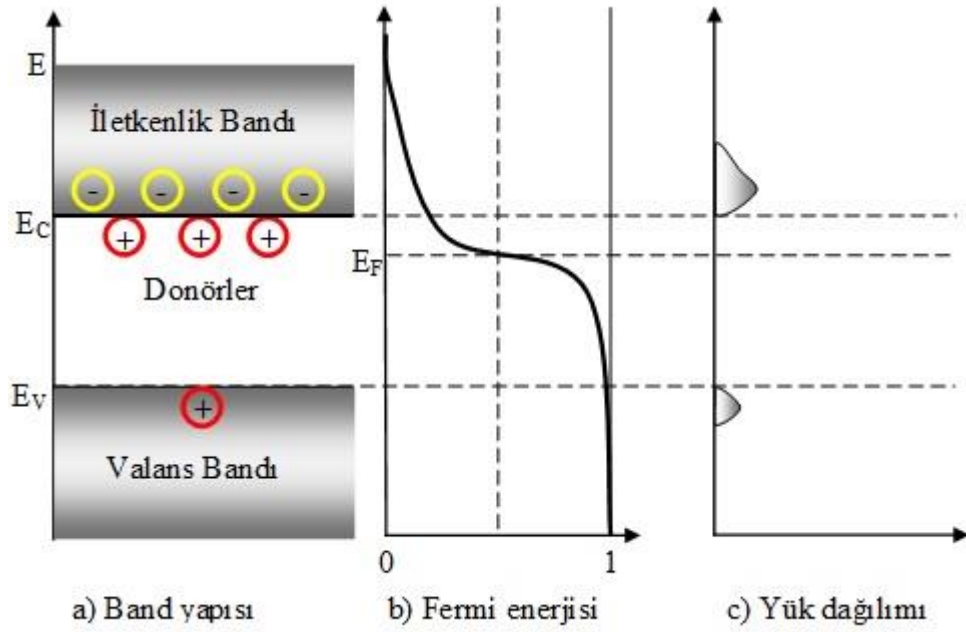
Çizelge 2.1. Ortak kullanılan güneş hücresi materyallerinin özellikleri

Materyal	Ge	CuInSe ₂	Si	GaAs	CdTe
Tip	Dolaylı	Doğrudan	Dolaylı	Doğrudan	Doğrudan
Bant aralığı (eV)	0,67	1,04	1,11	1,43	1,49
Absorbsiyon aralığı	1,85	1,19	1,12	0,87	0,83
Absorbsiyon katsayısı	5×10^4	1×10^5	1×10^3	$1,5 \times 10^4$	3×10^4

2.4.1. p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler

Yarı iletkenler çok önemli özelliklere sahiptir. İletkenlikleri kritik olarak safsızlıkların tipine ve yoğunluğuna bağlıdır. Yarıiletkenin bant aralığındaki atomların enerji seviyelerindeki pozisyonuna göre safsızlıklarının iki ana tipi vardır (Chen 2011).

Donor atomların enerji seviyeleri iletkenlik bandının hemen altındadır. İletime bir elektron katarak safsızlık atomu kolaylıkla iyonize edebilir (Chen 2011).



Şekil 2.13. n Tipi yarıiletken. Donör atomlar elektronlarını iletkenlik bandına iletir. Fermi seviyesi iletim bandına doğru kayar. Serbest elektronların yoğunluğu donör atomların yoğunluğuna yaklaşık olarak denktir

Periyodik çizelgenin V grubundaki atomlar silikon ve germanyum için etkili donörlerdir. Fermi dağılımı halen geçerlidir. Fakat Fermi enerji seviyesi Şekil 2.13' te görüldüğü gibi iletkenlik bandına doğru kaymıştır. Donör atomlarının yoğunluğunu N_D olarak varsayalım. Sıcaklık orta derecede yüksekse, tüm verici atomlar iyonize olabilir (Chen 2011). n-tipi bir yarıiletkende serbest elektron yoğunluğu n_n yaklaşık olarak donör atomların yoğunluğuna eşittir,

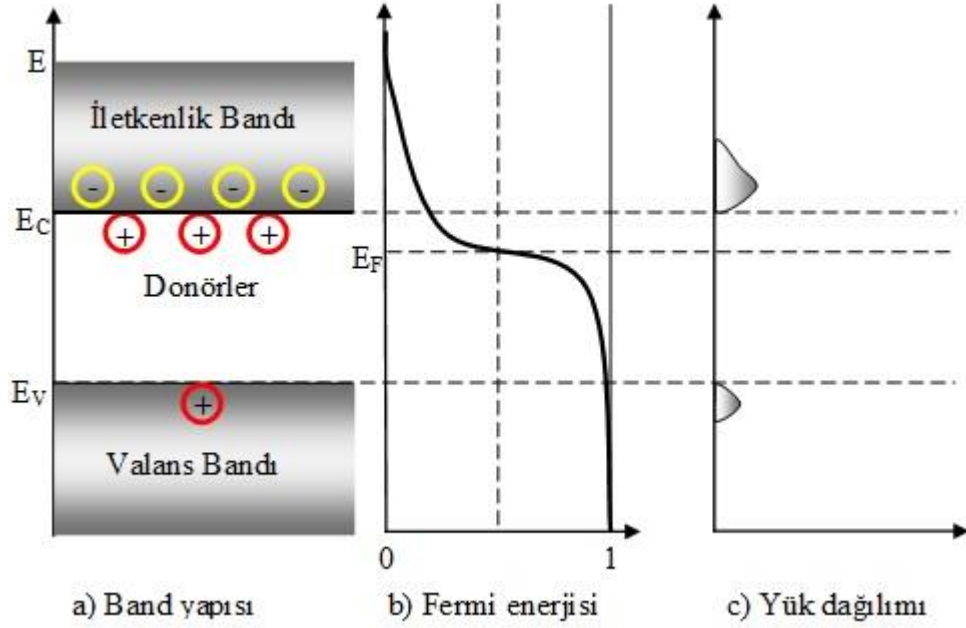
$$n_n = N_D \quad (2.15)$$

Diğer taraftan akseptör atomların enerji seviyeleri değerlik bandının tepesinin hemen üstündedir. Değerlik bandındaki bir elektron akseptör atomları tarafından kolaylıkla tutulabilir ve değerlik bandında bir boşluk bırakılabilir. Germanyum ve silikon için Grup IIIA (B, Al, Ga ve In) atomları etkili akseptörlerdir. Fermi dağılımı halen geçerlidir, fakat Fermi seviyesi Şekil 2.14' te görüldüğü gibi değerlik bandına kaymıştır. Akseptör atomlarının yoğunluklarının N_A olduğunu varsayalım. Sıcaklık orta derecede yüksek ise, tüm alıcı atomlar negatif iyon haline gelirler. p-tipi bir yarıiletkende boşluk yoğunluğu, p_p yaklaşık olarak alıcı yoğunluğuna eşittir,

$$p_p = N_A \quad (2.16)$$

Her iki durumda, boşlukların ve serbest elektronların yoğunluklarının üretimi yarıiletken taşıyıcı yoğunluğunun karesine eşittir (Chen 2011).

$$n_n p_n = p_p n_p n_i^2 \quad (2.17)$$



Şekil 2.14. p-tipi yarıiletken. Alıcı atomlar değerlik bandından boşluk oluşturmak için elektronları tutarlar. Fermi seviyesi değerlik bandına doğru kayar. Boşlukların yoğunluğu yaklaşık olarak alıcı atomların yoğunluğuna eşittir

2.4.2. İnce filmlerin özellikleri

2.4.2.1. Optik özellikleri

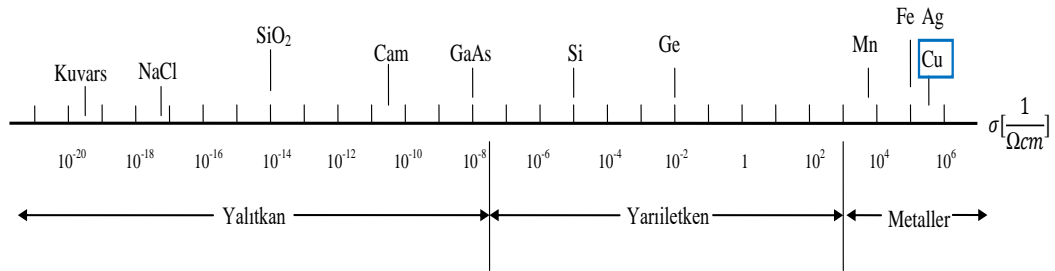
Yarıiletkenlerin özelliklerini incelemenin en iyi yolu optiksel özelliklerini kanıtlamaktır. Özellikle farklı enerjiler için absorpsiyon katsayısının ölçümü materyalin bant aralığı hakkında bilgi verir. Bant aralıklarını bilmek bir yarıiletkenin elektriksel özelliklerini anlamak için son derece önemlidir (Rao 2013).

2.4.2.2. Mekanik özellikleri

İnce filmlerin mekaniksel özellikleri genellikle materyalin toplamından farklıdır. Bu kısmen ince filmlerin alttaş yüzeyine yapışık olmalarına rağmen nano yapısı ile açıklanabilir. Tipik olarak yüksek dayanıklılıklarından dolayı ince filmler çok yüksek kalıntı gerilmeleri destekleyebilir. Bu kalıntı gerilimi sonraki işleme sürecinde veya plastik deformasyon ile gerçek cihazın çalışmasında hafifletilebilir. Hem elastik hem de plastik özellikler ince film karakterizasyonu için önemlidir. İnce filmlerin mekanik özellikleri bağlantısız filmlerin çekme testi ile ve mikrokiriş konsol saptırma tekniği ile ölçülebilir, fakat en kolay yol özel numune hazırlama gerekmediğinden ve testler hızlı ve ucuz bir şekilde yapılabildiğinden, nanoindestasyon vasıtasıyla (Rao 2013).

2.4.2.3. Elektriksel özellikleri

Elektron maddelerinin üç türü vardır: metal, yarıiletken ve dielektrik. Elektriksel transfer doğal olarak tüm tiplerde farklıdır, bu yüzden tümünü birlikte tanımlamak imkânsızdır. Bununla birlikte, ince film biçimlerinde aynı şekilde materyalin elektriksel özellikleri üzerine ölçekleme etkileri etkili olmaya başlar. Film kalınlığı, kafes boyutları, saflık, yüzey pürüzlülüğü ve tabakanın kusurlu seviyesi elektriksel geçişin dayanıklılığı, mekanizma yapısı, tip belirlenmesinde önemli parametreler olmalıdır. Şekil 2.15 oda sıcaklığında çeşitli materyallerin iletkenlik ölçeğini göstermektedir (Rao 2013).



Şekil 2.15. Oda sıcaklığında çeşitli materyallerin iletkenlik skalası

2.4.3. İnce filmlerin uygulamaları

İnce film çalışmaları bir asırdır sürmektedir fakat gerçekte son yirmi yılda önemli ölçülerde kullanıldı. Mikro minyatürleştirme gereksinimi ince ve kalın filmlerin kullanımında neredeyse zorunludur. Bilgisayar teknolojisinin gelişmesi çok yüksek

yoğunluklu depolama teknikleri için bir gerekliliğe yol açmıştır ve bu durum ince filmlerin manyetik özellikleri üzerine yapılan araştırmaların çoğunu arttırmıştır. İnce film cihazlarının çoğu kendilerine bir uygulama bulunarak geliştirildi. Bu cihazlar genelde ince filmlerin fiziksel özellikleri üzerine yapılan araştırmalardan kaynaklanmıştır (Rao 2013).

İnce film materyaller çoktan yarıiletken cihazlarda, kablosuz bağlantılarda, telekomünikasyonlarda, entegre devreler, doğrultucular, transistörler, güneş hücreleri, ışık yayan diyotlar, fotokondüktörler, ışık kristal görüntüler, manyeto optik hafızalar, ses ve video sistemleri, kompakt diskler, elektro optik kaplamalar, çok katmanlı kapasitörler, düz panel ekranlar, akıllı pencereler, bilgisayar çipleri, manyeto optik diskler, litografi, mikro elektrokimyasal sistemler ve çok fonksiyonlu gelişen kaplamalar, hem de gelişen kesme teknolojilerinde kullanılmıştır (Rao 2013).

2.5. Bakır ile kaplanmış güneş hücrelerinin özellikleri

2.5.1. Bakır ile kaplanmış elektron demetleri ile buharlaştırılmış ince filmlerin özellikleri

Son yıllardaki eğilim elektronik cihaz boyutlarının ölçeklendirilmesi üzerinedir. Bir metalin mikro yapısının etkisini anlamak için gerekliliklerden üzerindeki elektriksel performansın güvenilirlik büyük önem taşır.

Bu yüzden Cu, çok büyük ölçekli bileşik devre uygulamalarında daha düşük dirençliliğinden, daha yüksek akım yoğunluğundan ve Al' a kıyasla yüksek ölçülebilirliğinden dolayı kullanılmaktadır.

Bakırın bağlanma dirençliliği sinyal gecikmesine önemli bir katkısının göstergesi olarak bilinir. Bakır alan çizgilerinin artan dirençliliği RC gecikme devrelerini etkileyecektir ve bileşik devredeki sinyal yayılımını kısıtlayacaktır.

Elektro kaplama süreci için maliyetinin düşük olmasından, yüksek yayılımından, düşük büyüme sıcaklığı ve mükemmel bant dolum özelliğinden dolayı bakır önerilmektedir.

Aynı zamanda Cu dar madensel çizgilerinden dolayı bu süreç için başarılı bulunmaktadır. Bakırın kaplama elektroliti ve/veya organik katkı maddeleri bileşiminin pek çok çeşitli özellikleri vardır. Genelde, organik katkılar tanecik büyüme mekanizmasını ve mikroskobik yapılarını değiştirir. Örneğin; kristalimsi yönelim, yüzey pürüzlülüğü ve tane boyutu.

Mikroskobik yapılardaki bu değişiklikler elektriksel özellikleri etkileyecektir. Örneğin Cu filmlerin elektrodepozisyon direnci gibi. Böylece Cu madeninin birbirine en iyi biçimde bağlanması için Cu çizgilerini veya filmlerini ideal bir dirençlilikte ($1,67 \mu\Omega\text{cm}$) oluşturulmalıdır. Bununla birlikte elektriksel ve Cu madeninin mikroskobik yapılarını da içeren fiziksel özellikler arasındaki bağlantıyı anlamada yetersizdir. Organik katkılar genellikle hızlandırıcılar, baskılayıcılar ve eşitleyiciler vb. Bir hızlandırıcı geniş difüzyon uzunluğuna sahip katalizördür ve belirlenmiş bir kaplama voltajında ki kaplama akım yoğunluğunu artırır. Baskılayıcı düşük difüzyon uzunluğuna ve sınırlandırılmış kaplamaya sahip bir yüzey aktif maddedir. Yani kaplama akım yoğunluğunu düşürürler.

Düzelteçler çıkıntılı yüzeylere veya köşelere tercihli olarak absorblanan, eş dağılımlı bir kalınlık biçiminde ve yerel büyüme oranında ki düşüşe olanak sağlayan bir maddedir. Yarıiletken endüstrisinde birkaç ek katkı bileşikleri kullanılmaktadır. Çünkü organik katkılar bakır filmlerin oluşturulmasında önemli rol oynamaktadır (Lee ve ark 2009).

2.5.2. CuInTe₂ ince filmlerin indiyum bakımından zengin ve büyütme çalışmaları

Üçlü kalkoprit yarı iletken ince filmlerin optoelektronik cihazların pek çoğunun uygulamalarında potansiyellerinden dolayı dikkat çekmektedir. Örneğin ışık yayan diyotlar, kızılötesi dedektörler, optik parametrik osilatörler, yukarı konvertörler ve IR jeneratörler (Prasher ve ark 2014).

CuInTe₂ kalkoprit yarıiletkenlerin I-III-VI₂ kategorisine aittir. Bu kategorinin doğrudan bant aralığı güneş enerjisi dönüşümü için en iyi aralık olan 0,92 eV ve 1,02 eV değerleri arasında değişir. Bu yarıiletkenin doğrudan bant aralığı yapısı doğası gereği gerekli olan azınlık taşıyıcı difüzyon uzunluğu ve yüksek absorpsiyon katsayısı sayesinde en aza indirir. Cihazı yapmak için sadece birkaç ile on mikron kalınlık gerektirir. Böylece malzeme ücreti en aza indirilir (Prasher ve ark 2014).

CuInTe₂ kalkoprit yapısının tetragonalinde kristalleşir, ancak bazen kübik sfalerit fazda kalkopritin biçiminde bir düzensizlik gözlenir. CuInTe₂ iki kübik çinko karışımı yapısının z-ekseni boyunca yığılından meydana gelmektedir. Bu yapının ilkel hücresi paylaşılan köşe noktaları ile sekiz dört yüzlüden meydana gelmektedir. Nitekim tüm hücre sadece iki kübik yapının yığılıdır. Genel olarak, kısa kenar “a” olarak ve uzun kenar “c” olarak sınıflandırılır. Bu durum mükemmel bir tetragonal simetri şartıyla ortaya çıkar, $c/a = 2A$ kalkoprit ilkel hücre üç farklı atomlardan oluşur, iki katyon (A ve B) ve biri anyon (C). Eğer bu atomlar her bir C anyonuna ve ona en yakın komşuları olarak B katyonlarına sahip olacak düzendeysen, yapının sonucu kalkoprittir. CuInTe₂ yapısında, her grup I (Cu) veya grup III (In) atomu dört grup VI (Se veya Te) atomuna bağlanır. Sırasıyla her bir Te atomunun Cu’ a iki, In’ a iki bağı vardır. Dört yüzlü yapısı I-VI ve III-VI atomları arasında farklı güçlü bağ yapılarından dolayı oransız olur, bu yüzden a değeri göreceli olarak c değerine göre değişir. Bu oransızlığın ölçüsü $(2-c/a)$ niceliği ile açıklanabilir (Prasher ve ark 2014).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. İnce film kaplama yüzeylerinin hazırlanması

Üretime başlamadan önce, ITO kaplı cam alttaşlar ~ 1 cm genişliğinde dikdörtgen biçiminde kesildi. Kesilen cam alttaşlar öncelikle ultrasonik olarak temizlendi. Temizleme işlemi için aşağıdaki yöntem uygulanmıştır:

- 50 mL hacmindeki kısa form cam beher kap saf su ile doldurulup ultrasonik cihaz içinde 15 dakika boyunca bekletildi.
- Beher içerisindeki saf su boşaltılıp yerine 50 mL aseton ile doldurulup zaman ayarlı ultrasonik cihaz içinde 15 dakika bekletildi.
- Beher içerisindeki aseton boşaltılıp yerine 50 mL propan doldurularak zaman ayarlı ultrasonik cihaz içinde 15 dakika bekletildi.
- Kısa form cam beher kaba sırasıyla saf su, aseton ve propan doldurularak zamanlayıcı ultrasonik cihaz içinde bekletme işlemleri gerçekleştirildikten sonra beher kap son defa saf su ile doldurulup ultrasonik cihazda 15 dakika bekletilerek her bir alttaşın temizleme işlemi tamamlandı (bkz Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Zaman ayarlı ultrasonik temizleme cihazı

Temizleme işlemi bittikten sonra kesilen alttaşlar beher kap içerisinde alındı. Alttaşların her biri için kaplamaların gerçekleşeceği iletken yüzeyler avometre yardımıyla tespit edildi. Alttaşların iletken yüzeyleri yukarıya doğru gelecek şekilde oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı (bkz. Şekil 3.2). Oda sıcaklığında kurutulan alttaşlar üretime hazır hale getirildikten sonra çözeltinin hazırlanmasına başlandı.



Şekil 3.2. Üretim öncesi kesilen alttaşların kaplama yapılacak yüzeyinin kontrolü

3.2. Örneklerin hazırlanması

50 cc hacmindeki kısa form beher kap 50 cc saf su ile dolduruldu. Sırasıyla 5 mM bakır, 10 mM indiyum ve 20 mM tellür moleküler kaynaklarından içerisinde saf su olan beher kaba eklendi. Kompleks molekül olarak 200 mM LiCl kullanıldı.

Bakır kaynağı olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşiği (Sigma-Aldrich, bakır (II) sülfat pentahidrat, %98), indiyum kaynağı olarak InCl_3 kimyasal bileşiği (Sigma-Aldrich, indiyum (III) klorür, %98) ve tellür kaynağı olarak da Na_2TeO_3 kimyasal bileşiği (Sigma-Aldrich, sodyum tellürit, %99) kullanıldı.

3.2.1. CIT Kaynaklarının Hesabı

Bakır kaynağının ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, bakır (II) sülfat pentahidrat, %98) moleküler ağırlığı 249,68 g/mol ve cam beher kabın hacminin 50 cc değerinde olduğu bilgisi ile 5 mM bakır kaynağı eklemek için gerekli olan gram miktarı aşağıdaki işlemler ile hesaplandı. Molarite eşitliği,

$$M = \frac{n}{V}$$

şeklinde yazılabilir. Burada; M, molariteyi; V, çözeltinin hacmini; n, mol sayısını; MW, molekül ağırlığını ifade eder. Mol sayısı eşitliği,

$$n = \frac{m}{MW}$$

şeklinde yazılıp ve iki eşitlik birleştirilirse,

$$m = M \times V \times MW$$

elde edilir. Buradan,

$$m_{Cu} = \left(5 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \times (5 \times 10^{-3} \text{ L}) \times (249,68 \frac{\text{g}}{\text{mol}})$$

$$m_{Cu} = 0,0625 \text{ g}$$

olur. Benzer şekilde hesaplanarak, indiyum kaynağı olarak InCl_3 kimyasal bileşiği (Sigma-Aldrich, indiyum (III) klorür, %98)' den 10 mM kullanıldı. InCl_3 kimyasal bileşiğinin moleküler ağırlığı 221,18 g/mol olduğuna göre,

$$m_{In} = \left(10 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \times (5 \times 10^{-3} \text{ L}) \times (221,18 \frac{\text{g}}{\text{mol}})$$

$$m_{In} = 0,0111 \text{ g}$$

olur. Tellür kaynağı olarak Na_2TeO_3 kimyasal bileşiği (Sigma-Aldrich, sodyum tellürit, %99)' den 20 mM değerinde kullanıldı. Na_2TeO_3 kimyasal bileşiği,

$$m_{Te} = \left(20 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \times (5 \times 10^{-3} \text{ L}) \times (221,58 \frac{\text{g}}{\text{mol}})$$

$$m_{Te} = 0,0222 \text{ g}$$

olur. Son olarak kompleks yapıcı olarak kullanılan LiCl kimyasal bileşiği (Sigma-Aldrich, lityum klorür, %99)' nden 200 mM değerinde kullanıldı. Moleküler ağırlığı 42,39 g/mol olan LiCl kimyasal bileşiği için aynı hesaplama kullanırsa,

$$m_{LiCl} = \left(200 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \times (5 \times 10^{-3} \text{ L}) \times (42,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}})$$

$$m_{LiCl} = 0,004239 \text{ g}$$

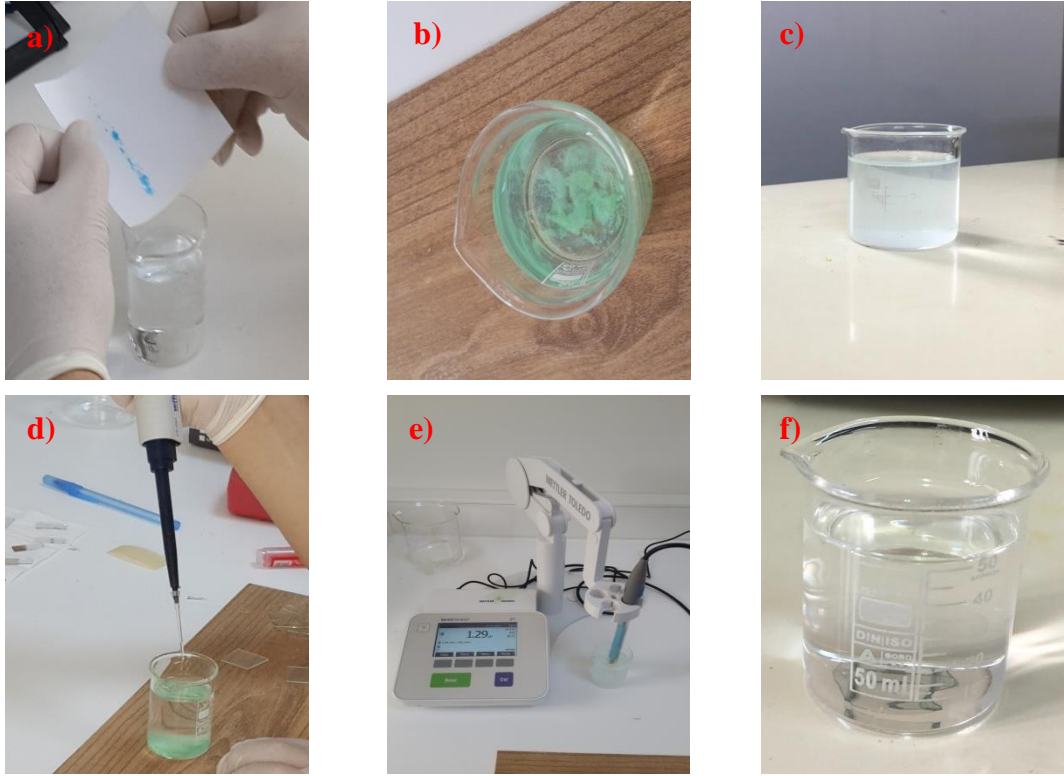
elde edilir.



Şekil 3.3. Bakır kaynağı olarak kullanılan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşiğinin ölçümünden görüntü

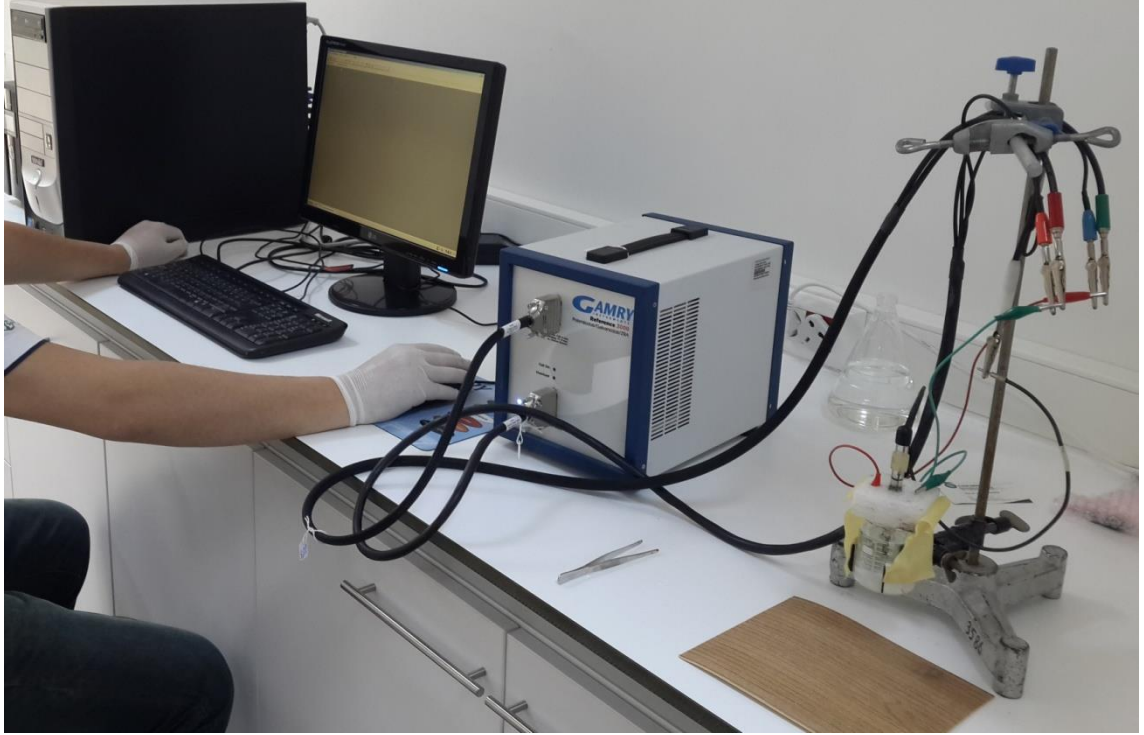
Depozisyon çözeltisi 5 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m_{\text{Cu}} = 0,0625 \text{ g}$), 10 mM InCl_3 ($m_{\text{In}} = 0,0111 \text{ g}$), 20 mM Na_2TeO_3 (0,0222 g), 20 mM LiCl ($m_{\text{LiCl}} = 0,004239 \text{ g}$) ve 50 cc saf sudan oluşturuldu. Elektrolitin pH'ı, H_2SO_4 kullanılarak 2,0 değerine ayarlandı. CuInTe ince filmlerinin üretimi oda sıcaklığında üç-elektrotlu sistem kullanılarak yapıldı. İndiyum kalay oksit (ITO) alttaşların tabaka direnci $10 \Omega / \text{cm}^2$ ' den düşüktür.

50 cc hacminde içerisinde saf su bulunan cam beher kap içerisinde eklenen her bir kimyasal bileşikten sonra karıştırma işleme yapılarak çözülmesi sağlandı. Çözeltinin homojen olmasını sağlamak için ayarlı otomatik pipet yardımıyla HCl ve H₂SO₄ asitleri eklendi. Çözeltinin asit derecesini ölçmek için pH metre kullanıldı.



Şekil 3.4. a) Bakır kaynağı olarak CuSO₄·5H₂O kimyasal bileşiğinin eklenirken görüntüsü, b) Çözeltinin bakır kaynağı ekledikten sonraki çözünmemiş görüntüsü, c) Çözeltinin karıştırma işleminden sonra homojen olmayan görüntüsü, d) Çözeltiye asit ekleme işlemi, e) pH ölçer ile ölçme ve f) Elektrolitin homojen görüntüsü

Cu-In-Te üçlü ince filmler, oda sıcaklığında üç elektrotlu bir sistem kullanılarak üretildi. Elektrodepozisyon sistemi üç elektroda sahiptir: çalışma elektrotu (ITO kaplı cam alttaş), Ag/AgCl referans elektrodu ve yardımcı elektrot (platin tel). Üretimden önce, ITO kaplı cam substratlar saf su, aseton, izopropil alkol ve saf su içinde art arda temizlendi. Üretim, Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat elektrodepozisyon sistemi kullanılarak ve PHY200 Elektrokimyasal yazılımla kontrol edilerek gerçekleştirildi (bkz. Şekil 3.5).



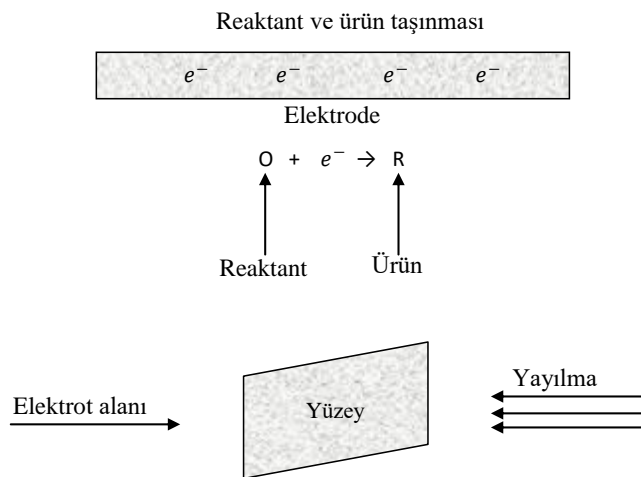
Şekil 3.5. Sistemin yazılımsal kontrolü

3.3. Döngüsel Voltammetri ve Elektrokimyasal Analizler

Döngüsel Voltammetri (CV) elektrokimyada kullanılan yaygın bir tekniktir. Döngüsel voltammetri, belirli bir elektrokimyasal hücrenin akım-gerilim ölçümlerinin sistematik olarak incelenmesiyle bir sistemin elektrokimyasal davranışını incelemek için güçlü bir araçtır.

Döngüsel voltammetri (CV), önemli ve yaygın olarak kullanılan elektroanalitik bir teknik haline gelmiştir. Döngüsel voltammetri genellikle; elektrot yüzeyindeki elektronlar ve elektrolit iyonları arasında yük transfer reaksiyonlarının nitel özellikleri, elektrot reaksiyon mekanizmaları üzerindeki nitel bilgi için, reaksiyon ürünlerinin stabilitesini elde etmek için, reaksiyon ara maddelerini anlamak için yapılan çalışmalar altında elektrotların yüzey atomları ile iyonları arasındaki elektrokimyasal reaksiyonların analizinde, redox süreçlerinin anlaşılmasında kullanılır. Bu nedenle, süperkapasitör çalışmasında yük depolama mekanizması için anahtar bir rol oynayan redox tepkimeleri çalışmalarına güçlü bir tekniktir.

Döngüsel voltammetri, akımı gözlemlerken (bazı tarama oranlarında) çalışan bir elektrotta uygulanan potansiyelin hem ileri hem de geri doğrultuda değiştirilmesine dayanan üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücredir. Bu teknik karşıt ve çalışma elektrotları arasında akım akışı ölçülerek potansiyel bir pencere içindeki çalışma ve referans elektrotları arasında elektrot potansiyelinin çizgisel ve döngüsel çeşitliliğini içerir. Döngüsel voltammetri, çalışma elektrodunun ilk potansiyeline döndüğü doğrultuya zıt yönde eğimlenen potansiyelinin potensiyodinamik elektrokimyasal bir ölçümdür. Bu döngüler çok kez tekrarlanır. Döngüsel voltammogram uygulanan potansiyele karşı akım grafiğini verir (Nicholson ve Shain 1964). Kimyasal bir reaksiyon elektrokimyasal hücrede yer alır. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar yüklerin türlerini oluşturur. Bu türlerin enerjileri bu türleri içeren fazların potansiyeli ile ilgilidir. İki bitişik türün ara yüzü boyunca iyonların veya elektronların transferi bu reaksiyonlardaki temel adımdır. Kaçınılmaz yük transferinin dâhil olduğu ara yüzey reaksiyonu elektrot reaksiyonu olarak bilinir. Reaksiyonun bu tipinin hızı belirlenebilir ve tüm hız yüzeyin birim alanı ile ilişkilidir. Kimyasal reaksiyon, absorpsiyon, yapısal yeniden oluşma gibi süreçler yük transferi ile alakalıdır. Yük transferi ara yüzey veya elektrot reaksiyonlarını içerir ve hücre boyunca akım akışı esnasında elektrotta oluşan süreçler ve tüm değişimler elektrot süreçlerinde yer alır. Bundan dolayı elektrot reaksiyonları ve kütle transfer süreçleri elektrot süreçlerinin içerisinde yer alır. Şekil 3.6' da elektrot reaksiyonunun basit şematik yapısı verilmiştir.



Şekil 3.6. Elektrot reaksiyonunun basit şematik yapısı

Uygun bir potansiyel uygulanması ile bir elektrotta yer alan elektrokimyasal reaksiyon düşünülür.



Uygun bir potansiyelde çalışma elektrodunun yüzeyinde ki bir maddenin redüksiyonu veya oksidasyonu akım üretimi ile elektrot yüzeyine yeni bir materyalinin kütle transferi ile sonuçlanır. Kütle transfer sürecinin üç olasılığı difüzyon, göç ve konveksiyondur. Elektriksel alanın varlığında yüklü iyonların hareketi göç olarak bilinir. Termal akımlarla elektroaktif türlerin hareketi, elektrodu döndürerek veya çözeltiyi karıştırarak oluşan hareket konveksiyondur. Reaktant türleri olarak elektrot yüzeyi doğrultusunda hareket eder ve ürün molekülleri ara yüz bölgesini terk eder, difüzyon her zaman dikkate alınmalıdır. Genel olarak, ilk olarak reaktan çözeltilerden elektrot arayüzüne difüze olur yani kütle transferi olur. Daha sonra potansiyel çözeltilerdeki türler ve elektrot yüzeyi arasında elektronların değişimini indükleyen hücreye uygulanır.

Reaksiyon hızına akım elektrodunun yüzey alanına orantılı olduğu için devre boyunca akım ölçülerek basit bir yolla karar verilebilir.

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (3.2)$$

Akım yoğunluğu 3.3 eşitliği ile verilir,

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.3)$$

Akım, elektrot yüzeyinde oksitlenme veya indirgenme oluşumunun bir türde ne kadar hızlı olduğunun ölçüsüdür. Aslında bu akım birçok ek faktörden etkilenir, yoğunlukla redox türlerinin yoğunluğu, elektrot maddesinin şekil ve yapısı, çözelti direnci, hücre hacmi ve elektron geçişlerinin sayısı.

Voltammetri aslında, potansiyel uygulanan redox reaksiyonlarından dolayı akımda ki değişiklikler iyi bilinen yasalarla (Nerst ve Butler–Volmer eşitlikleri) tanımlanabilir.

Denklem (3.1)'de verildiği gibi tersinir bir redoks reaksiyonu için, uygulanan potansiyel kuvvetler elektrot yüzeyinde indirgenme (C_R) ve oksitlenme (C_O) türlerinin yoğunluğudur. Nerst eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$E = E^* - \frac{RT}{zF} \ln Q_r \quad (3.4)$$

Burada,

- E = Belirlenen sıcaklıkta ki hücre potansiyeli,
- E^* = Standart hücre potansiyeli,
- T = Kelvin olarak sıcaklık,
- R (evrensel gaz sabiti) = $8,314 \text{ J / K} \cdot \text{Mol}$,
- F = Faraday sabiti,
- Q_r = Reaksiyon katsayısı = C_R / C_O ,

Burada Q_r uygulanan potansiyel ile değişir. Oran daha büyük olduğunda, uygulanan potansiyel daha negatif olduğu için O azalır ve oran daha küçük olduğu için daha pozitif uygulanan potansiyel için R oksitlenir.

Çok iyi bilinen Butler – Volmer Denklem (3.5) ile verilir. Bu eşitlik konsantrasyon, potansiyel ve akım arasındaki ilişkiyi verir.

$$\frac{i}{zFA} = k \{ C_O \exp[-a\theta] - C_R \exp[(1 - a)\theta] \} \quad (3.5)$$

Burada;

- A = Elektrodun alanı,
- K = Heterojen hız sabiti,
- α = Transfer katsayısı,
- $\theta = zF[E - E^*] / RT$

Bu eşitlik ile iki önemli parametre elde edilir. Akım akışı ayrıca elektrot maddesinin yüzeyi ile alakalıdır. Akış birim zaman içerisinde birim alana yayılan maddenin molüdür.

O veya R yeniden biçimlendiği zaman yoğunluk artacaktır. Şimdi bu durumda çözeltinin büyük bir kısmı yayılabilecektir. Fick yasası bize maddenin akışını gösteren kütle transferi ve konsantrasyon eğiminin

Fick yasası kütle transferi ve konsantrasyon eğiminin sonuçlarını verir. Maddenin akışını gösteren kütle transferi konsantrasyon eğimi ile orantılıdır, aşağıdaki eşitlik ile verilir,

$$\frac{i}{zFA} = k\{C_O \exp[-a\theta] - C_R \exp[(1-a)\theta]\} \quad (3.6)$$

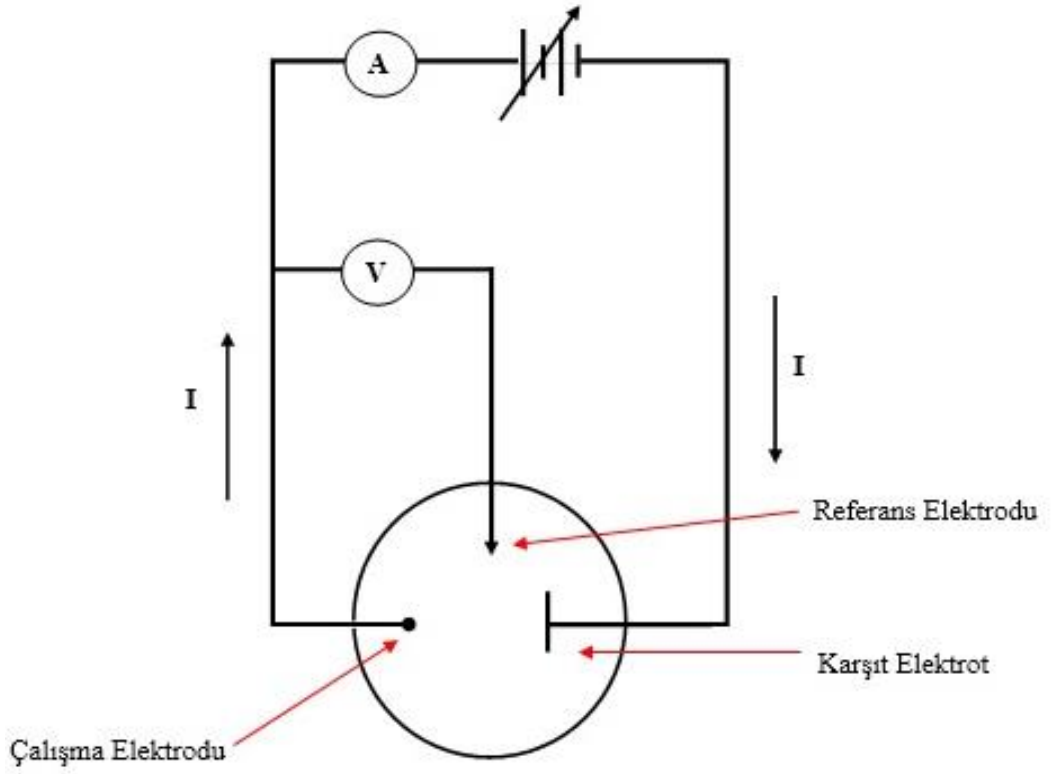
$$\Phi = -AD_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right) \quad (3.7)$$

Burada; D_O = O' nun difüzyon katsayısıdır ve x, elektrot yüzeyinde ki mesafedir. Benzer eşitlik R içinde yazılabilir. Reaksiyon oranı ve bundan dolayı hücredeki akım O ve R' nin akışlarıyla kontrol edilebilir.

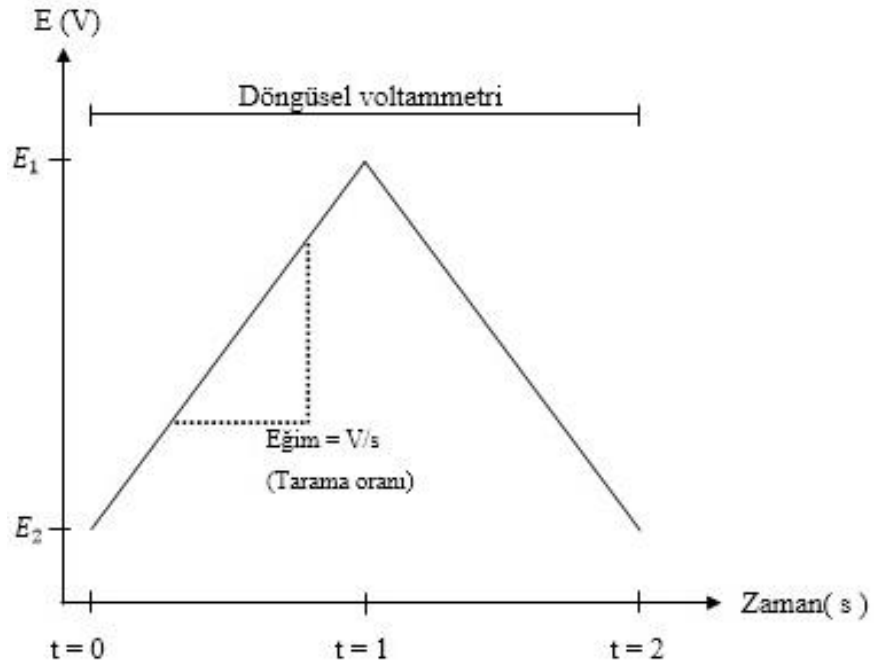
Çeşitli voltammetri yöntemleri kendilerine ait yasalarla ve teoriksel ilişkiler ile ifade edilir. Bu ilişkiler, gerilime karşı akım eğrilerinin pozisyonlarını, yüksekliklerini, genişliklerini, biçimlerini içeren çeşitli ayrıntıları kapsar.

3.3.1. Döngüsel voltammogram

CV tekniğinde elektrot potansiyeli döngüsel olarak zamanla doğrusal olarak artar. Tarama oranı, her döngü sırasında zaman içindeki voltaj değişim oranı ile verilir. Voltaj Şekil 3.6' da gösterildiği gibi çalışma ve karşıt elektrotlar arasında ölçülen akım ve referans ve çalışma elektrodu arasında uygulanır.



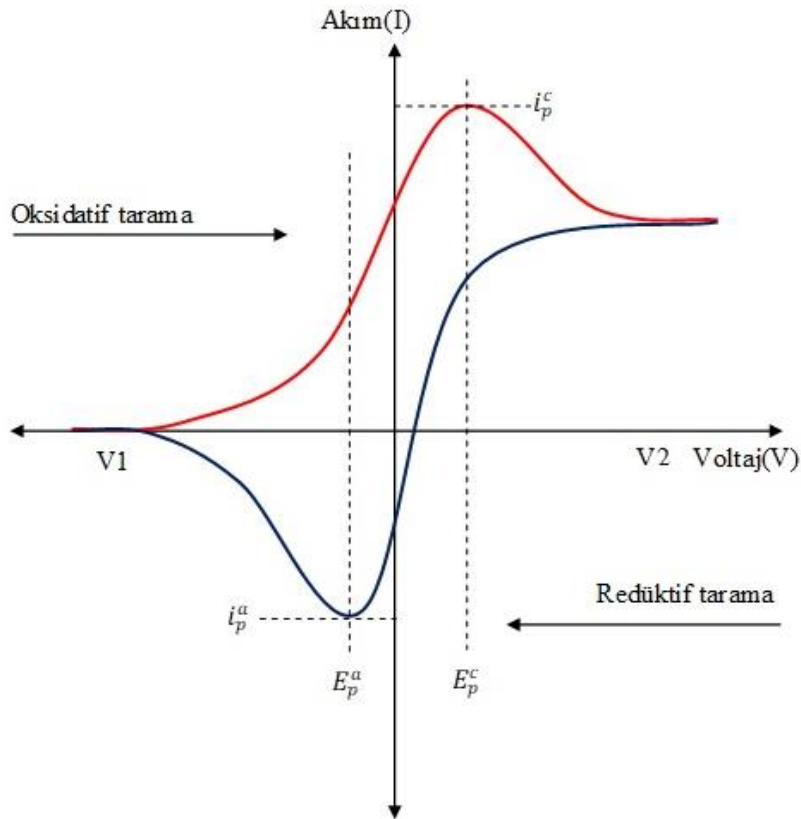
Şekil 3.7. Döngüsel voltametri için basitleştirilmiş devre kurulumu



Şekil 3.8. Döngüsel voltametri potansiyel dalga formu

Döngüsel voltametri Şekil 3.8’de gösterildiği gibi üçgen dalga biçimi kullanılarak çalışma elektrodunun farklı potansiyellerinden oluşur. $t = 0$ ve $t = 1$ aralığında ilk ileri taramada potansiyel arttırılır. Analitik özelliğinden dolayı zamanla da katodik akım artar. Bu periyot boyunca redüksiyon oluşur. Analitin ulaştığı redüksiyon potansiyeli noktasında (t_1 ’ de) analit konsantrasyonu düştükçe akım azaltılır. Ters tarama sırasında (t_1 ’ den t_2 ’ ye kadar) indirgenmiş analit yeniden oksitlenmeye başlar bu da daha öncesine ters kutuplu (anodik) akım artışına neden olur.

Reaksiyon eğer daha tersinir olursa oksidasyon ve redüksiyon pikleri daha benzer olabilecek. Dolayısıyla döngüsel voltametri verisi redox potansiyeli ve elektrokimyasal reaksiyon oranları hakkındaki bilgiyi kanıtlar. Böylece potansiyel verilen bir tarama oranında E_1 den E_2 ’ ye taranır. Tek veya birden fazla döngü oluşabilir. Belirli bir potansiyel aralıkta, potansiyostat ortaya çıkan akımı voltaja göre verir. Akım ve potansiyel grafiği şekil 3.9’ da gösterildiği gibi döngüsel voltammogram olarak bilinir.



Şekil 3.9. Döngüsel voltammogram

3.3.2. Döngüsel voltammogramdan analizler

Döngüsel voltammetri elektrokimyada kullanılan yaygın bir tekniktir. Elektrokimyasal hücre basit bir şekilde aşağıdaki bilgileri içerir,

- Kapasitans,
- Voltaj penceresi,
- Döngüsel süre,

Katodik ve anodik piklerin potansiyel pikleri (E_{pc} , E_{pa}) ve akım pikleri (i_{pc} , i_{pa}) Döngüsel voltammogramda önemli parametrelerdendir (Joshi ve Putrava 2018). Akım piki (i_p) şöyle verilir,

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5)n^{3/2}AD^{1/2}V^{1/2}C \quad (3.8)$$

Burada,

- i_p = Amper olarak tepe akım değeri,
- n = oksitlenmiş veya indirgenmiş analit molekülü başına geçen elektron sayısı,
- A = elektrot alanı (cm^2),
- D = analitin difüzyon katsayısı (cm^2/s),
- V = tarama oranı (V/s),
- C = toplam çözeltide analit yoğunluğu (mol/cm^3)

Voltammogramda iki pik noktalarının orta nokta potansiyelleri şöyle verilir (Joshi ve Putrava 2018),

$$E_{\text{orta nokta}} = \frac{E_p^{\text{katodik}} + E_p^{\text{anodik}}}{2} \quad (3.9)$$

$$= E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_R \frac{1}{2}}{D_O \frac{1}{2}}\right) \quad (3.10)$$

Burada, E'_0 redox potansiyeli, D_R ve D_O oksitlenmiş ve indirgenmiş çiftlerinin yarımları için difüzyon katsayılarıdır. Pratik olarak D_R ve D_O neredeyse eşit olduğu varsayılır. Bu durumda orta nokta potansiyeli redox potansiyeline neredeyse çok yakındır.

Voltammogramın iki pikleri arasındaki ayırım şöyle verilir,

$$\Delta E_P = |E_{p,"anodik"} - E_{p,"katodik"}| \quad (3.11)$$

Dolayısıyla, tek bir teknikten, konsantrasyonu, difüzyon katsayısını, oksitlenmiş veya indirgenmiş analit molekül başına elektron sayısını ve redüksiyon potansiyelini belirlemek mümkündür.

Yük depolama kapasitesi aşağıdaki ifadeyle nicel olarak değerlendirilebilir,

$$\text{Özgül kapasite} = \frac{\text{Voltammetrik yük}}{\text{Potansiyel penceresi X kütle}} \quad (3.12)$$

Voltammetrik yük, anodik ve katodik voltammetrik yüklerin toplamı ile verilir. CV eğrisi alanının integrali ile verilir. Bu nedenle özgül kapasite aşağıdaki gibi verilir (Joshi ve Putrava 2018).,

$$\int_{E_1}^{E_2} \frac{i(E)dE}{2(E_1 - E_2)mv} \quad (3.13)$$

Burada; C, özgül kapasite; i(E), anlık akım; $(E_2 - E_1)$, potansiyel pencere genişliği; m, bırakılan kütle; $\int iEdE$, voltammetrik yük ve CV de negatif ve pozitif yayılımının integrali ile verilir. İdeal bir kapasitöre uygulanan bir voltaj 3.14 eşitliğinden dolayı akım üretir (Joshi ve Putrava 2018).

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (3.14)$$

Burada, dV / dt tarama oranıdır.

Alt uçlardaki tarama hızları yavaş işlemlerin gerçekleşmesine izin verir, ancak çok zaman alır. Yüksek tarama hızları genellikle düşük tarama hızlarından daha düşük kapasitans gösterir.

Tarama hızlarının düşürülmesiyle kapasitanstaki artış elektrodun gözeneklilik yapısının neden olduğu çizgisel geçiş davranışınca ve elektrot yüzeyi üzerindeki kinetik yavaş faradik reaksiyonlarca açıklanabilir. Yavaş tarama hızlarında, faradik akımların akma zamanı vardır, bu da toplam akımı ve kapasitansı arttırır. Bu yüzden, ortalama kapasitans 3.15 eşitliği ile verilir.

$$C = \frac{I}{\frac{dy}{dx}} \quad (3.15)$$

arayüz kapasitansı, 3.16 eşitliği ile verilir.

$$C_i = \frac{C}{A} \quad (3.16)$$

Burada; A, elektolite daldırılmış materyalin alanıdır. Özgül kapasitans, Denklem (3.17) ile verilir (Joshi ve Putrava 2018).

$$S_c = \frac{C}{W} \quad (3.17)$$

Burada; W, materyal üzerine biriken maddenin ağırlığıdır. Döngüsel süre CV tarafından tahmin edilebilir. Zayıf döngü süresi ve potansiyel olarak faydalı döngü süresi CV tarafından farklılaştırılabilir. Daha yüksek akımlara yol açan elektrotların yüzeyinde oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar olarak diğerlerine göre ilk döngü karşılaştırıldığında daha büyük bir akım gösterir (Joshi ve Putrava 2018).

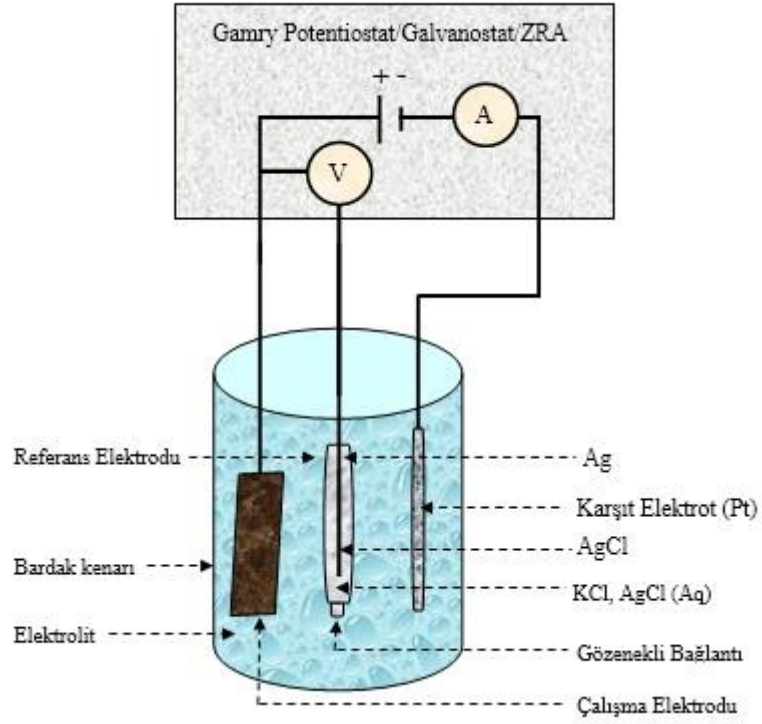
Deneysel voltammetri deneylerinde elektrotlarla donatılmış hücre üzerine çözeltilerden transfer olur. Voltammetrik deneyin olduğu yerde ki elektrokimyasal hücrede, gerçekleştirilmektedir. Voltammetrik deneyin gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücre, çalışan bir elektrot, bir referans elektrodu ve genellikle bir karşı (yardımcı) elektrottan oluşur (Joshi ve Putrava 2018).

Çalışma elektrotu potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrottur. Bu, incelenmekte olan olağanüstü elektrokimyasal olayların (indirgeme veya oksidasyon) gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrodu elektrokimyasal reaksiyonun olduğu yerde bir yüzey olarak hizmet eder (Joshi ve Putrava 2018).

Referans elektrodu çalışma elektrot potansiyelini ölçmek için kullanılır. Üzerinden akım geçmediği sürece sabit bir elektrokimyasal potansiyele sahip olmalıdır. Yaygın olarak kullanılan referans elektrotları gümüş – gümüş klorid elektrodu (Ag/AgCl) veya doymuş kalomel elektrot (SCE) (Joshi ve Putrava 2018).

Bir kaynak veya elektronlar için bir çukur olarak hizmet vermek için sayaç veya yardımcı elektrot harici bir devreden hücreye doğru akım geçebilir. Basitçe hücre devresini tamamlayan bir iletkenidir. Çalışan elektrot aracılığıyla çözeltiye akan akım, çözeltiyi karşı elektrot aracılığıyla terk eder. Platin veya karbon gibi yüksek yüzey alanlı karşı elektrot reaktif olmamalıdır (Joshi ve Putrava 2018).

Üç elektrot bir elektrolitin içine daldırılır. Elektrotların toplamı, çözelti ve çözeltiyi bulunduran kap elektrokimyasal bir hücre olarak temsil edilir. Elektrolit yeterli iletkenliği sağlar. Çözelti, çalışma elektrodu için kullanılan malzeme ve elektrolit, tüm bu faktörlerle döngüsel voltammetri deneyi boyunca potansiyel aralığı belirlenebilir. Şekil 3.10 elektrokimyasal hücre şeklini gösterir (Joshi ve Putrava 2018).



Şekil 3.10. Elektrokimyasal hücrenin basit bir şekli

3.3.3. Hall-etkisi

Hall etkisi, bir iletkendeki akımın doğasından kaynaklanmaktadır. Akım, birçok küçük yük taşıyıcısının, tipik olarak elektronlar, boşluklar, iyonlar veya iyonların hareketinden oluşur. Manyetik alanın varlığında bu yükler Lorentz kuvveti olarak adlandırılan bir kuvveti meydana getirir. Böyle bir manyetik alan olmadığında bir çizgi gibi düzdür. Bununla birlikte, manyetik alan dikey bir doğrultuda uygulandığı zaman çarpışmaları arasındaki yolları kavislenir, böylece materyalin bir yüzü üzerinde hareketli yükler birikir. Mobil yüklerin az olduğu yerlerde diğer yüzeye eşit ve zıt yükler birikir. Hall elementi boyunca yük yoğunluğunun asimetrik dağılımı ile sonuçlanır, bu kuvvetten doğan akım hem uygulanan manyetik alan hem de tanımlanan bu düz çizgi yoluna diktir. Yüklerin ayrılması daha fazla yükün göç etmesine karşı bir elektrik alan oluşturur. Böylece yük aktığı sürece sabit bir elektrik potansiyeli kurulmuş olacaktır.

Klasik elektromanyetizmada elektronlar akım (akım ile tanımlanan I , teorik olarak boşluk akışını tanımlar) yönüne zıt yönde hareket eder. Bazı metaller ve yarıiletkenlerde boşluklar görülür.

Yük taşıyıcısının olduğu basit bir metalde, Hall voltajı v_H , Lorentz kuvveti kullanılarak türetilir ve kararlı halde yüklerin y eksenini boyunca hareket etmediği görülür. Böylece y eksenini boyunca her bir elektronun manyetik kuvveti yüklerin birikmesinden dolayı y eksenini boyunca elektriksel bir kuvvet tarafından etkisiz hale getirilir. v_x terimi akımın sürüklenme hızıdır. $v_x B_z$ terimi sağ el kuralına göre y ekseninin negatif yönünde bir terimdir (https://en.wikipedia.org/wiki/Hall_effect_in_semiconductors, 2020).

$$F = q (E + v \times B) \quad (3.18)$$

Kararlı halde, $F = 0$, böylece $0 = E_y - v_x B_z$, burada E_y y ekseninin yönünde belirlenmiştir. Tellerde elektronlar boşlukların yerine akar, böylece $v_x \rightarrow -v_x$ ve $q \rightarrow -q$ olur. Ayrıca $E_y = -V_H / W$. Bu değişiklikler ile de,

$$V_H = V_x B_z W \quad (3.19)$$

elde edilir. Klasik boşluk akımı elektron akımının negatif yönündedir ve elektriksel yükün negatifi $I_x = ntw(-v_x)(-e)$ eşitliğini verir. Burada “ n ” yük taşıma yoğunluğudur, “ tw ” ise kesit alanıdır ve “ $-e$ ” her bir elektronun yüküdür. 3.19 eşitliğinin çözümü ile

$$V_H = \frac{I_x B_z}{nte} \quad (3.20)$$

Hall voltajı, Denklem (3.20) ile verilir. Yük artışı pozitif olsaydı, o zaman v_H negatif olacaktı (https://en.wikipedia.org/wiki/Hall_effect_in_semiconductors, 2020).

Hall katsayısı,

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} \quad (3.21)$$

eşitliği ile verilir. Burada j taşıyıcı elektronların akım yoğunluğudur, E_y indüklenen elektrik alanıdır. Böylece,

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} \quad (3.22)$$

$$R_H = \frac{V_H t}{IB} \quad (3.23)$$

$$R_H = - \frac{1}{ne} \quad (3.24)$$

R_H ' nin birimleri genellikle m^3/C veya $\Omega \cdot cm/G$ diğ er çeşitleri ile ifade edilir. Sonuç olarak Hall etkisi manyetik alanı ya da taşıyıcı yoğunluğunu ölçmede çok yararlıdır.

Hall etkisinin çok önemli bir özelliği bir yönde hareket eden pozitif yükler ile ters yönde hareket eden negatif yükler arasında ayrımını yapmasıdır. Hall etkisi metallerdeki elektrik akımlarının protonlarca değil elektronlarca taşındığ ının ilk gerçek kanıtını sunar. Hall etkisi ayrıca bazı maddelerde (özellikle p-tipi yarıiletkenlerde) akımın negatif elektronlardan ziyade pozitif boşluklar olarak düşünülmesinin daha uygun olduğunu göstermektedir.

Hall etkisinde yaygın olan karışıklık sola hareket eden boşluklar gerçekte sağa hareket eden elektronlardır. Böylece Hall katsayısının hem elektronlar hem de boşluklar için aynı işaretli olması beklenmektedir. Bununla birlikte bu karışıklık kuantum mekaniği ile çözülebilir. Numunenin homojen olmaması Hall etkisinin hatta ideal Van der Pauw elektrod konfigürasyonunun işaretlerinin sahte olması ile sonuçlanabilir. Örneğin belirgin olarak n-tipi yarı iletkenlerde pozitif Hall etkisi gözlemlenmiştir.

Yarıiletkenlerde Hall etkisinde akım taşıyan bir yarı iletken bir manyetik alana tutulduğ unda, yarı iletkenin yük taşıyıcıları, hem manyetik alana hem de akıma dik bir yönde bir kuvvet olur. Dengede, yarı iletken kenarlarında bir voltaj belirir.

3.21 eşitliği ile verdiğimiz Hall katsayısının eşitliği genellikle iletkenliğin tek bir yük taşıyıcısı tarafından baskın olduğu zaman iyi açıklanabilir.

Bununla birlikte çoğu metallerde ve yarıiletkenlerde bu teori daha karmaşıktır, çünkü bu materyallerdeki iletkenlik hem elektronlardan hem de boşluklardan önemli ve eş zamanlı katkılar içerebilir, farklı mobilitelere sahip olma ve farklı konsantrasyonlarda bulunma da karmaşıklığa neden olur. Orta manyetik alanda için Hall katsayısı,

$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(\mu_h + \mu_e)^2} \quad (3.25)$$

veya eşdeğeri olarak,

$$R_H = \frac{(p - nb^2)}{e(p + n_b)^2} \quad (3.26)$$

ve

$$b = \frac{\mu_e}{\mu_h} \quad (3.27)$$

Burada n, elektron konsantrasyonunu; p, boşluk konsantrasyonunu; μ_e , elektronun mobilitesini; μ_h , boşluğun mobilitesini ve e, elektron yükünü temsil eder (https://en.wikipedia.org/wiki/Hall_effect_in_semiconductors, 2020).

3.3.4. Van der Pauw yöntemi

Van der Pauw yöntemi numunenin Hall katsayısını ve direncini ölçmede kullanılan yaygın bir tekniktir. Van der Pauw yönteminin en güçlü tarafı numunenin herhangi bir rastgele şeklinin özelliklerinin kesin olarak ölçebilme yeteneğidir. Van der Pauw yönteminde numunenin çevresine dört noktali ölçüm ucu yerleştirilir. Çizgisel dört noktali ölçüm uçları numunenin ortalama öz direncini sağlamasına izin verir. Oysa ki çizgisel düzenleme algılama yönünde direnç sağlar. Bu farklılık eşyönsüz malzemeler için önemlidir ve bunlar Van der Pauw yönteminin bir uzantısı olan Montgomery yöntemi kullanılarak düzenli ölçülebilir. Van der Pauw yöntemi kullanılarak yapılan ölçümlerde materyalin direnci, materyalin katkılama tipi (p-tipi veya n-tipi), çoğunluk taşıyıcısının tabaka taşıyıcı yoğunluğu (birim alan başına çoğunluk taşıyıcılarının sayısı, buradan yük yoğunluğu ve katkılanma seviyesi bulunabilir) ve çoğunluk taşıyıcısının mobilite özellikleri ölçülebilir.

Bu tekniği kullanmak için yerine getirilmesi gereken beş koşul vardır. Numune düzgün kalınlıkta düz bir şekle sahip olmalıdır, örnekte herhangi tek boşluk olmamalıdır, numune homojen ve izotropik olmalıdır, dört kontakın tümü numunenin kenarlarına

yerleştirilmelidir, herhangi bir temasın temas alanından en azından tüm numunenin alanından daha küçük bir büyüklük sırası ile olmalıdır.

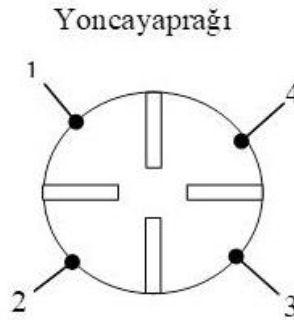
Örnek hazırlama; Van der Pauw yöntemini kullanmak için, numune kalınlığı numunenin genişliğinden ve uzunluğundan çok daha az olmalıdır. Hesaplamalardaki hataları azaltmak için, numunenin simetrik olması tercih edilir. Ayrıca numune içinde izole delikler olmamalıdır.

Ölçümler, numuneye dört ohm temasının yerleştirilmesini gerektirir. Yerleşimleri için belirli koşulların karşılanması gerekir:

Mümkün olduğunca küçük olmalıdırlar; sıfır olmayan boyutlarıyla verilen hatalar D/L sırasına göre olacaktır, burada D , kantağın ortalama çapı ve L , kontaklar arasındaki mesafedir.

Numunenin sınırına mümkün olduğunca yakın olmalıdırlar.

Buna ek olarak, termoelektrik etkileri en aza indirmek için kontaklardan gelen herhangi bir kablo aynı tel grubundan yapılmalıdır. Aynı nedenden ötürü, dört kantağın tümü aynı malzemeden olmalıdır.



Şekil 3.11. Numune ölçümünün alındığı yonca yaprağı şeklindeki sistemin görünümü.

Ölçüm tanımları; Kontaklar sol üst kontakta başlayarak saat yönünün tersine 1 ile 4 arasında numaralandırılır

I_{12} akımı şekilde 1 bölgesine uygulanan pozitif bir DC akımdır, Şekil 3.10'da 2 bölgesinden çıkar ve amper cinsinden ölçülür.

V₃₄ voltajı şekilde 3 ve 4 numaralı bölgeler arasında dışarıdan bir manyetik alan uygulanmadan ölçülen DC voltaj değeridir. Özdirenç ρ ohm·metre olarak ölçülür ($\Omega\cdot m$). t numunenin kalınlığı metre cinsinden ölçülür. Tabakanın direnci R_s kare başına ohm cinsinden ölçülür (Ω/m^2).

Özdirenç ölçümleri için numunenin ortalama özdirenci $\rho = R_s \cdot t$ olarak verilir. Burada alan direnci R_s aşağıdaki gibi belirlenir. Anizotropik bir malzeme için özdirenç bileşenleri ρ_x veya ρ_y Montgomery yöntemi kullanılarak ölçülebilir.

Ölçüm yapmak için akımın (Örneğin I_{12} akımı) numunenin bir kenarı boyunca akmasına neden olur ve karşı kenarda da voltaj (I_{12} akımına karşılık V_{34} voltajı) ölçülür. Bu iki değerden ohm yasası kullanılarak direnç aşağıdaki gibi bulunabilir.

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (3.28)$$

Van der Pauw yöntemi şekilleri bozuk olan numunelerin direncini iki dirençten karar verilebildiğini gösterebilir. Biri dikey kenar boyunca ölçülür örneğin $R_{12,34}$ ve yatay kenar boyunca karşılık ölçülen ise örneğin $R_{23,41}$. Numune tabakasının gerçek direnci Van der Pauw formülünde bu direnç değerleri ile ilişkilidir.

$$e^{-\frac{\pi R_{12,34}}{R_s}} + e^{-\frac{\pi R_{23,41}}{R_s}} = 1 \quad (3.29)$$

Karşılıklılık teorisine göre $R_{AB,CD} = R_{CD,AB}$ bu nedenle, dirençler için daha kesin bir değer elde etmek mümkündür, $R_{34,12}$ ve $R_{41,23}$ karşılıklı değerlerinin iki ek ölçümünü yaparak ve sonuçlarının ortalamasını alarak,

$$R_{dikey} = \frac{R_{12,34} + R_{34,12}}{2} \quad (3.30)$$

ve

$$R_{yatay} = \frac{R_{23,41} + R_{41,23}}{2} \quad (3.31)$$

daha sonra Van der Pauw eşitliği 3.30 eşitliği gibi olur.

$$e^{\frac{\pi R_{dikey}}{R_S}} + e^{-\frac{\pi R_{yatay}}{R_S}} = 1 \quad (3.32)$$

Ters kutuplanma ölçümleri, direnç değerlerinin doğruluğu tespitinde başka bir gelişme ise hem akım kaynağının hem de gerilim ölçerin kutuplarını değiştirdikten sonra direnç ölçümlerini tekrarlayarak elde edilebilmesi yöntemidir. Numunenin aynı kısmı, tam tersi yönde ölçüldüğü için, R_{dikey} ve R_{yatay} değerleri yine standart ve ters polarite ölçümlerinin ortalaması olarak hesaplanabilir. Bunu yapmanın yararı, Seebeck etkisi nedeniyle termoelektrik potansiyeller gibi herhangi bir ofset voltajının iptal edilebilmesidir. Bu yöntemlerde birleştirilerek

$$R_{dikey} = \frac{R_{12,34} + R_{34,12} + R_{21,43} + R_{43,21}}{4} \quad (3.33)$$

$$R_{yatay} = \frac{R_{23,41} + R_{41,23} + R_{32,14} + R_{14,32}}{4} \quad (3.34)$$

Van der Pauw formülü bir önceki biçim ile aynıdır.

Ölçüm doğruluğu için, yukarıdaki ölçüm basamaklarının her ikisinin de tekrarlanabilirliği kontrol edilir, ters polarite ölçümlerinden herhangi biri ilgili standart polarite ölçümü ile yeterli doğruluk derecesini (genellikle %3 değeri) kabul etmiyorsa o zaman kurulumda herhangi bir yerde devam etmeden araştırılması gereken bir hata kaynağı vardır. Aynı prensip karşılıklı ölçümler içinde geçerlidir. Herhangi bir hesaplamada kullanılmadan önce yeterli doğruluk değerine sahip olmaları gerekmektedir.

Tabaka direncinin hesaplanması için genel olarak, Van der Pauw formülü bilinen fonksiyonlar açısından R_S tabaka direncini verecek şekilde yeniden düzenlenemez fakat dikkat çekici istisnai durumu $R_{dikey} = R = R_{yatay}$ olduğu durumdur. Bu durumda tabakanın direnci,

$$R_S = \frac{\pi R}{\ln 2} \quad (3.35)$$

eşitliği ile verilir. $\pi/ln2$ oranı Van der Pauw oranı olarak bilinir ve yaklaşık olarak 4,53236 değerindedir.

3.3.5. Mobilite

Yarıiletken bir materyalin özdirenci,

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (3.36)$$

gösterilebilir (https://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Pauw_method, 2020). Burada n ve p sırasıyla materyal içindeki elektron ve boşluk konsantrasyonudur. μ_n ve μ_p sırasıyla elektron ve boşlukların mobilitesidir. Genelde materyal yeteri kadar katkılıdır, bundan dolayı iki konsantrasyon arasında büyüklük farkı vardır. Böylece eşitlik basitleştirilirse,

$$\rho = \frac{1}{qn_m\mu_m} \quad (3.37)$$

elde edilir. Burada n_m ve μ_m sırasıyla taşıyıcının doping seviyesi ve mobilitesidir. Eğer R_s tabaka direncini hesaba katılırsa özdirenç örneğin kalınlığı ile bölünür ve tabakanın yoğunluğu n_s doping seviyesinin kalınlığı ile çarpılır. Kalınlık ile bölüldüğünde,

$$R_s = \frac{1}{qn_s\mu_m} \quad (3.38)$$

eşitliği elde edilir. Daha sonra önceden hesaplanan tabaka direnci ve tabaka yoğunluğu açısından tekrar düzenleme yapıldığında,

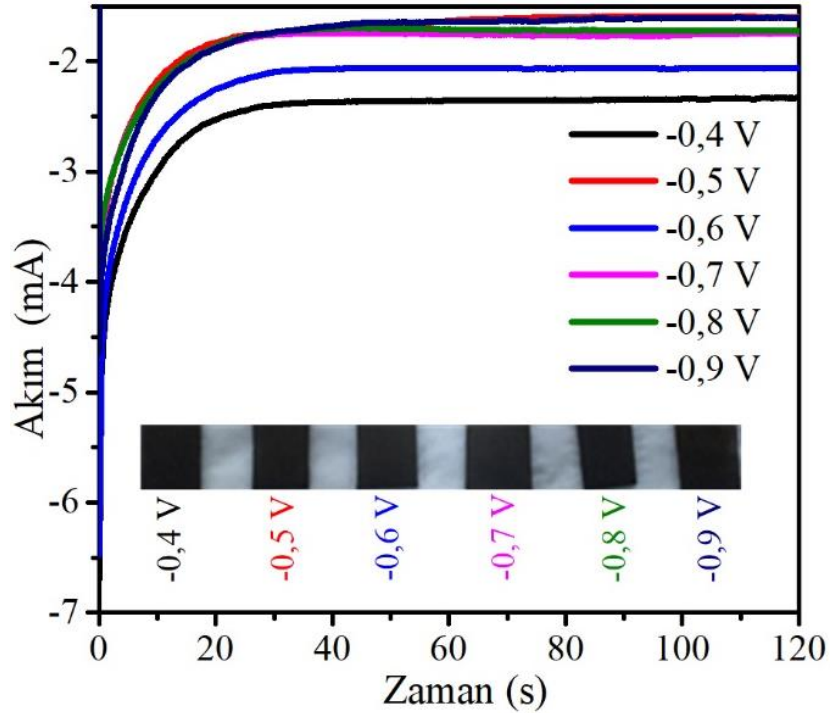
$$\mu_m = \frac{1}{qn_sR_s} \quad (3.39)$$

elde edilir (https://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Pauw_method, 2020).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. İnce Filmlerin Sentezlenmesi

CIT üçlü ince filmlerinin sentezi kronoamperometri tekniği kullanılarak yapıldı. Bu teknikte, çökeltme potansiyeli sabit bir değere ayarlanarak çalışma ve karşı elektrot arasındaki akım-zaman varyasyonu kaydedilir. Burada CIT ince filmleri, 2 dakika boyunca -0,4, -0,5, -0,6, -0,7, -0,8 ve -0,9 V' luk sabit bir potansiyel altında biriktirildi. CIT ince filmlerinin bir araya getirilmesi sırasında kaydedilen eğriler Şekil 4.1' de görülmektedir. CIT birikiminin başlangıcında akım -6,5 mA değerine çok yakındır. Akım değeri 20 s sonra ~ 2 mA' e düşer. Hızlı film büyümesi 0 ile 20 s arasındaki zaman aralığında meydana gelir (bkz. Şekil 4.1). Tüm CIT malzemeleri için akım 20 ile 120 s arasında çok sınırlı bir değişiklik gösterir (bkz. Şekil 4.1). Şekil 4.1' de ek olarak farklı depozisyon potansiyellerinde sentezlenen CIT ince filmlerinin görüntüsünü göstermektedir. Üretilen CIT filmleri hava ortamında 300°C' de 10 dakika fırımlandı.



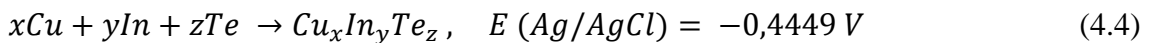
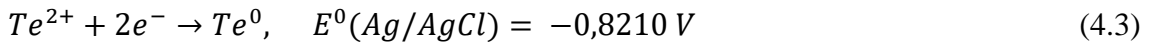
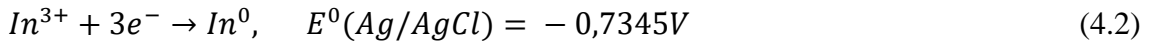
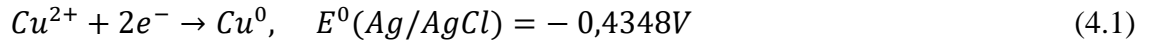
Şekil 4.1. Kronoamperometri tekniği ile CIT filmlerin elektrodepozisyonu boyunca elde edilen akım zaman eğrileri ve ek olarak farklı depozisyon voltajlarında üretilen CIT ince filmlerin görüntüsü

4.2. İnce Filmlerin Karakterizasyonları

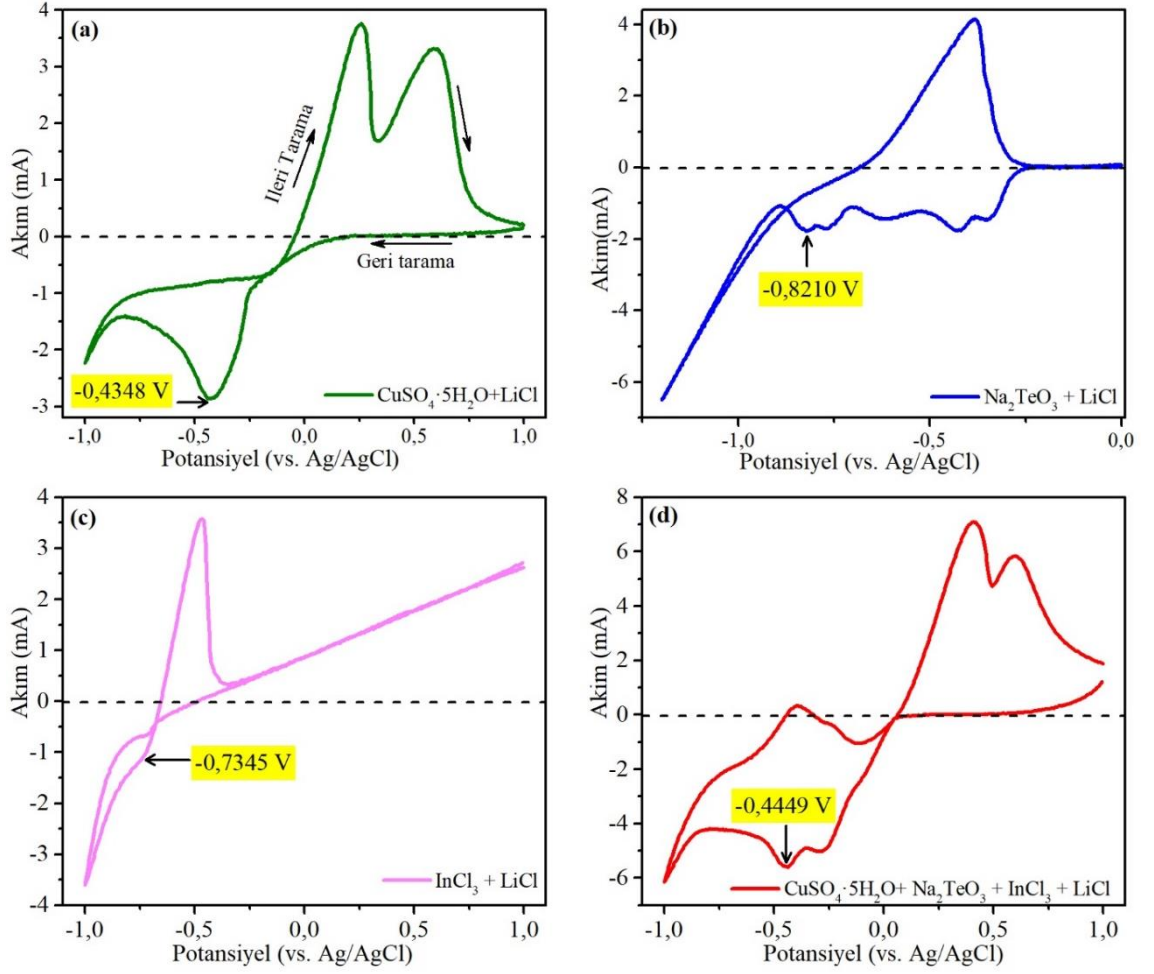
Hazırlanan filmlerin yüzeylerinin yandan görünüşü taramalı elektron mikroskobu ile incelendi (SEM, Zeiss, Gemini 300). Üretilen filmlerin atomic bileşenleri Everhart Thornley dedektör ile 20 keV'ta işlenen analiz sistemi ile enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) tarafından ölçüldü. Bruker X ışını difraktometresi (D8 gelişmiş model) CuK_α radyasyonu ($\lambda_{\text{K}_\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$) ile depozitlerin kristal yapısının bulmak için kullanıldı. 2θ , 10° den 80° 'ye kadar tarandı. Absorbans verileri Shimadzu UV - 2600 spektrofotometre ile toplandı. Film kalınlıkları optiksel profilometre (Zeta - 20, Zeta Cihazları, United States) kullanılarak ölçüldü. CIT ince filmlerin elektriksel özellikleri oda sıcaklığında 0,556 T manyetik alan gücünde Hall - Effect sistemi (HMS-3000 Manuel Ver 3.5.1) ile elde edildi.

4.3. Döngüsel Voltammetri Çalışmaları

ITO kaplı cam yüzeylerde ince filmler Cu-In-Te' ün aynı anda kaplanması aşağıdaki reaksiyon mekanizmaları tarafından oluşturulur:



Döngüsel voltammetri çalışmaları çalışma elektrodu üzerine CIT ince filmi kaplandığı zaman ve karşılık gelen voltajlar ile ilgili dikkate değer bilgi verir.



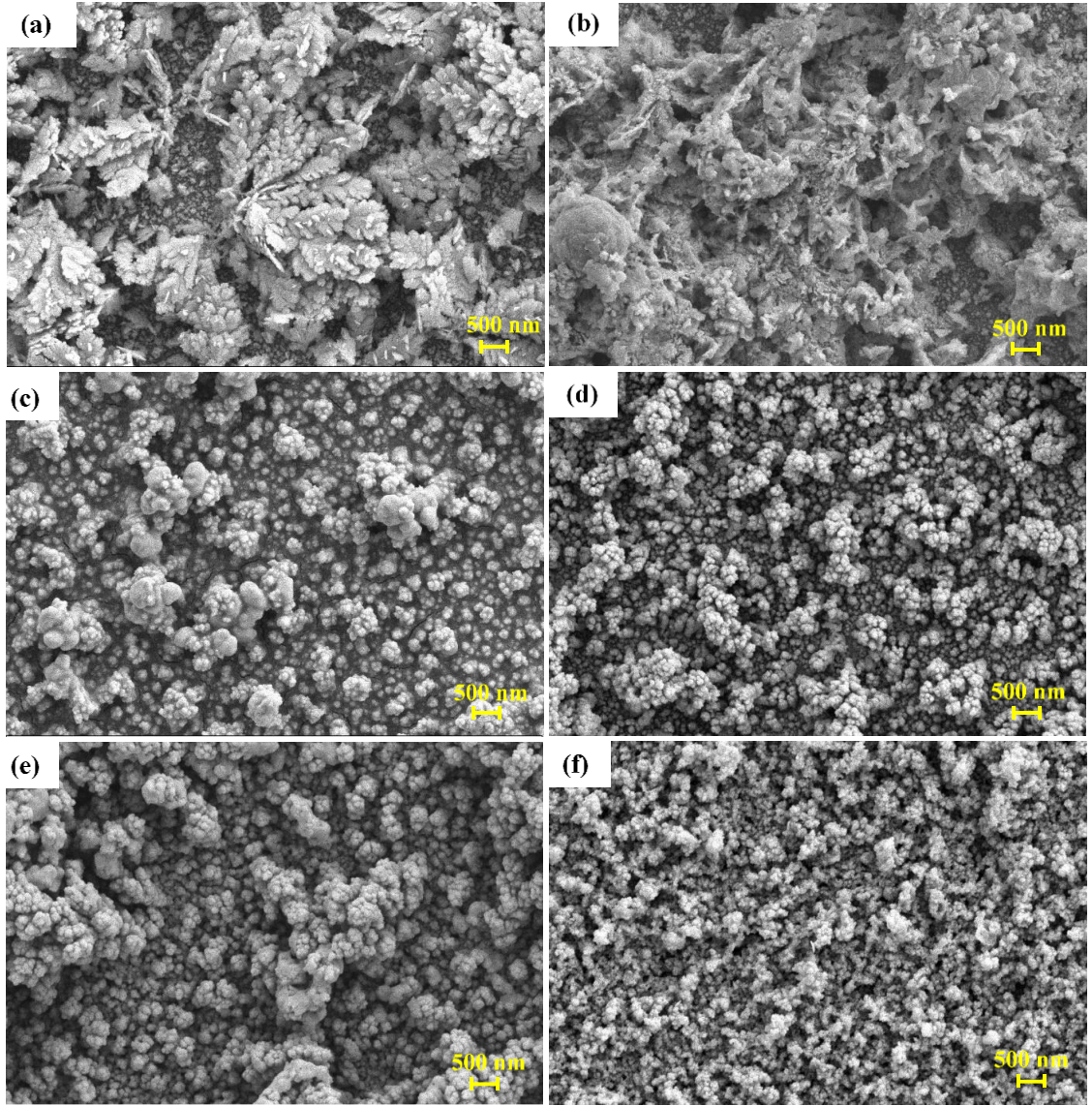
Şekil 4.2. LiCl ve a) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, b) Na_2TeO_3 , c) InCl_3 ve d) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2TeO_3 ve InCl_3 içeren bir çözelti için döngüsel voltammogram

Şekil 4.2.a' da 5 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 20 mL LiCl sulu çözeltideki döngüsel voltammetriyi gösterir. Potansiyel değerleri -1,0' dan 1,0' a kadar 20 mV/s tarama adımı kullanılarak değiştirilmiştir. Geriye doğru taramada, Ag/AgCl karşıt elektrotunun kullanıldığı elektrolitte, yaklaşık 0 V değerinde Cu elektrodepozisyonu başlar ve bakırın depozisyonu ~ - 0,44 V değerinde en yüksek değerine ulaşır. Burada Cu^{+2} nin Cu' ya indirgemesi oluşur. Bu durumu ifade eden kimyasal denklem Denklem (4.1)'de görülmektedir. İleri taramada 0,26 V pik değeri Cu atomunun oksidasyona aittir. 20 mM Na_2TeO_3 ve 200 mM LiCl kimyasallarının bulunduğu sulu çözeltide döngüsel voltammetri eğrileri Şekil 4.2.b' de gözlemlenmektedir. Te için depozisyon Ag/AgCl karşıt elektrotunun kullanıldığı elektrolitte ~ -0,26 V değerinde başlar. -0,82 V ve -0,43 V değerlerinde görülen katodik pikler sırasıyla Te' ün H_2Te 'e ve Te^{+4} 'e indirgenmesidir.

Şekil 4.2.c' de 10 mM InCl_3 ve 200 mM LiCl asidik sulu çözeltinin CV eğrilerini göstermektedir. In' un depozisyonu -0,49 V' ta başlar. -0,74 V' ta görülen pik değeri Denklem (4.2)'de verilen kimyasal denklem ile açıklanabilir. Geri yönde taramada, -0,47 V' taki pik değeri In' un ITO yüzeyinden çözünmesinden kaynaklanmaktadır (bkz. Şekil 4.2.c). Şekil 4.2.d' de 5 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 20 mM Na_2TeO_3 , 10 mM InCl_3 and 200 mM LiCl karışım çözeltisinden elde edilen grafiği göstermektedir. -0,45 V' ta gözlemlenen pik değeri Cu-In-Te üçlü materyalinin depozisyonuna ait değerdir (bkz Şekil 4.2.d). Geri taramanın sonundaki tüm eğrilerdeki doğrusal kısım H^+ ila H_2 ' nin indirgenmesiyle açıklanabilir (bkz. Şekil 4.2).

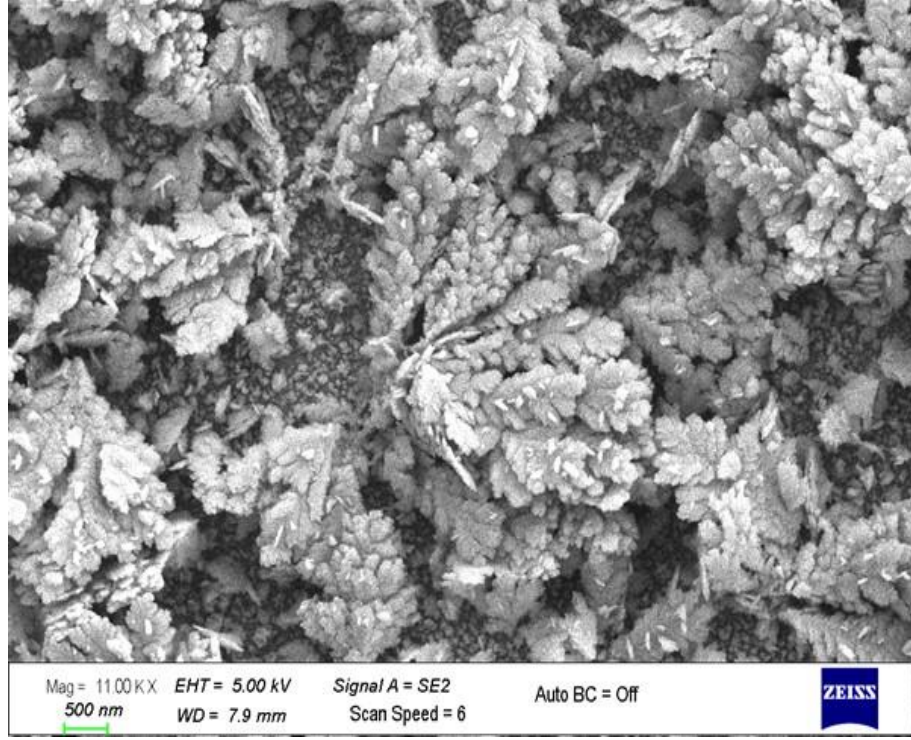
4.4. SEM ve EDX Analizleri

Şekil 4.3'te farklı depozisyon potansiyellerinde üretilmiş CIT ince filmlerin yüzey morfolojisi 'de görülmektedir. -0,4 V' da üretilen filmin yaklaşık olarak $0,5 \times 1,5 \mu\text{m}$ boyutunda pek çok parçası buğdaya benzeyen görüntü görülmektedir (bkz. Şekil 4.3.a). -0,5 V' da üretilen CIT ince filminin yüzeyi daha karmaşıktır ve diğer filmlerle ile karşılaştırıldığında daha gözenekli bir yapıya sahiptir (bkz. Şekil 4.3.b). -0,4 V ve -0,5 V değerlerinde biriktirilen filmlerin kabaca yüzey morfolojisi ITO yüzeyinde Cu, In ve Te atomlarının hızlı büyümesi tarafından açıklanabilir. Hızlı büyüme, Şekil 4.3.d' de gösterilen ve Denklem (4.4)'te verilen CIT üçlü depozisyon yapısının pik voltaj (-0,4449 V) değerine yakın olan -0,4 V ve -0,5 V değerlerinde oluşabilir. -0,6 V değerinde üretilen CIT ince filmler filmin düz yüzeyine gömülü küresel parçacıklar ve 100 nm - 1 μm boyut aralığında bazı toplanmış küresel oluşumlara sahiptir (bkz. Şekil 4.3.c). -0,7 ve -0,9 V değerlerinde depozite edilmiş CIT filmleri için 40 nm' den 70 nm' ye kadar değişen boyutlarda küresel parçacıklar azalmaktadır (bkz. Şekil 4.3.d, f). -0,8 V değerinde yapılan CIT ince film kaplaması küçük küresel parçacıklardan oluşan birkaç büyük yapıya sahiptir (bkz. Şekil 4.3.e).

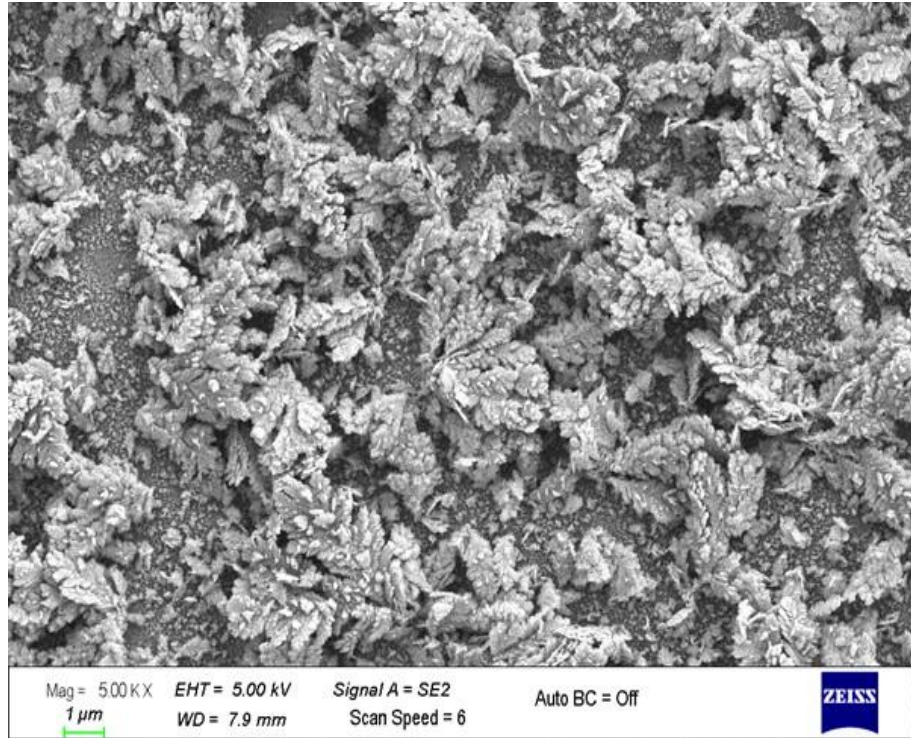


Şekil 4.3. a) -0,4 V, b) -0,5 V, c) -0,6 V, d) -0,7 V e) -0,8 V ve f) -0,9 V değerlerinde depozite edilmiş ince filmlerin SEM görüntüleri

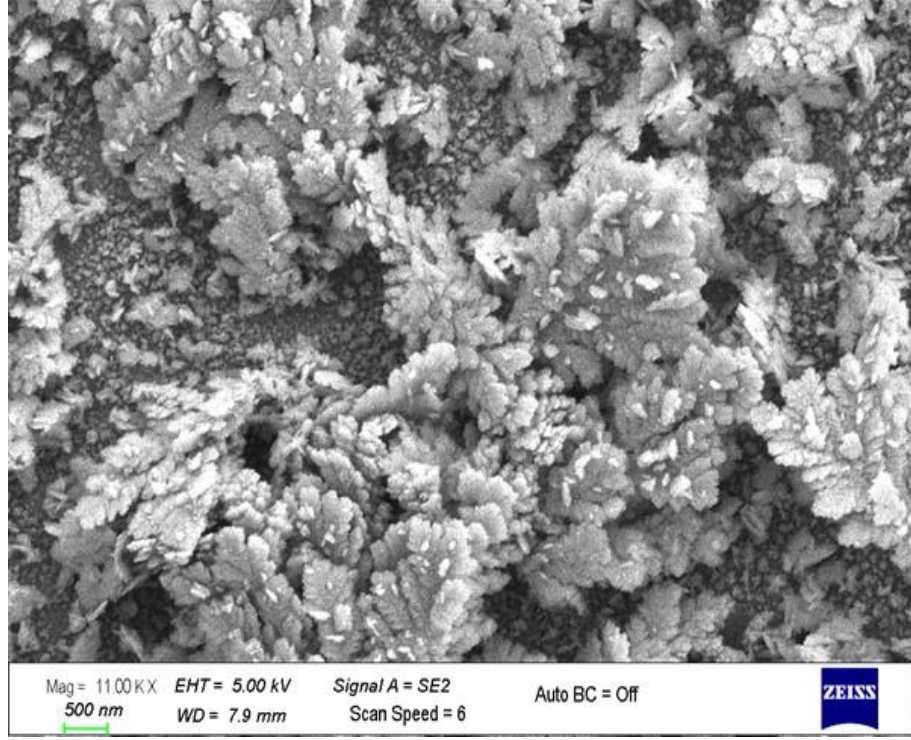
CIT ince film materyallerinin EDS spektrumları Şekil 4.28’de görülmektedir. Çizelge 4.1 ITO yüzeyleri üzerinde üretilen CIT ince filmler için bileşimsel yüzdelerini gösterir. Çizelge 4.1’ de görüldüğü gibi Te bakımından zengin filmler daha düşük depozisyon potansiyellerinde gözlemlendi. Depozisyon potansiyeli -0,4 V’ tan -0,9 V’a arttırıldıkça, [Cu+In]/Te oranı 0,70’ ten 1,22’ ye kadar artar (-0,7 V’ da depozite olan film hariç) (bkz. Çizelge 4.1). Film stokiometri, -0,6 V, -0,7 V ve -0,8 V değerlerinde depozite edilmiş filmler için CuInTe_2 ’ ye çok yakındır (bkz. Çizelge 4.1). CIT ince filminin farklı yerlerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.4 ile 4.27 arasında verilmiştir.



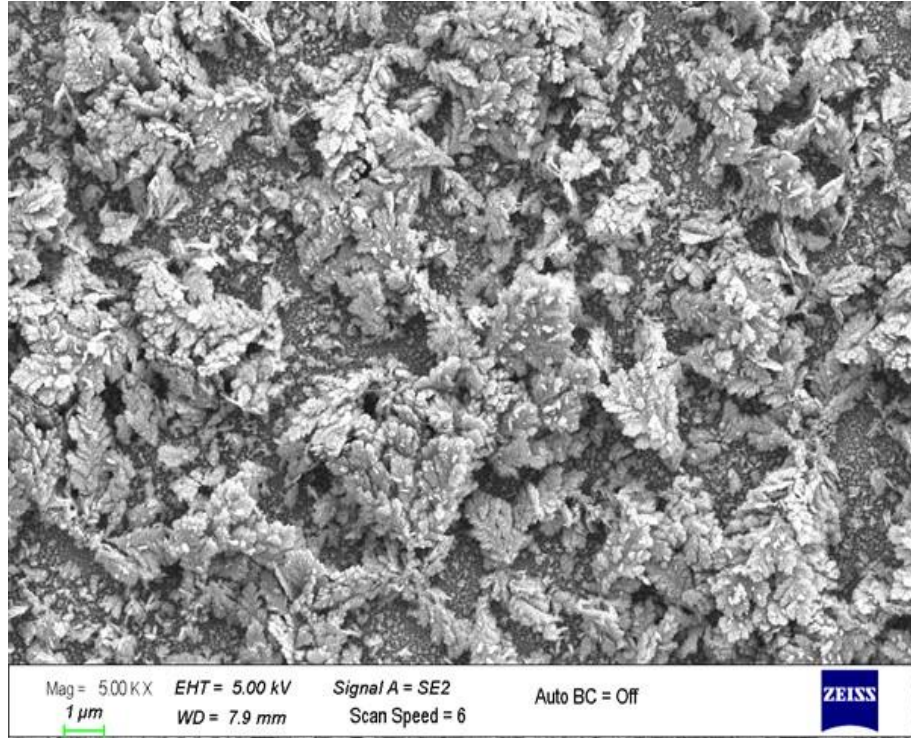
Şekil 4.4. -0,4 V'ta üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



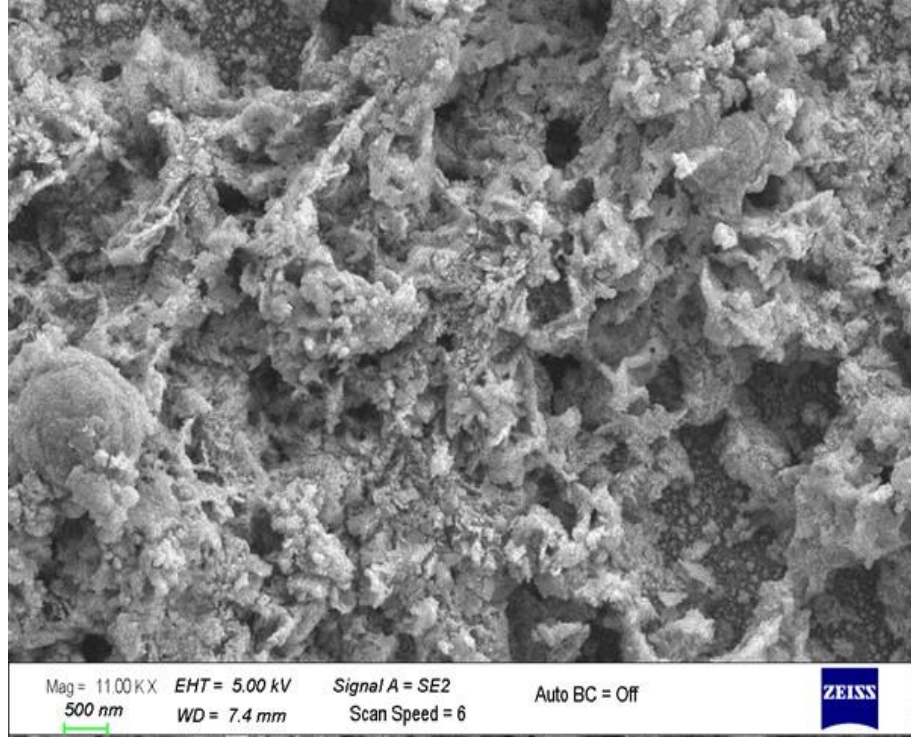
Şekil 4.5. -0,4 V'ta üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



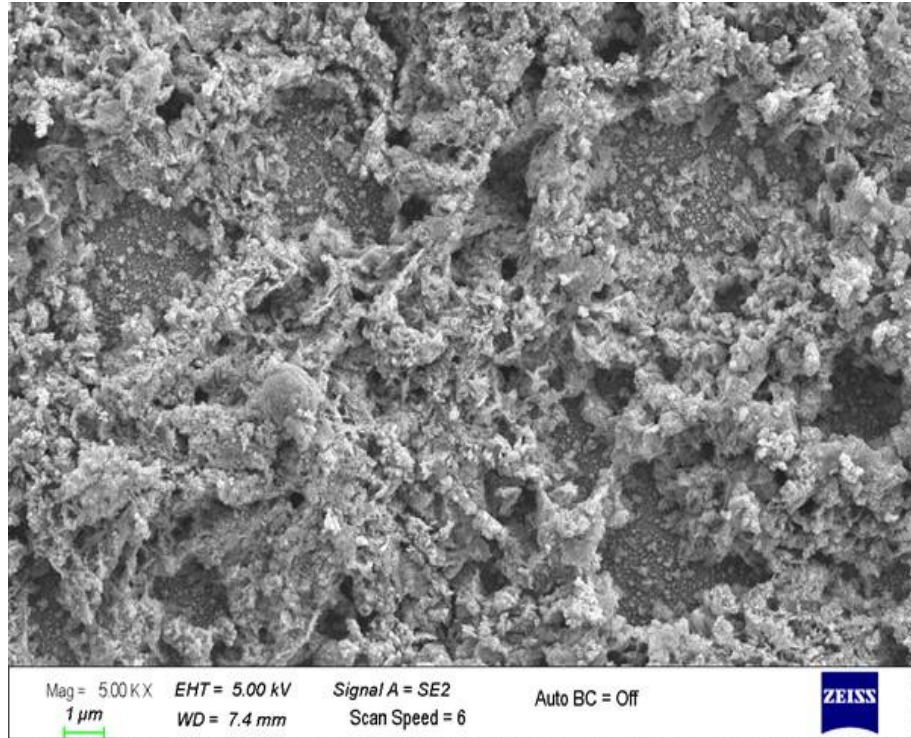
Şekil 4.6. -0,4 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



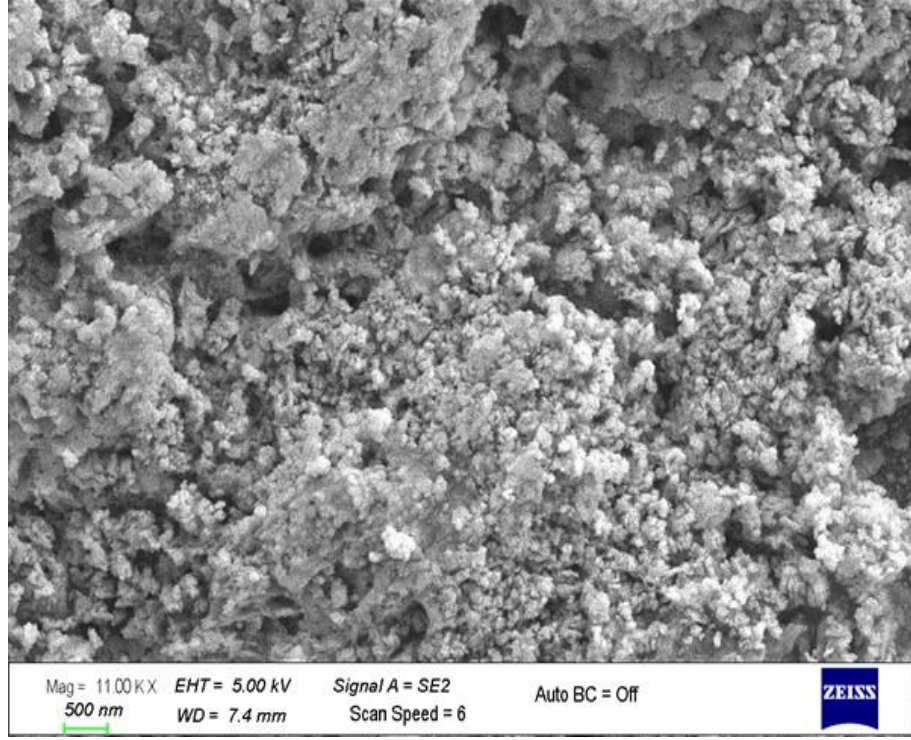
Şekil 4.7. -0,4 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



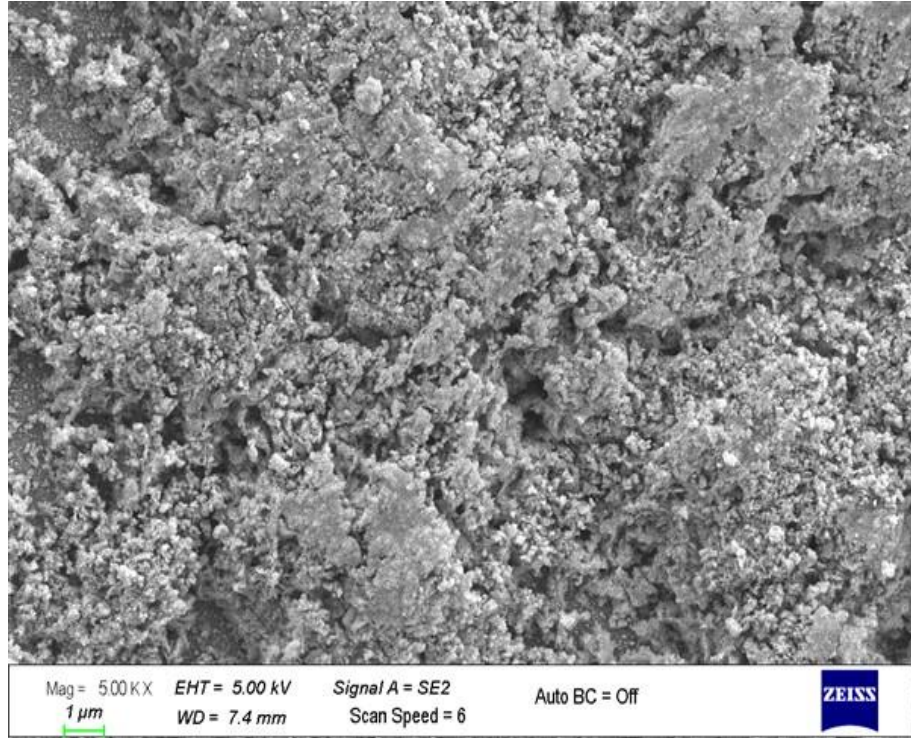
Şekil 4.8. -0,5 V'ta üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



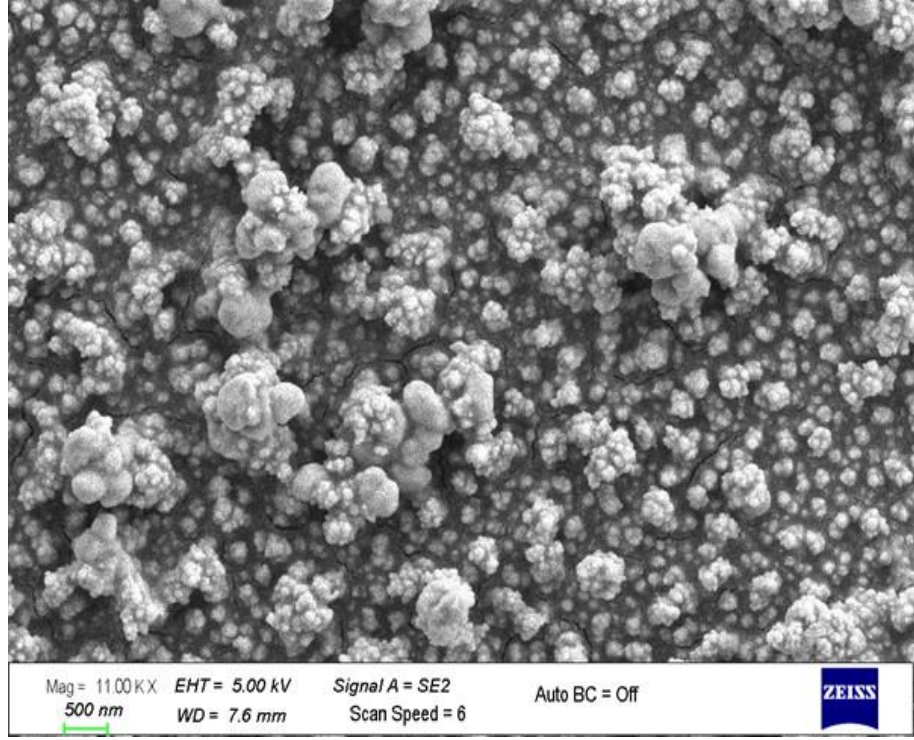
Şekil 4.9. -0,5 V'ta üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



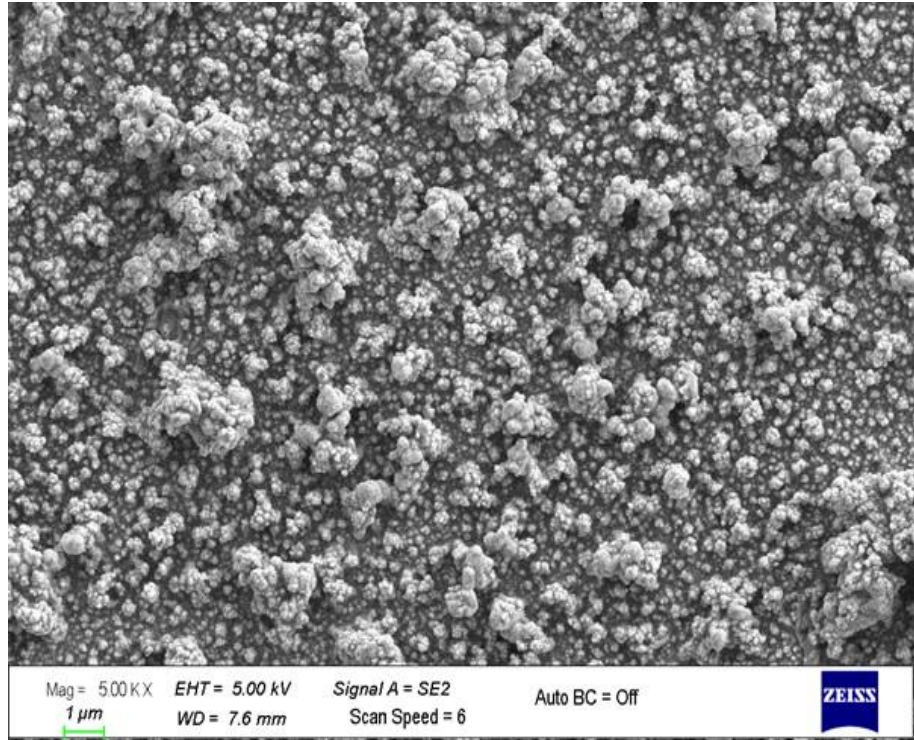
Şekil 4.10. -0,5 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



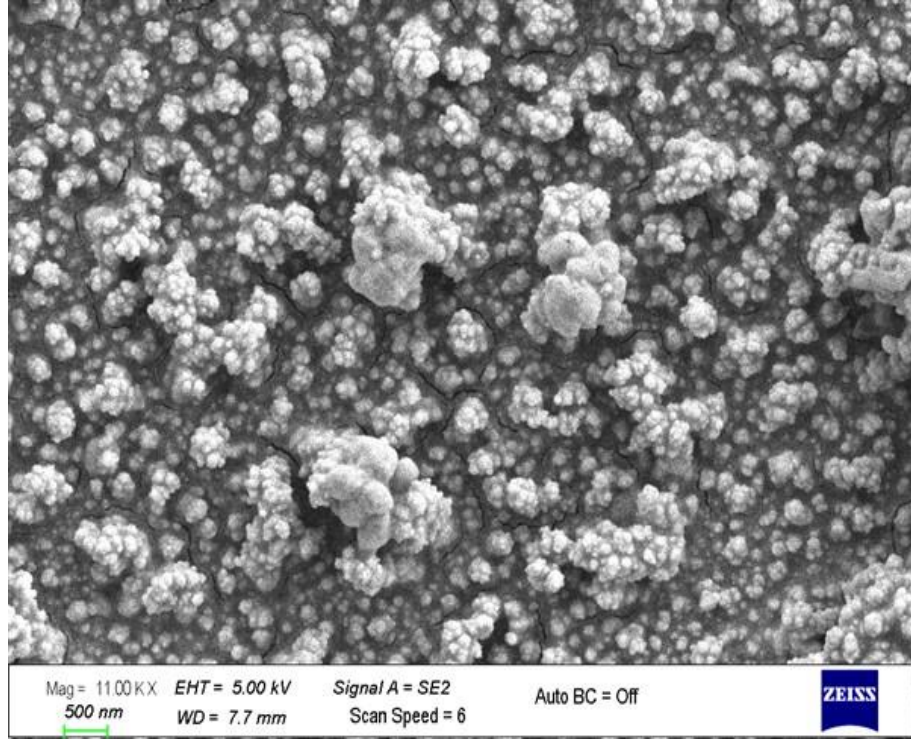
Şekil 4.11. -0,5 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



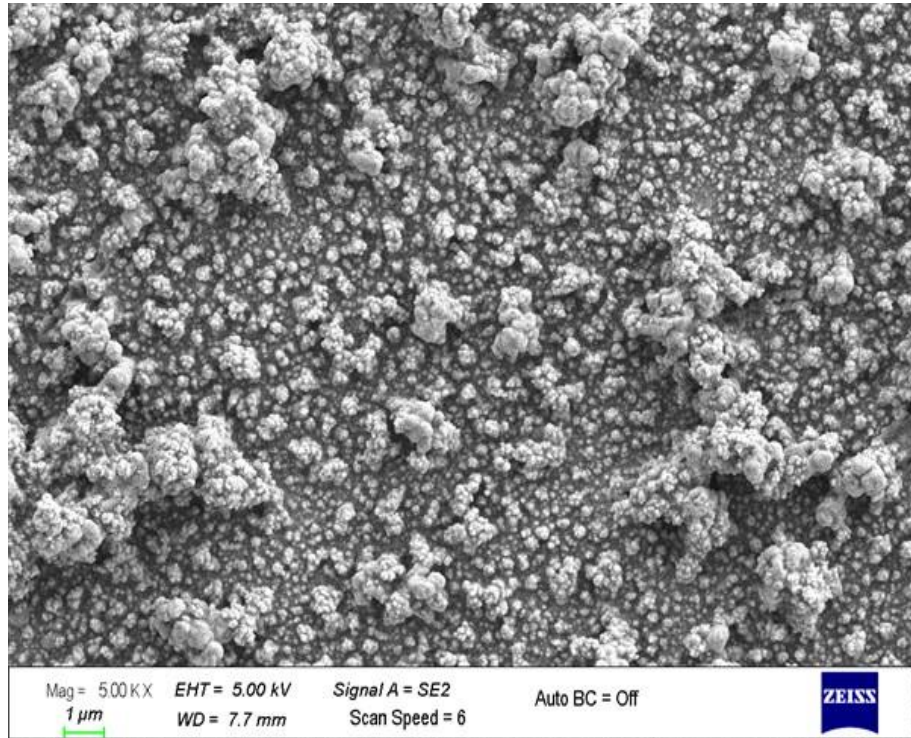
Şekil 4.12. -0,6 V'ta üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



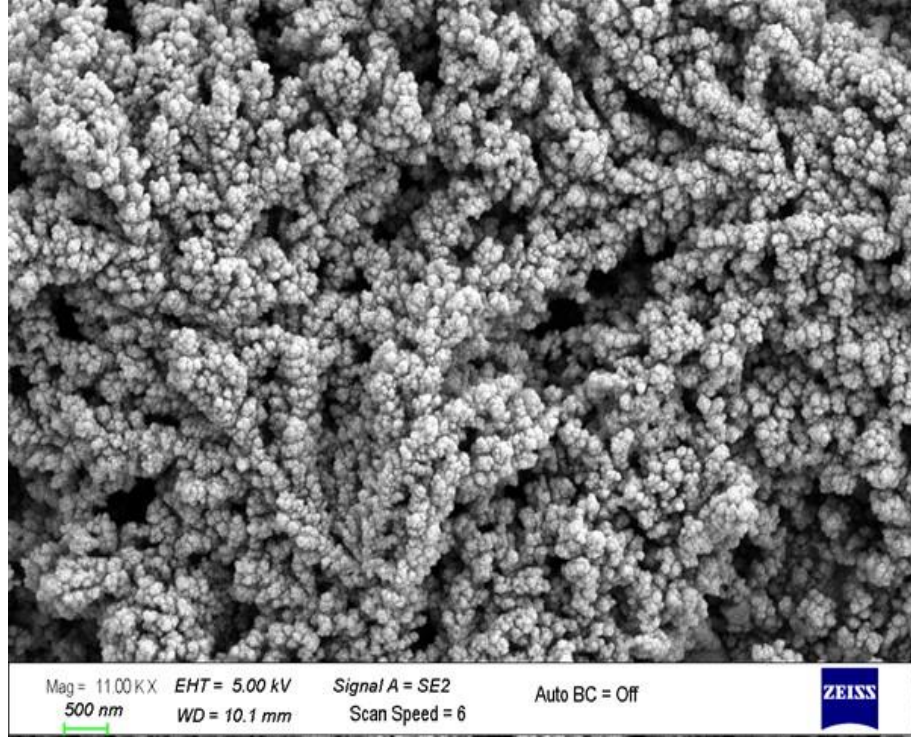
Şekil 4.13. -0,6 V'ta üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



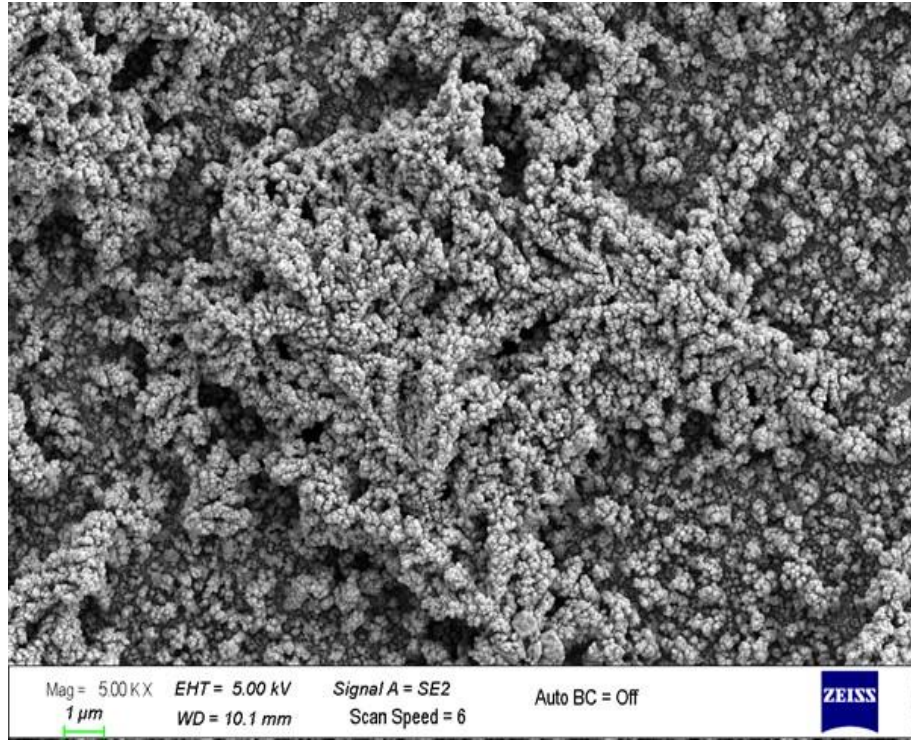
Şekil 4.14. -0,6 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



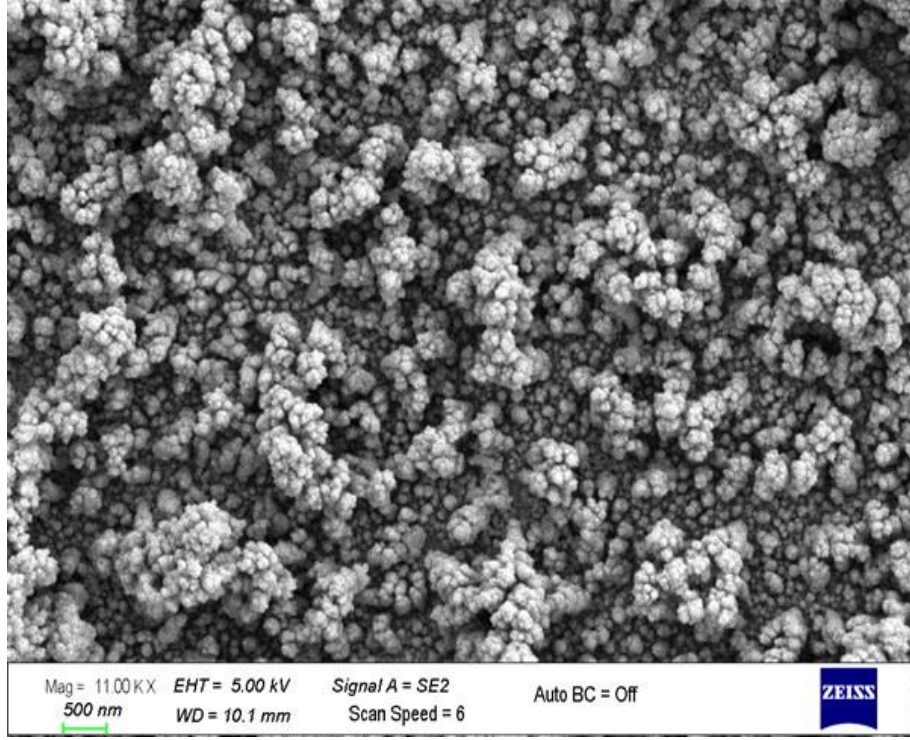
Şekil 4.15. -0,6 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



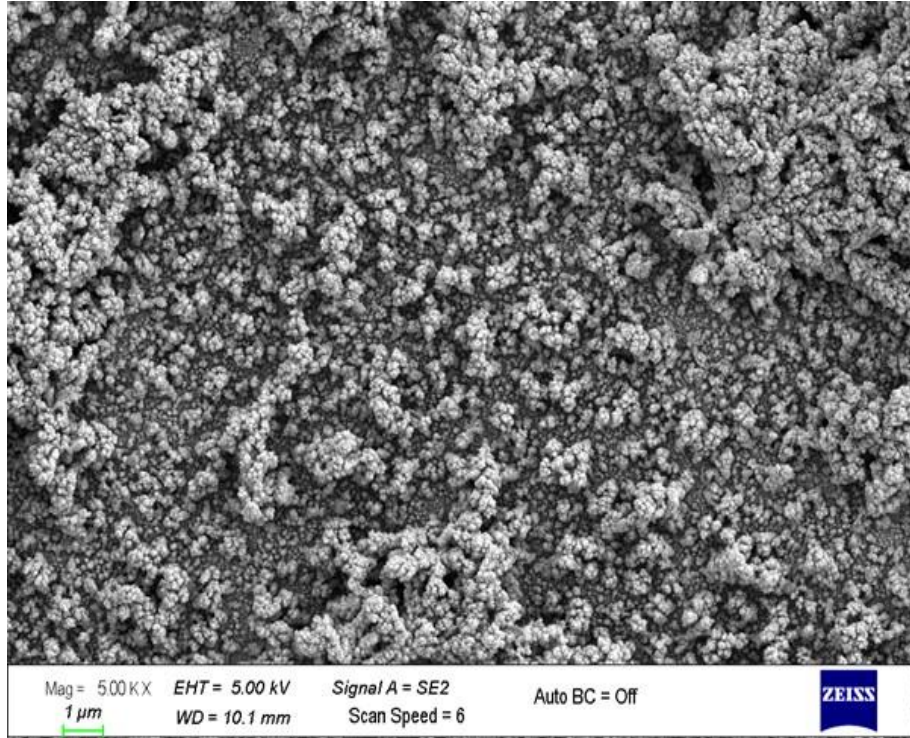
Şekil 4.16. -0,7 V'ta üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



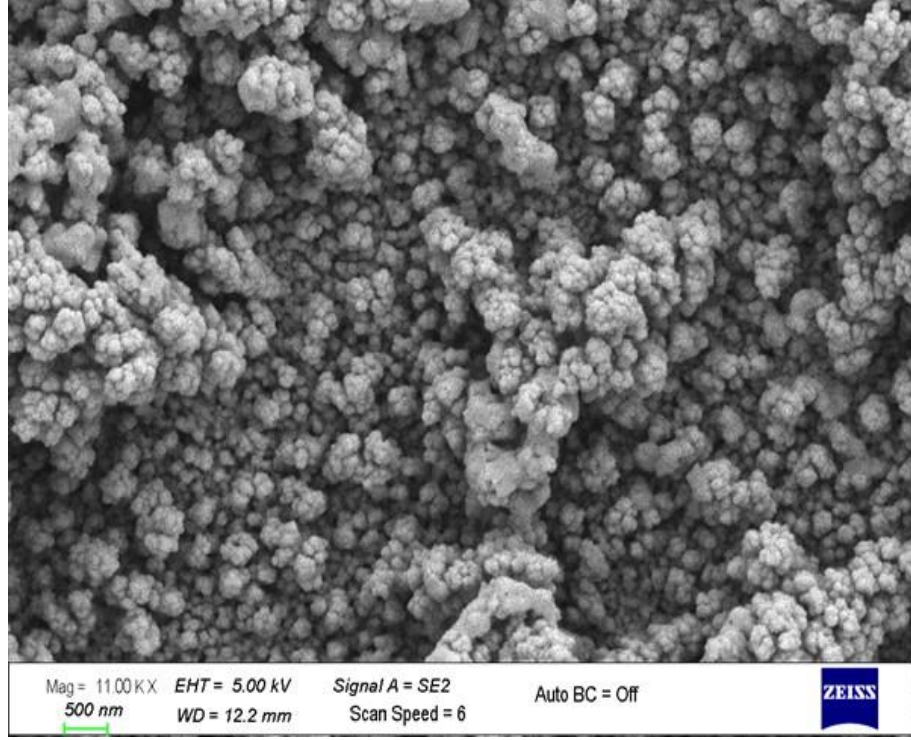
Şekil 4.17. -0,7 V'ta üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



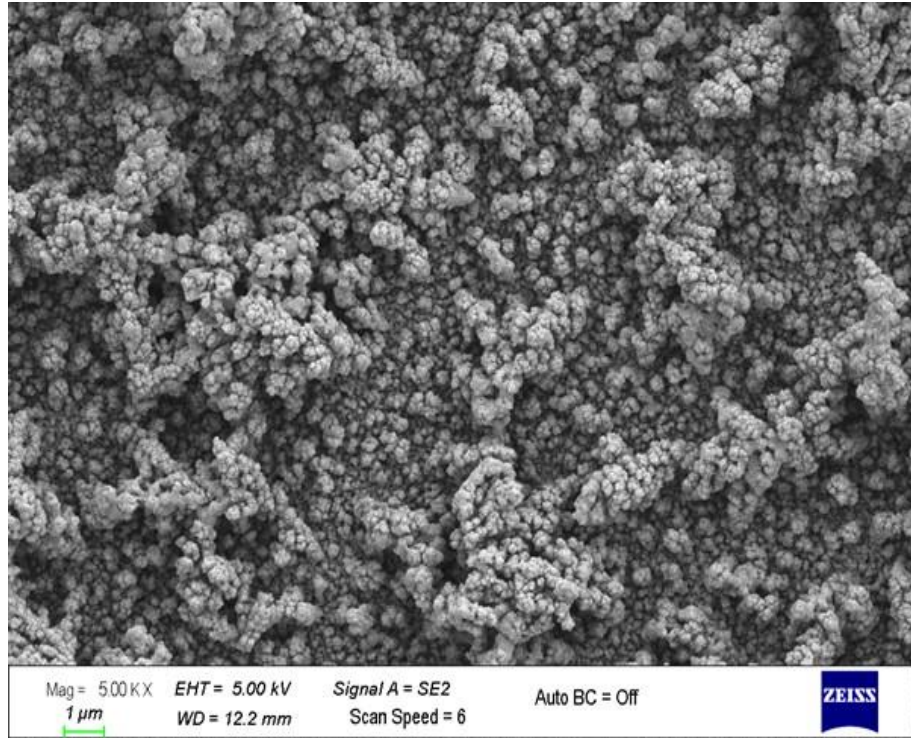
Şekil 4.18. -0,7 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



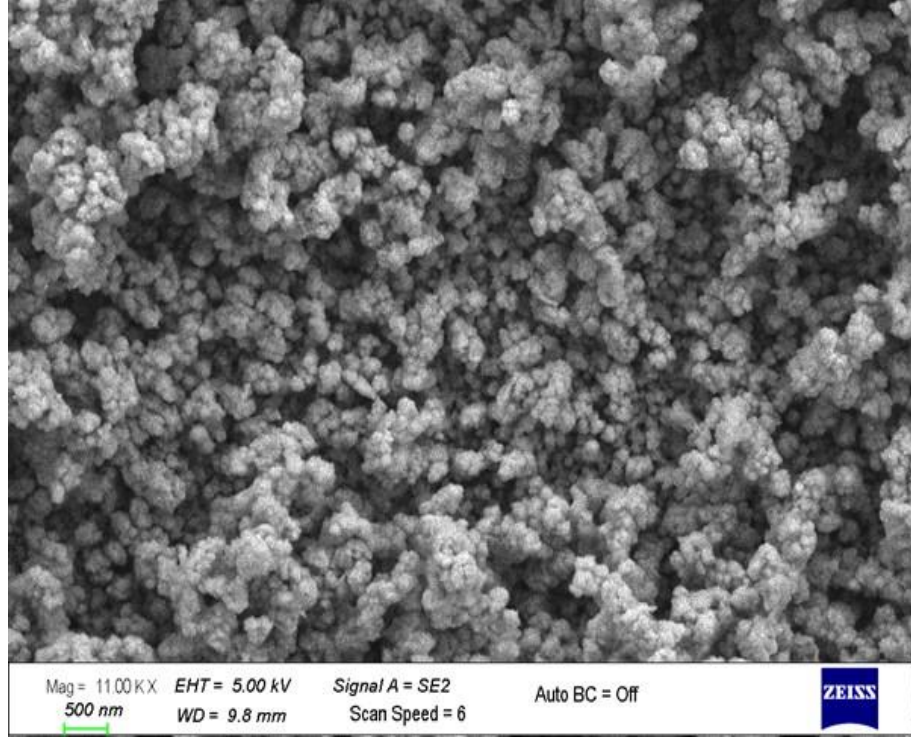
Şekil 4.19. -0,7 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



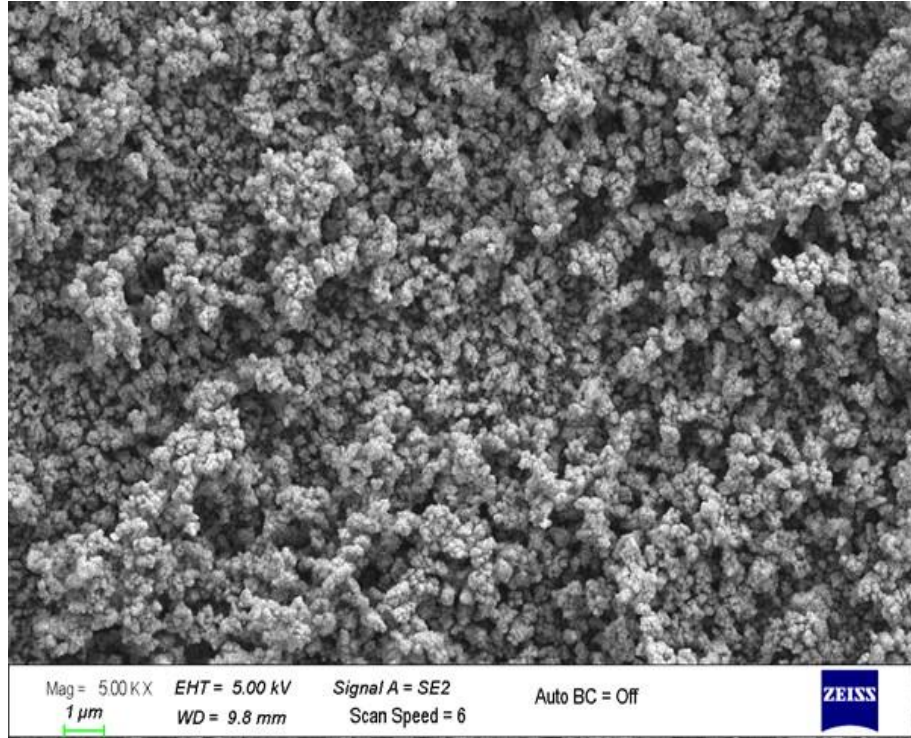
Şekil 4.20. -0,8 V'ta üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



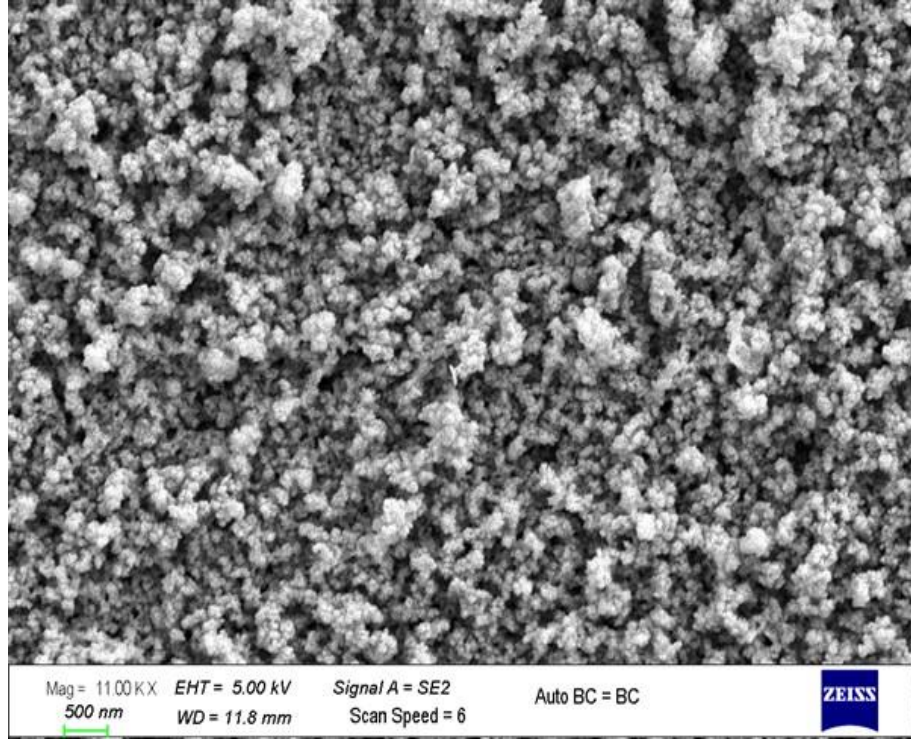
Şekil 4.21. -0,8 V'ta üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



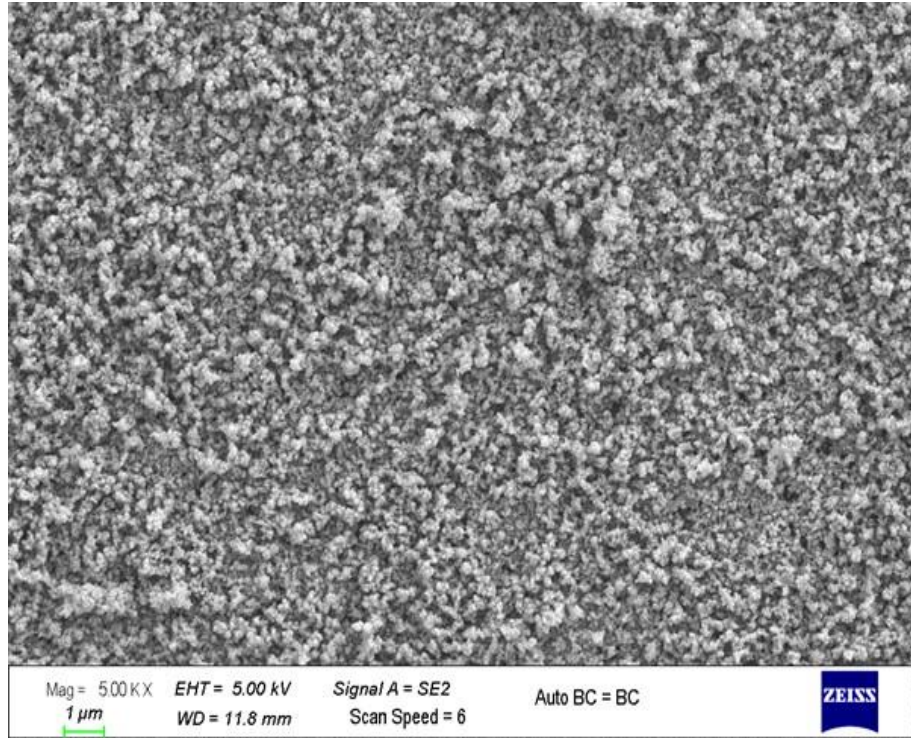
Şekil 4.22. -0,8 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



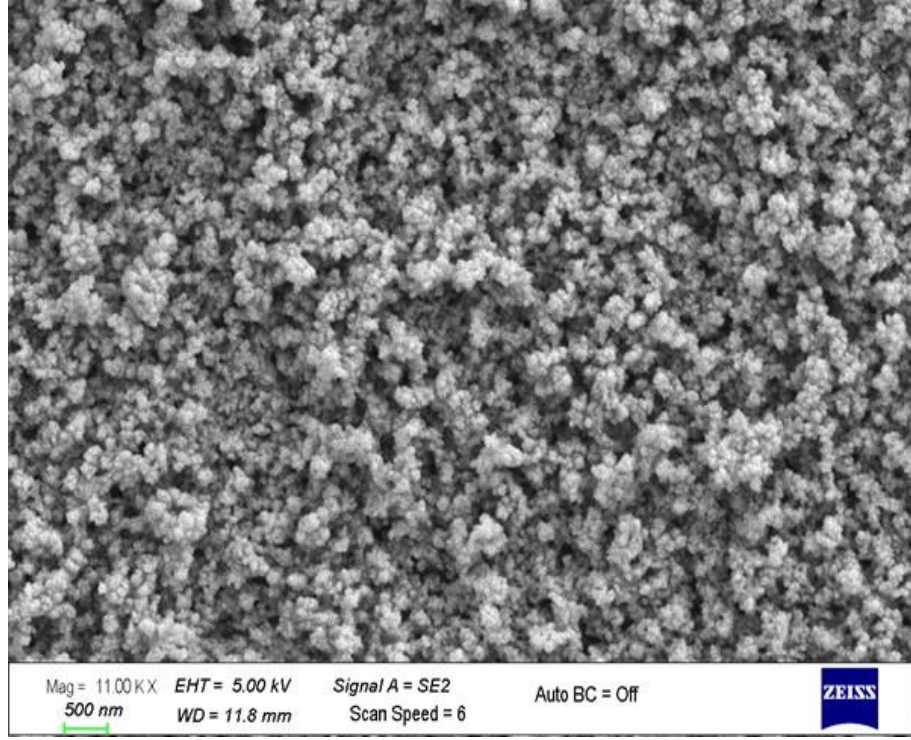
Şekil 4.23. -0,8 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



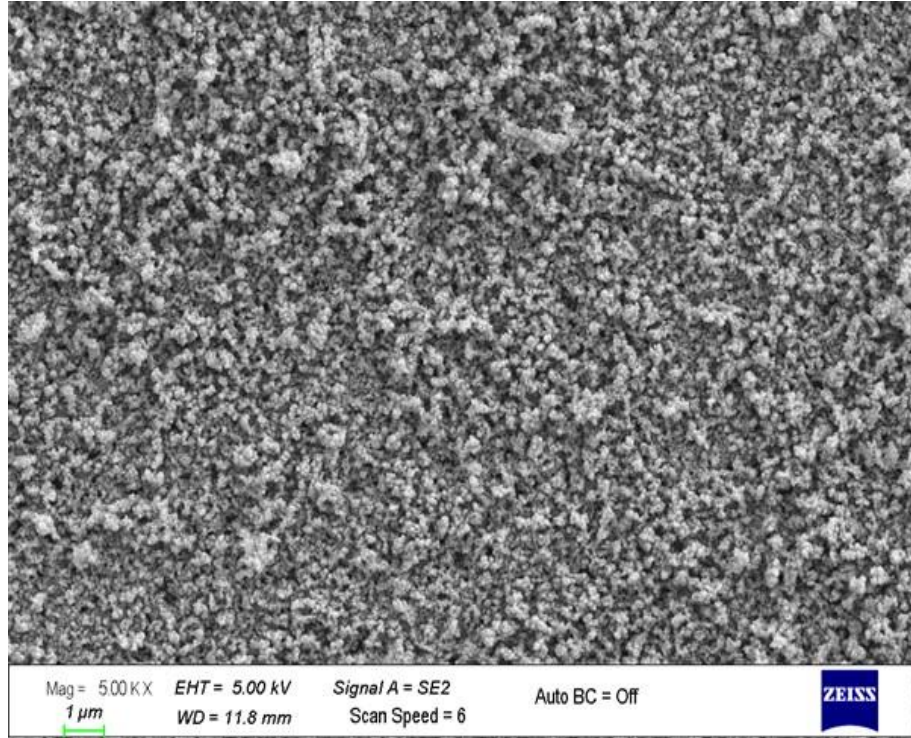
Şekil 4.24. -0,9 V'ta üretilen CIT filmine ait 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



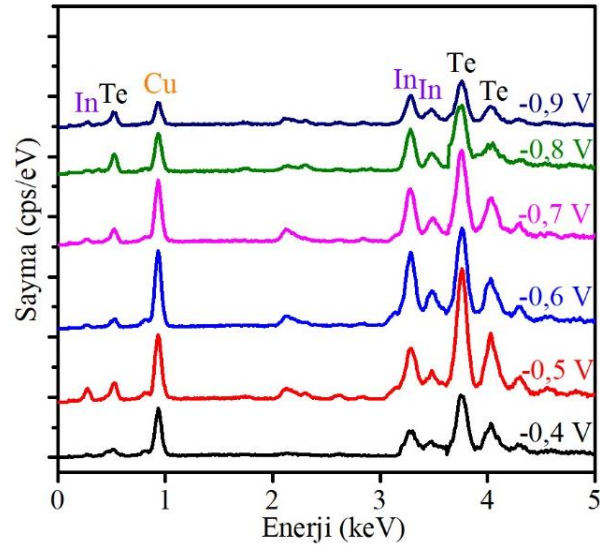
Şekil 4.25. -0,9 V'ta üretilen CIT filmine ait 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



Şekil 4.26. -0,9 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 11000 kez büyütülmüş SEM resmi



Şekil 4.27. -0,9 V'ta üretilen CIT filmine ait farklı bir noktadan 5000 kez büyütülmüş SEM resmi



Şekil 4.28. CIT ince filmlerin EDS spektrumları

Çizelge 4.1. Üretilen CuInTe₂ ince filmlerin atomik yüzdeleri ve film stokiyometrilere

Depozisyon Potansiyeli (V)	Cu (%)	In (%)	Te (%)	(Cu+In)/Te	Cu/In	Stokiyometri
-0,4 V	28,29	12,92	58,79	0,70	2,19	Cu _{0,96} In _{0,44} Te ₂
-0,5 V	24,68	20,61	54,71	0,83	1,20	Cu _{0,90} In _{0,75} Te ₂
-0,6 V	25,04	24,12	50,84	0,97	1,04	Cu _{0,99} In _{0,95} Te ₂
-0,7 V	29,07	26,87	45,06	1,24	1,08	Cu _{1,29} In _{1,19} Te ₂
-0,8 V	25,05	27,32	47,61	1,10	0,92	Cu _{1,05} In _{1,15} Te ₂
-0,9 V	20,45	34,56	44,99	1,22	0,59	Cu _{0,91} In _{1,53} Te ₂

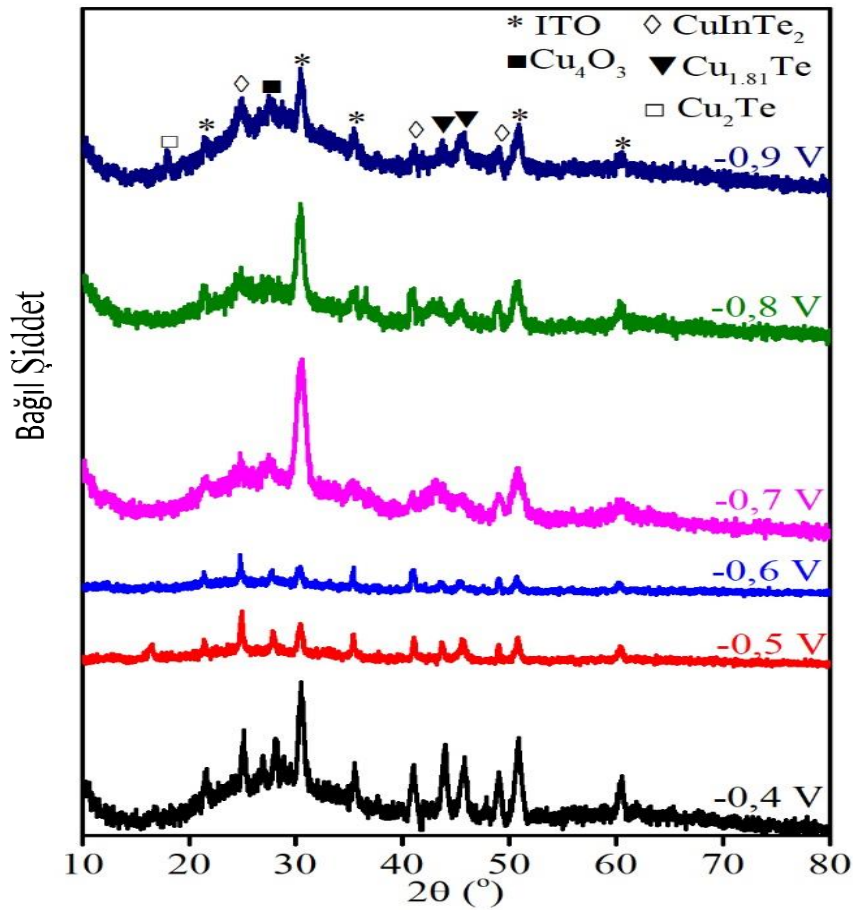
4.5. X-Işını Çalışmaları

Ag/AgCl karşıt elektrotunun kullanıldığı elektrolitte, -0,4 V, -0,5 V, -0,6 V, -0,7 V, -0,8 V ve -0,9 V değerlerinde depozit edilmiş CIT ince filmlerin XRD modelleri Şekil 4.11' de görülmektedir.

2θ değerleri, gözlemlenen XRD paternine ait olan düzlemler arası mesafe ve örgü parametreleri JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) veri kartları ile yakından eşleşir. JCPDS kart numaraları ve ilgili olan XRD verileri Çizelge 4.2' de verilmiştir. Yıldız ile işaretlenmiş olan pikler ITO altaşına ait olan piklerdir (bkz. Şekil 4.11).

Çizelge 4.2. Elektrodepozit CIT ince filmlerin XRD parametreleri

Kristal örgü tipi JCPDS Kart No	2θ ($^{\circ}$)	Örgü sabitleri (\AA)				Kristal düzlemler (h k l)
		d (\AA)	a	b	c	
Cu_2Te Hekzagonal PDF 00-057-0477	16,5	5,4084	8,3670	8,3670	21,6270	(0 0 4)
CuInTe_2 Tetragonal PDF 00-010-0421	24,9 41,1 49,0	-	6,1790	-	12,360	(1 1 2) (2 0 4) (1 1 6)
Cu_4O_3 Tetragonal PDF 00-033-0480	28,1	3,1740	5,8370	9,9320	1,7016	(1 1 2)
$\text{Cu}_{1.81}\text{Te}$ Hekzagonal PDF 01-083-1320	43,7 45,4	2,0925	8,3700	8,3700	21,6000	(2 2 0) (0 2 9)



Şekil 4.29. CIT ince filmlerin XRD parametreleri

Tüm CIT filmlerinin XRD düzleminde $2\theta = 28,1^\circ$ deki tepe nokta değerleri bakır oksit (Cu_4O_3) kristal fazına karşılık gelir. Literatüre göre (Boustani ve ark. 1997, Gremenok ve ark. 1998, Ishizaki ve ark. 2004, Lakhe ve Chaure 2014, Frick ve ark. 2018) $2\theta = 24,9^\circ$, $41,1^\circ$ ve $49,0^\circ$ te gözlemlenen pikler, CuInTe_2 ' nin tetragonal fazından dolayı (1 1 2), (2 0 4) ve (1 6) düzlemleri ile ilişkilidir (bkz. Şekil 4.5) . Tüm CIT filmlerinde $43,7^\circ$ and $45,4^\circ$ de gözlemlenen pikler $\text{Cu}_{1,81}\text{Te}$ kristalinin hegzagonal yapısından dolayı kırınım düzlemleri (2 2 0) ve (0 2 9) ile ilişkilidir (bkz. Çizelge 4.2).

$2\theta = 16,5^\circ$ de pik Cu_2Te ' nin hegzagonal fazından dolayı (0 0 4) düzlemine atfedilebilir (bkz. Çizelge 4.2). -0,6 V, -0,7 ve -0,8 V değerlerinde depozite edilmiş CIT ince filmlerin XRD düzlemlerinde $2\theta = 16,5^\circ$ de pik bulunmamıştır. Bu çalışmada asidik ortamda CIT ince filmleri üretildi. Sert ve yumuşak baz teorisine (HSAB) göre Cu^{1+} yumuşak asit olarak bilinirken Te^{2-} , Se^{2-} ve S^{2-} iyonları asidik çözeltideki iyonlar yumuşak bazlar olarak tanımlanır (Ntholeng ve ark. 2016). Cu_2Te ve $\text{Cu}_{1,81}\text{Te}$ ikili fazlarının oluşumu, Cu^{1+} and Te^{2-} iyonları arasındaki daha hızlı ve daha güçlü etkileşimlere bağlanabilir (Ntholeng ve ark. 2016). Böylece, In^{3+} and Te^{2-} arasındaki bağ oluşumu eğilimi azalır.

Ortalama kristal boyutu Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanır (He ve ark 2015):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.5)$$

Burada; d, CIT tanelerinin kristalit boyutudur; K, kesim faktörüdür (0,9); λ , x-ışınının dalgaboyudur ($1,54056 \text{ \AA}$); β , maksimum değerde (FWHM) tam genişliktir ve θ , Bragg açısıdır. İlk olarak, kristalit boyutu her bir CIT ince filmin XRD düzleminde ki gözlemlenen piklerin tümü için hesaplanır. Daha sonra, ortalama kristalit boyutu, her bir tepe noktası için hesaplanan kristalit boyutu değerlerinin ortalaması alınarak bulunur (bkz. Çizelge 4.3.).

Çizelge 4.3. Depozite edilmiş CIT ince filmlerin kristalit boyutları. Her bir XRD pikinin deneysel verisi Gauss uyum fonksiyonu kullanılarak fit edilmiştir. Kristalit boyutu Denklem (4.5) kullanılarak hesaplanır ve fit edilmeden FWHM elde edilir

XRD tepe konumu 2θ (°) →	16,5	24,9	28,1	41,1	43,7	45,4	49,0	Ortalama Kristal boyutu(n m)
Depozisyon potansiyeli (V)↓	Kristalit boyutu (nm)							
-0,4	21	21	23	19	16	17	16	19
-0,5	13	23	23	27	23	16	36	23
-0,6	Pik yok	20	24	21	20	15	24	21
-0,7	Pik yok	16	10	28	6	6	13	13
-0,8	Pil yok	11	9	19	4	10	18	12
-0,9	23	9	9	18	12	10	13	13

Çizelge 4.4. Enerji bant aralığı ve film kalınlık değerleri. Hall etkisi ölçümlerinden elde edilen elektriksel parametreler

Depozisyon Potansiyeli→	-0,4 V	-0,5 V	-0,6 V	-0,7 V	-0,8 V	-0,9 V
Fiziksel Parametreler ↓						
Film kalınlığı (nm)	352	226	307	259	248	235
Enerji bant aralığı (eV)	1,83	1,72	1,59	1,49	0,97	1,11
Alıcı yoğunluğu, x10 ¹⁷ (cm ⁻³)	27,9	15,2	10,0	14,2	8,8	2,8
Mobilite, (cm ² /Vs)	20,4	36,8	42,7	37,5	51,9	60,2
Özdirenç, (Ωcm)	0,011	0,011	0,015	0,012	0,014	0,036
İletkenlik, (1/ Ωcm)	91,3	89,43	68,6	73,4	73,4	27,8
İletkenlik tipi	p	p	p	p	p	p

Depozite edilmiş CIT ince filmlerin ortalama kristalit boyutları 11,90 nm ve 22,89 nm arasında değişir (bkz. Çizelge 4.3). Ortalama kristalit boyutu depozisyon voltajına bağlı olarak değişir. Bununla birlikte, bağıllık voltaj ile orantılı değildir (bkz. Çizelge 4.3). -0,7 ve -0,8 V değerlerinde üretilen CIT filmlerinin kristalit boyutlarındaki azalış Cu₂Te (geriye kalan diğer filmlerin XRD modellerinde görünen) fazının görünmemesinden dolayı olabilir. Lakhe ve Chaure (2014) Ag/AgCl referansına karşı -0,60 V, -0,65 V, -0,70 V ve -0,75 V değerlerinde depozite edilmiş CIT ince filmlerin karakterleri üzerine çalıştılar ve depozisyon voltajı arttıkça elektrodepozit CIT filmlerinin kristalit büyüklüğünün arttığını bildirmişlerdir. Literatürde, CIT materyali için sadece üç farklı kalkopirit kristal fazı rapor edilmiştir. Bunlar; Mise ve Nakada (2011) tarafından rapor edilen Cu₃In₅Te₉ ve CuIn₃Te₅ fazları ve Jheng ve ark. (2018) ve Ishizaki ve ark. (2004)

tarafından rapor edilen CuInTe₂ fazıdır. Bu çalışmadaki XRD sonuçları literatürdeki diğer XRD sonuçları ile uyumludur (bkz. Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Farklı üretim yöntemleriyle hazırlanan CIT materyalleri ile ilgili literatür taraması. Üretim yöntemlerini kısaltması şu şekildedir: fırça elektrodepozisyonu (BED), dikey Bridgman tekniği (VBT), elektordepozisyon (ED), darbeli lazer birikim tekniği (PLD), yüksek frekanslı darbeli lazer (SLS) süreci, koloidal yöntem (CM), hidrotermal yöntem (HTM), termal vakum buharlaştırması (TVE), fırça kaplama (BP), moleküler ışın epitaksisi (MBE), flaş buharlaşması (FE), hızlı termal işleme (RTP), üç kaynaklı birlikte buharlaştırma (TSC) tekniği, vakum buharlaştırma (VE)

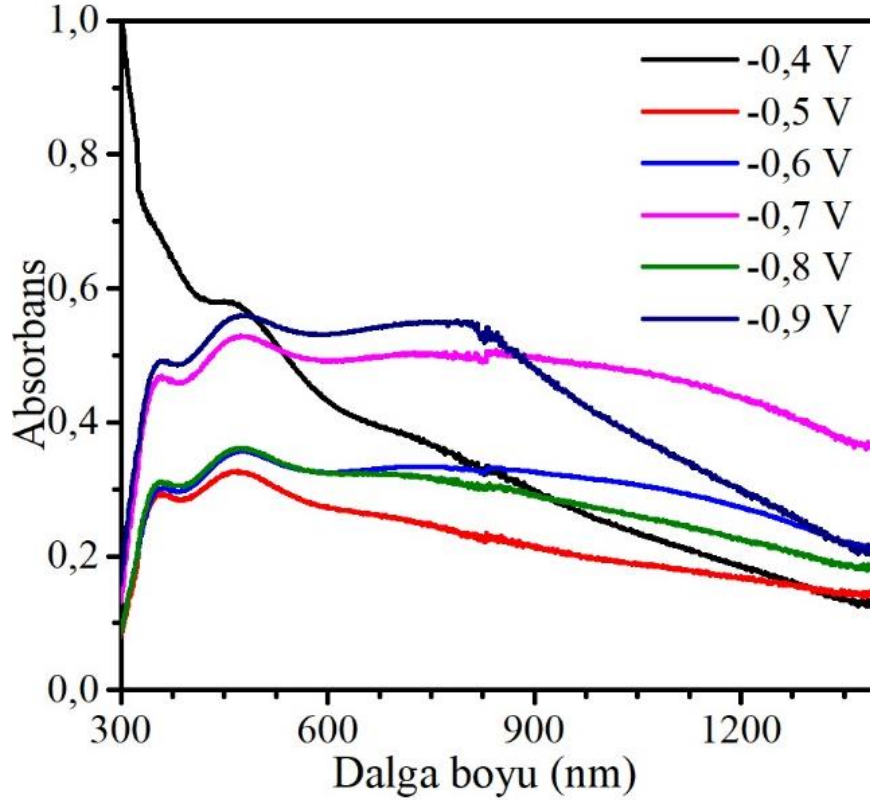
Referans	Üretim Metodu	Kristal boyutu (nm)	Kristal fazı	Enerji bant aralığı (eV)	Taşıyıcı yoğunluğu (cm ⁻³)	Mobilite (cm ² /Vs)	Özdirenç (Ωcm)	İletkenlik tipi
Bhattarcarya ve ark. (1986)	BED	10-40	CuInTe ₂	0,96-1,01	-	-	-	p-tipi
Frick ve ark. (2018)	VBT	-	CuInTe ₂	0,90	1,2x10 ¹⁸	870	-	p-tipi
Lokhande ve ark. (1987)	ED	-	CuInTe ₂	-	-	-	-	-
Muthusamy ve ark. (2019)	ED	-	CuInTe ₂ ve Cu ₅ Te ₃	0,98	-	-	-	p-tipi
Gremenok ve ark. (1998)	PLD	15-30	CuInTe ₂	0,96	-	-	10 ⁻¹ -10 ⁻²	p-tipi
Adhikari ve ark. (2012)	ED	-	Cu ₂ O ve CuTe ₂	1,27-1,89	-	-	-	p-tipi
Neyvasagam ve ark. (2008)	SLS	10-200	CuInTe ₂	-	-	-	-	p-tipi
Ntholeng ve ark. (2016)	CM	-	CuInTe ₂ ve Cu ₅ Te ₃	0,93-1,22	-	-	-	-
Jagomūgi ve ark. (2003)	VBT	-	CuInTe ₂	0,98	-	-	-	-
Attar-Lamraski ve ark. (2017)	HTM	-	CuInTe ₂	-	-	-	-	-
Lakhe ve ark. (2014)	ED	50	CuInTe ₂ ve In ₄ Te ₃	-	-	-	-	-
Boustani ve ark. (1997)	TVE	50	CuInTe ₂	0,97	-	-	-	-
Murali ve ark. (2013)	BP	20-50	CuInTe ₂	0,98-1,00	2,1x10 ¹⁶ 6,3x10 ¹⁸	20,0- 30,2	0,05-10	-
Yan ve ark. (2005)	MBE	20-30	Cu ₃ In ₅ Te ₉ ve CuIn ₃ Te ₅	0,99-1,07	-	-	-	-
Boustani ve ark. (1997)	FE	-	CuInTe ₂	0,94	-	-	0,3-2	p-tipi
Roy ve ark. (2002)	RTP	250-440	CuInTe ₂	0,95-0,97	2,0x10 ¹⁸ 5,5x10 ²⁰	-	-	p-tipi
Roy ve ark. (2003)	TSC	240-520	CuInTe ₂ ve In ₂ Te ₃	0,86-0,98	2,0x10 ¹⁷ 3,1x10 ¹⁸	-	-	p-tipi
Mise ve ark. (2010)	MBE	-	CuInTe ₂ , CuIn ₃ Te ₅ and CuIn ₅ Te ₈	0,93-1,02	2,0x10 ¹⁹ 3,8x10 ¹⁹	~2,0	2,4x10 ⁻² 4,2x10 ⁻²	p-tipi
Roy ve ark. (2002)	VE	350-510	CuInTe ₂ , Cu ₂ Te ve Cu _{2,86} Te	0,91-0,95	7,5x10 ¹⁷ 2,2x10 ¹⁹	-	-	p-tipi
Ananthan ve ark. (2017)	FE	-	CuInTe ₂ ve In ₂ O ₃	-	-	-	-	-
Murali ve ark. (2012)	ED	15-30	CuInTe ₂	0,98-1,02	2,5x10 ¹⁶	-	0,1-15	n-tipi
Bu çalışma	ED	12-23	CuInTe ₂ , Cu ₂ Te, Cu _{1,8} Te ve Cu ₄ O ₃	0,97-1,83	2,8x10 ¹⁷ 2,7x10 ¹⁸	20,4- 60,2	0,011-0,036	p-tipi

4.6. CIT İnce Filmlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri

Absorbans verileri 300 - 1400 nm değerleri arasında elde edildi (bkz. Şekil 4.30). Her bir CIT ince filminin absorbans spektrumu ~470 nm' de en büyük değere ulaşır. CIT ince filmlerinin kalınlığı 226 ve 352 nm değerleri arasında değişir (bkz. Çizelge 4.4). Optiksel enerji bant aralığı (E_g) çok iyi bilinen Tauc eşitliğine göre tahmin edilir (Tauc ve ark. 1966).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.6)$$

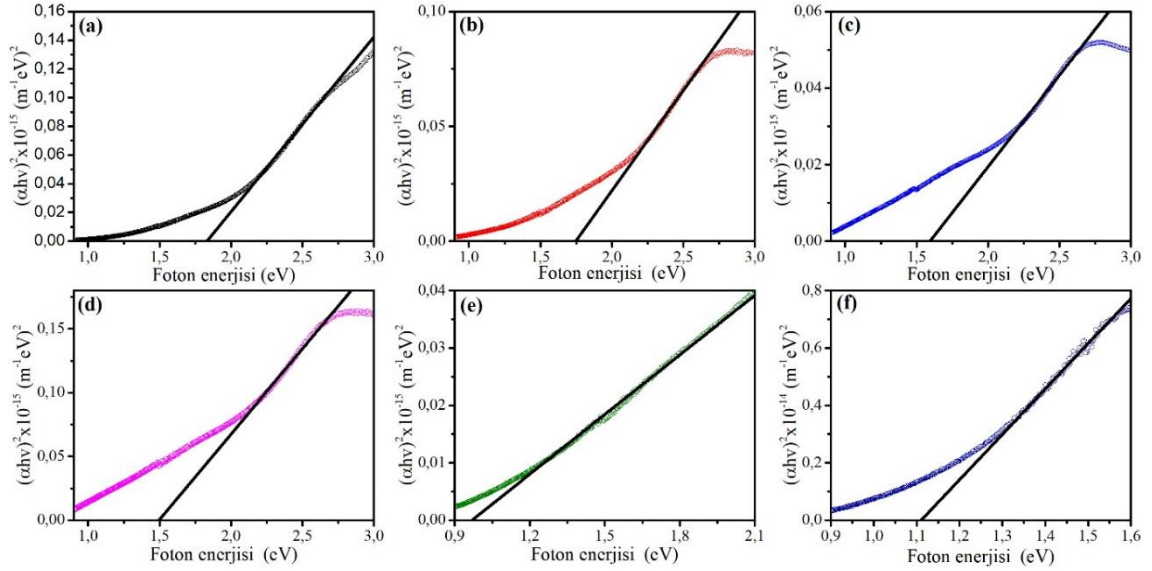
Burada; $h\nu$, gelen fotonun enerjisi; h , Planck sabitidir; α , absorpsiyon katsayısıdır; E_g , optik enerji bant aralığıdır; doğrudan izinli geçişler için $n = 0,5$ değerindedir.



Şekil 4.30. 300 - 1400 nm dalga boyu aralığında CIT filmlerinin absorbans spektrumları

Absorbans ölçümlerinden üretilen CIT ince filmlerin optiksel enerji bant aralığı A' nın B ile ve A' nın düz çizgi kısmının B eksenine ekstrapolasyonu ile $(\alpha h\nu)^2$ ' nin $h\nu$ ile ve

$(\alpha h\nu)^2$ 'nin düz çizgi kısmının $h\nu$ eksenine ekstrapolasyonun çizilmesiyle elde edilir (bkz. Şekil 4.31).



Şekil 4.31. Farklı depozisyon potansiyellerinde üretilmiş CIT ince filmlerin Tauc eğrileri a) -0,4 V, b) -0,5 V, c) -0,6 V, d) -0,7 V, e) -0,8 V ve f) -0,9 V

-0,9 V' değerinde depozit olmuş film hariç olmak üzere, depozisyon voltaj değerleri arttırıldıkça optiksel enerji bant aralığı değerleri 1,78 eV'tan 0,97 eV'a kadar azalır (bkz. Çizelge 4.4.). Bu çalışmada E_g değerleri literatürdekilerden (Boustani ve ark. 1997a, b, Gremenok ve ark. 1998, Roy ve ark. 2002a, b, 2003, Jagomägi ve ark. 2003, Ishizaki ve ark. 2004, Mise ve Nakada 2010, 2011, Murali ve ark. 2013a, b, Ntholeng ve ark. 2016, Frick ve ark. 2018, Muthusamy ve Pannerselvam 2019) çok yüksektir. Burada, enerji bant aralığındaki mesafenin sebebi farklı film stokiyometrilere, CIT ince filminin polikristal yapısı ve özellikle de bakır oksit fazının katkısı ile açıklanabilir. Bununla birlikte, -0,8 V ve -0,9 V değerlerinde depozite olmuş filmler, CIT filmleri için daha öncede rapor edilen (Ishizaki ve ark. 2004, Murali ve ark. 2012, Muthusamy ve Pannerselvam 2019) E_g değerleri ile iyi bir şekilde uyumlu olarak ~1 eV enerji bant aralığına sahiptir.

CIT üçlü materyallerinin optiksel bant aralığı değerleri; üretim metodu, kristal faz, kristalit boyutu, materyalin tekli veya çoklu kristal yapısı, atomik yüzdeler, Çizelge 4.5' te ayrıntılı literatür araştırmasında görüldüğü gibi pek çok parametreye bağlı olarak

değişir. Bu çalışmadaki E_g değerleri genellikle [Cu+In]/Te oranının artması ile azalır. - 0,5 V değerinde depozite edilmiş film yok sayılırsa daha küçük tane boyutuna sahip filmler için E_g değerleri azalma eğilimi gösterir (bkz. Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4). Elektriksel ölçümlerden önce gümüş kontaklar yapıldı. Alıcı yoğunluğu, mobilite, özdirenç ve iletkenlik gibi yarıiletken parametrelerini ölçmek için Hall Van der Pauw yöntemi kullanıldı.

Ölçülen veriler Çizelge 4.4'te listelendi. Üretilen tüm CIT ince filmler p-tipi iletkenliğe sahiptir. Depozisyon potansiyeli arttıkça CIT ince filmlerin alıcı yoğunluğu $27,9 \times 10^{17}$ ' den $2,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ' e azalır (bkz. Çizelge 4.4.). Çalışmada elde edilen alıcı yoğunluğunun değerleri yayınlanan literatür verileri (Roy ve ark. 2002, 2003, Murali ve ark. 2013, Frick ve ark. 2018) ile çok iyi eşleşmektedir.

Hazırlanan CIT ince filmlerin mobilitesi depozisyon potansiyeli arttıkça $20,4$ ' ten $60,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ değerine kadar artar (bkz. Çizelge 4.4). Depozisyon potansiyeli ile mobilitede ki değişim EDS analizlerinden elde edilen Cu/In oranına katkıda bulunabilir (bkz. Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.4.). Cu/In oranı mobilite ile ters orantılıdır. Literatür araştırmasına göre (Mise ve Nakada 2010, Murali ve ark. 2013 ve Frick ve ark. 2018), CIT materyallerinin mobiliteleri ile ilgili pek çok veri yok. Nakata ve Mise (2010) moleküler ışınli epitaksi sistemi tarafından üretilen CIT ince filmler için $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ değerinden daha düşük mobilite bildirmişlerdir.

Murali ve ark. (2013) farklı yüzey sıcaklıklarında fırça kaplama tekniği ile CIT malzemeleri ürettiler ve $20,0$ ve $30,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ arasında değişen mobilite değerlerinde CIT filmleri sundular.

Frick ve ark. (2018) dikey Bridgman tekniği ile üretilen tek kristal CuInTe_2 materyali için $870 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mobilite değeri raporladılar. Bu nedenle bu çalışmadaki mobilite değerleri literatürdeki (Mise ve Nakada 2010, Murali ve ark. 2013 ve Frick ve ark. 2018) değerlere uygun olduğu söylenebilir. Hazırlanan CIT materyallerinin özdirenci $0,011$ ve $0,036 \Omega\text{cm}$ arası değerdedir ve literatür ile uyumludur (Gremenok ve ark. 1998, Mise ve Nakada 2010 ve Murali ve ark. 2013). CIT ince filmlerin iletkenliği $91,3$ ve $27,8 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ arasında değişir (bkz. Çizelge 4.4).

Kalkoprit CIT materyallerin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri hakkında daha ileri literatür bilgisi Çizelge 4.5' de verilmiştir. Görüldüğü gibi CIT materyalleri farklı teknikler yardımıyla üretilmektedir (bkz. Çizelge 4.5.). Üretilen CIT materyallerinin bazıları polikristal iken tek kristallidir (bkz. Çizelge 4.5.). İncelenen literatür çalışmaları arasında sadece bir tanesinde CIT materyalinin n tipi yarıiletken karakter olduğunu ortaya koymuştur (bkz. Çizelge 4.5.).

5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Günümüz teknolojisinde yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olan güneş enerjisini kullanmamıza yardımcı olan ince filmlerin üretiminde kullanılan birçok yöntem vardır. Bhattacharya ve ark. (1986) fırça elektrodepozisyonu (BED), Frick ve ark. (2018) ve Jagömagi ve ark. (2003) dikey Bridgman tekniğini (VBT), Lokhande ve ark. (1987), Muthusamy ve ark. (2019), Adhikari ve ark. (2012), Lakhe ve ark. (2014), Murali ve ark. (2014) elektrodepozisyon (ED) yöntemini, Gremenok ve ark. (1998) darbeli lazer brikim tekniğini (PLD), Neyvasagam ve ark. (2008) yüksek frekanslı darbeli lazer (SLS) tekniğini, Ntholeng ve ark. (2006) koloidal yöntemi (CM), Attar - Lamraski ve ark. (2017) hidrotermal yöntemini (HTM), Boustani ve ark. (2017) hem termal vakum buharlaştırma yöntemini (TVE) hem de flash buharlaştırma (FE) yöntemini, Anathan ve ark. (2017)' da flash buharlaştırma (FE) yöntemini, Roy ve ark. (2002) hem hızlı termal işleme (RTP) yöntemini hem de vakum buharlaştırma (VE) tekniğini kullandılar. Bu çalışmada sıvı fazda üretim tekniklerinden elektrodepozisyon yöntemi kullanıldı. Bu yöntem ince film kaplamalarında yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Elektrodepozisyon yönteminin 2 elektrotlu, 3 elektrotlu ve 4 elektrotlu çeşitleri vardır. Çalışma elektrotunun karşıt elektrottan gelebilecek değişikliklerden bağımsız olarak ölçülebilmesi avantajı vardır (www.gamry.com, 2020). Bundan dolayı bu çalışmada CIT ince filmleri, üretim yöntemlerinden birisi olan 3 elektrotlu elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak ve -0,4 V ile -0,9 V arasında değişen kaplama voltajlarında üretildi. 6 farklı kaplama voltajında üretilen ince filmlerin yapısal, elektriksel, morfolojik ve optik özellikleri sırasıyla SEM-EDAX, Hall-Effect, UV-Vis ölçümleriyle incelendi.

Oda sıcaklığında 5 mM bakır kaynağı olarak kullanılan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasalının ilk olarak kullanılması, sonrasında 10 mM indiyum kaynağı olarak InCl_3 ve 20 mM Tellür kaynağı olarak Na_2TeO_3 kimyasallarının eklenmesiyle birkaç damla HCl asit ile iyi bir şekilde çözüldüğü gözlemlendi. Deneysel çalışmalar gösterdi ki; Tellür kaynağının ısısal işlem yapılmaksızın çözünmesinin zor olduğudur. Bu çalışma çözünmenin gerçekleştirilebilmesi için herhangi bir ısı kaynağı kullanılmamıştır. Özellikle indiyum kaynağının molarite değerinin sabit tutulduğu, bakır ve tellür kaynağı içerisinde artan molarite değerlerinde eklenerek yapılan çözülme işlemlerinin son derece zor olduğu ve

neredeysse tellür kaynağının çözülemediği gözlemlendi. CIT kaynakları ile yapılacak çalışmalarda araştırmacıların oda sıcaklığında çözünme işlemi için molarite değerlerini iyi ayarlaması bu çalışma sonucunda önerilebilir.

Farklı kaplama potansiyellerinde üretilen ince filmlerin sentezlenme yöntemi olan, kronoamperometri tekniğine ait akım-zaman grafiği incelendiğinde; hemen hemen bütün voltajlardaki başlangıç akım değerinin yaklaşık olarak -6,5 mA civarında olduğu ve hızlı büyümenin gerçekleştiği 20 s kadar süre sonrasında yaklaşık 2 mA civarında sabit kaldığı görülmektedir. Bu sabit kalma süresi 20 s - 120 s arasında görülmektedir.

Farklı kaplanma potansiyellerinde üretilmiş CIT ince filmlerinin, Tauc eşitliğiyle hesaplanan yasak enerji bant aralıkları, yani E_g değerleri, kaplama potansiyeline bağlı olarak 1,78 eV ile 0,97 eV arasında olduğu hesaplandı. Bu değerler literatür çalışmaları ile uyumludur ve solar spektruma bakıldığı zaman da elde edilen değerlerle iyi bir şekilde eşleşmektedir. Benzer çalışmalarda, Bhattarcarya ve ark. (1986) $CuInTe_2$ ince filminin yasak enerji bant aralığını 0,96 eV ile 1,01 eV değerleri arasında; Frick ve ark. (2018) $CuInTe_2$ ince filminin yasak enerji bant aralığını 0,90 eV değerinde; Muthusamy ve ark. (2019) $CuInTe_2$ ve Cu_5Te_3 filmlerinin enerji bant aralığını 0,98 eV değerinde; Gremenok ve ark. (1998) $CuInTe_2$ ince filminin yasak enerji bant aralığını 0,96 eV değerinde; Adhikari ve ark. (2012) Cu_2O ve $CuTe_2$ ince filmlerinin yasak enerji bant aralığını 1,27 eV ile 1,89 eV değerleri arasında; Ntholeng ve ark. (2016) $CuInTe_2$ ve Cu_5Te_3 ince filmlerinin yasak enerji bant aralığını 0,93 eV ile 1,22 eV değerleri arasında; Jagomägi ve ark. (2003) $CuInTe_2$ ince filminin yasak enerji bant aralığını 0,98 eV değerinde; Boustani ve ark. (1997) $CuInTe_2$ ince filminin yasak enerji bant aralığını 0,97 eV değerinde; Murali ve ark. (2013) $CuInTe_2$ filmlerinin enerji bant aralığını 0,98 eV ile 1,00 değerleri arasında; Roy ve ark. (2002) $CuInTe_2$ ince filmlerinin yasak enerji bant aralığını 0,95 eV ile 0,97 eV değerleri arasında; Roy ve ark. (2003) $CuInTe_2$ ince filmlerinin yasak enerji bant aralığını 0,86 eV ile 0,98 eV değerleri arasında; Mise ve ark. (2010) $CuInTe_2$, $CuIn_3Te_5$ ve $CuIn_5Te_8$ ince filmlerinin yasak enerji bant aralığını 0,93 eV ile 1,02 eV değerleri arasında; Roy ve ark. (2010) $CuInTe_2$, $CuIn_3Te_5$ ve $CuIn_5Te_8$ ince filmlerinin yasak enerji bant aralığını 0,93 eV ile 1,02 eV değerleri arasında ve Murali ve ark. (2010) $CuInTe_2$ ince filmlerinin yasak enerji bant aralığını 0,98 eV ile 1,02 eV değerleri arasında

olduklarını göstermişlerdir. Bu çalışma, CuInTe₂ ile yapılan CIT ince film araştırmaların alabileceği E_g değerlerinin neredeyse en düşük ve en yüksek değer aralığını vermesi açısından literatüre zenginlik katmaktadır. -0,4 V değerinden -0,8 V değerine doğru enerji bant aralığını azaldığı söylenebilir. -0,4 V, -0,5 V, -0,6 V, -0,8 V ve -0,9 V değerleri dikkate alındığında mobilitenin arttığı görölmektedir. (1 1 2), (2 0 4) ve (1 1 6) düzlemleri CuInTe₂ kalkoprit fazının karakteristik piklerinin baskın olduğu bulundu. Ayrıca Cu₂Te, Cu_{1,81}Te ve Cu₄O fazlarına ait bazı ek pikler de mevcuttur. Üretilen CIT filmlerin alıcı yoğunluğu depozisyon potansiyeli arttıka 27,9x10¹⁷'den 2,8x10¹⁷ cm⁻³'e azalır.

XRD ölçümleri incelendiğinde; -0,4 V kaplanma potansiyelinde üretilmiş ince filme ait XRD grafiğine göre 16,5° ile 49° arasında şiddetli pikler görölmektedir. Bu piklere denk gelen kristalit boyutları 15,54 nm ile 22,62 nm arasında değişirken, ortalama kristalit boyutunun 18,77 nm olduğu görölmektedir. -0,5 V kaplama potansiyelinde üretilmiş ince filmin XRD görüntüsünde de pikler, -0,4 V değerinde üretilen ince filmin görüntüsünde olduğu gibi aynı difraksiyon açıları arasında görölmektedir. Film kalınlıklarının 12,56 nm ile 35,75 nm arasında olduğu ve ayrıca ortalama film kalınlığının da 22,89 nm olduğu görölmüştür. -0,6 V voltajlık değerde üretilen ince filmdeki pikler de aynı aı aralığında gözlemlenmektedir. Film kalınlıkları 15,06 nm ile 23,83 nm arasında değiştiği görölmektedir. -0,7 V'ta üretilen ince filme ait sonuçlara bakıldığında da pik değerleri aynı aı aralığında görölmektedir. Kristalit boyutları da 4 nm ile 36 nm arasında değişerek, ortalama olarak kristal boyutunun 13 nm olduğu görölmektedir. -0,8 V'a ait kristal boyutları 4 -19 nm arasında değiştiği ve ortalama olarak da 12 nm bir kristal boyutu ölçölmüştür. Bu kristal boyutlarının ölçöldüğu piklere ait aı aralığı değerleri de diğer ince film örneklerinin değerleriyle aynı olduğu görölmektedir. Son olarak -0,9 V kaplama potansiyelinde üretilmiş ince filme ait XRD grafiğine de bakıldığında da gözlemlenen sert piklerin 16,5° ile 49° arasında olduğu görölmüştür. Bu aralıka ölçölen kristal boyutlarının da 9 nm ile 23 nm arasında olduğu görölürken, ortalama kristal boyutunun değerinin de 14 nm olarak ölçölmüştür.

XRD ölçümlerinden elde edilen diğer sonuçlar olarak; 16,5° difraksiyon açısında (004) düzlemi görölmüş ve hekzagonal yapıya sahip Cu₂Te fazı görölmüştür. Tetragonal yapıya sahip CuInTe₂ fazında ise 24,9° açıda (112) düzlemi, 41,1° açıda (204) düzlemi ve 49° açıda da (116) düzlemi gözlemlenmiştir. Tetragonal yapıya sahip bir diğer faz olarak

Cu_4O_3 saptanmış olup, $28,1^\circ$ açıda (112) tespit edilmiştir. $\text{Cu}_{1,81}\text{Te}$ fazı hekzagonal yapıda olup, $43,7^\circ$ 'lik açıda (220) düzlemi ve $45,4^\circ$ açıda da (029) düzlemi belirlenmiştir.

Farklı kaplama potansiyellerinde üretilen ince filmlerin SEM sonuçları CuInTe_2 filmlerin yüzey yapısının homojen olduğunu göstermektedir ve EDX sonuçları incelendiği zaman Cu/In birleşme oranı 0,59 değerinden 2,19 değerine kadar değiştiği görülmüştür. Depozisyon potansiyeli arttırıldıkça genelde bir artış gözlemlendi ($-0,7$ V değerinde depozite olmuş film hariç olmak üzere). $-0,6$ V, $-0,7$ V ve $-0,8$ V değerlerinde üretilen filmlerin stokiometrisi CuInTe_2 ' e yakındır. Bu tez kapsamında, farklı kaplama potansiyellerde üretilen CuInTe_2 filmlerinin SEM görüntülerinden buğdaya benzeyen yapılar, gözenekli yapılar ve filmin düz yüzeyine gömülü küresel parçacıklar görüldü.

CIT ince filmleri üzerine çalışma yapacak araştırmacılar için tellür kaynağının oda ısısında çözünmesi için fazla asit katkılanmasının film kaplanması zorlaştıracağından çözünmede molarite değerlerinin uygun değerlerde ayarlanması önemlidir. Yüksek kaplama sürelerinin büyümede çekirdeklenme yapısını bozabileceğini, alttaş üzerinden dökülmelerin olabileceğini söyleyebiliriz. Kaplama süresinin az tutulması durumunda ise alttaş üzerine birikimin yeteri kadar olmaması sorunu ortaya çıkacağını söyleyebiliriz. Homojen bir şekilde yüzeye tutunmuş, yüksek mobilitede ve düşük dirençli CIT ince filmi elde ettikten sonra ultrasonik banyo işlemi uygulayarak farklı bir çalışma ileride düşünülebilir.

Deneysel aşamada LiCl bileşiğinin çözeltiye eklenmediğinde bakır kaynağı olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin, tellür kaynağı olarak Na_2TeO_3 bileşiğinin ve indiyum kaynağı olarak InCl_3 bileşiğinin herhangi bir kimyasal bağ oluşturmadan, alttaş üzerinde filmin oluşmadığı gözlemlendi.

Alttaş üzerine tutunacak kimyasal bileşiklerin ısısal kontrolü ve ph değeri önemlidir. Sıcaklık değerleri arttırılarak kristal kusurları, boşlukları azaltılarak daha kristalit bir yapı oluşturarak düşük dirençte ve doğal olarak daha yüksek iletkenlik değerinde bir CIT filmi ileride yapılacak çalışmalarda düşünülebilir.

Elektriksel ölçümler incelendiğinde; CIT filmlerinin mobilitesi Cu/In oranı ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Farklı kaplama potansiyellerinde üretilmiş CIT

filmlerinin öz dirençlerinin 0,011 ve 0,036 Ωcm aralında olduğu görülmektedir. Hall-etkisi ölçümlerine göre farklı kaplanma potansiyellerinde üretilen CIT filmlerin 27,8 ile 91,3 $1/\Omega\text{cm}$ değerleri arasında değişen p-tipi iletkenlik yapısına sahip olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak sıvı fazda üretim yöntemlerinden biri olan elektrokimyasal kaplama yöntemiyle farklı kaplanma potansiyellerinde CIT yapısında filmler üretildi. Üretilen CuInTe_2 ince filmlerinin Cu/In oranı, filmlerin yüzey oluşumları, filmlerin iletkenlik tipleri, yapısal özellikleri, kaplama potansiyeline göre taşıyıcı sayıları, yasak enerji bant aralıkları, optik özellikleri incelendi. Sonuçlar gösteriyor ki üretilen, p-tipi bir malzeme ve ince film uygulamalarında iyi bir seçenek olan CIT ince filmleri termoelektrik cihazlarda, fotodetektörlerde ve ince film temelli güneş hücrelerinde umut verici malzemeler olabilir.

KAYNAKLAR

Adhikari, S., Chaure, N. 2012. Growth of Copper Indium Telluride (CuInTe₂) Thin Films Using Electrochemical Route for Photovoltaic Application. *Nepal Journal of Science Technology*. 12(2011): 318 - 323.

Anathan, M.R., Malar, P., Osipowicz, T., Kasiviswanathan, S. 2017. Studies on interface between In₂O₃ and CuInTe₂ thin films. *Applied Surface Science*, 418(2017): 388 - 392.

Anonim, 2020. Hall effect. https://en.wikipedia.org/wiki/Hall_effect_in_semiconductor -(Erişim tarihi: 16.06.2020)

Anonim, 2020. Two, Three and Four Electrode Experiments. <https://www.gamry.com/application-notes/instrumentation/two-three-four-electrode-experiments/>-(Erişim Tarihi: 31.08.2020)

Anonim, 2020. Van der Pauw method. https://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Pauw_method-(Erişim tarihi: 16.06.2020)

Attar Lamraski, A., Mousavi-Kamazani, M., Beshkar, F. 2017. Facile hydrothermal synthesis of CuInTe₂ quantum dots using reseda as a green capping agent for increasing the efficiency of dye sensitized solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(9): 6366 - 6372.

Bhattacharya, R.N., Rajeshwar, K. 1986. Electrodeposition Of CuInX(X = Se, Te) Thin Films. *Solar Cells*,16(1986): 237 – 243.

Boustani, M., El Assali, E., Bekkay, T., Ech-chamikh, E., Outzourhit, A., Khiara, A., Dreesen, L. 1997. Characterization of CuInTe₂ thin films prepared by flash evaporation. *Semiconductor Science and Technology*, 3(1): 1 - 5.

Boustani, M., El Assali, K., Bekkay, T., Khiara, A. 1997. Structural and optical properties of CuInTe₂ films prepared by thermal vacuum evaporation from a single source. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 45(4): 369 - 376.

Chen, C.J. 2011. Basic Concepts: Physics of Solar Energy, Editörler: Wiley Interscience, New Jersey, s. 177-180.

Chen, C.J. 2011. pn-Junctions: Physics of Solar Energy, Editörler: Wiley Interscience, New Jersey, s. 164-166.

Ferizović, D., Muñoz, M. 2011. Optical, electrical and structural properties of Cu₂Te thin films deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 519(2011): 6115 – 6119.

Fonash, S.J. 2010. Photovoltaic Energy Conversion: Solar Cell Device Physics, Editörler: Elsevier Interscience, New York, s. 22-23.

Frick, S., Huenges, E., Jorde, K., Jung, R., Kabus, F., Kaltschmitt, M., Kehl, K., Laing, D., Lewandowski, D., Ortmanns, W., Rau, U., Sanner, B., Sauer, D.U., Schneider, S., Schröder, G., Seibt, P., Skiba, M., Streicher, W., Weinrebe, G., Wiese, A. 2007. Energy system: Renewable Energy, Editörler: Kaltschmitt, M., Streicher, W., Wiese, A. Springer, New York, p. 32-34.

Frick, J.J., Topp, A., Klemenz, S., Krivenkov, M., Varykhalov, A., Ast, C.R., Bocarsly, A.B., Schoop, L.M. 2018. Single-Crystal Growth and Characterization of the Chalcopyrite Semiconductor CuInTe₂ for Photoelectrochemical Solar Fuel Production. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(17): 6833 - 6840.

Gremenok, V.F., Victorov, I.A., Bodnar, I.V., Hill, A.E., Pilkington, R.D., Tomlinson, R.D., Yakushev, M.V. 1998. Characterization of CuInTe₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Materials Letters*, 35(1-2): 130 - 134.

Gremenok, V.F., Martin, R.W., Bodnar, I.V., Yakushev, M.V., Schmitz, W., Bente, K., Martil, I., Martinez, F.L., Zaretskaya, E.P., Victorov, I.A., Ermakov, O.V., Faunce, C.A., Pilkington, R.D., Hill, A.E., Tomlinson, R.D. 2001. Characterization of polycrystalline Cu(In,Ga)Te₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 394(1-2): 23 - 28.

Guha, P., Roy, S., Chaudhuri, S., Pal, A.K. 2002. Synthesis and characterization of CuGaTe₂ films prepared by three source co-evaporation technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(13): 1504 - 1511.

He, W., Zhang, H., Zhang, Y., Liu, M., Zhang, X., Yang, F. 2015. Electrodeposition and Characterization of CuTe and Cu₂Te Thin Films. *Journal of Nanomaterials*, 2015(22): 1 - 5.

Ishizaki, T., Saito, N., Fuwa, A. 2004. Electrodeposition of CuInTe₂ film from an acidic solution. *Surface and Coatings Technology*, 182(2004): 156 - 160.

Jagomägi, A., Krustok, J., Raudoja, J., Grossberg, M., Danilson, M., Yakushev, M. 2003. Photoluminescence studies of heavily doped CuInTe₂ crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 337(1-4): 369 - 374.

Jheng, S.L., Chen, J.Y., Tuan, H.Y. 2018. Solution liquid solid growth of CuInTe₂ nanowires as lithium ion battery anodes. *Materials and Design*, 149(2018): 113 - 121.

Joshi, P.S., Sutrave, D.S., 2018. A Brief Study of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Analysis. *International Journal of ChemTech Research*, 11(9): 77-88.

Kazmerski, L.L. 1997. Photovoltaics: A review of cell and module technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1(1-2): 71 - 170.

Lakhe, M., Chaure, N.B. 2014. Characterization of electrochemically deposited CuInTe₂ thin films for solar cell applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 123(2014): 122 - 129.

- Lee, Y.S., Seo, J.H., Song, Y., Hong, K., Ryu, Y.H., Rha, S.K. 2009.** Characterization of Electroplated Cu Thin Films on Electron Beam Evaporated Cu Seed Layer. *Journal of The Korean Physical Society*, 54(3): s. 1141 – 1145.
- Li, C., Xu, H., Ma, X., Wu, L., Wang, W., Zhang, J., Li, W., Li, B., Feng, L. 2018.** CuTe Nanoparticles/Carbon Nanotubes as Back Contact for CdTe Solar Cells. *Journal of Electronic Materials*, 47(2): 1250 – 1258.
- Lokhande, C.D., Pawar, S.H. 1987.** Electrodeposition of CuInTe₂ films. *Journal Physics D: Applied Physics*, 22(1987): 550 - 554.
- Luo, G., Lv, B., Li, W., Feng, L., Zhang, J., Wu, L., Zeng, G. 2014.** Characterization of Cu_{1.4}Te Thin Films for CdTe Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*, 142(2014): 1-5.
- Mise, T., Nakada, T. 2010.** Low temperature growth and properties of Cu–In–Te based thin films for narrow bandgap solar cells. *Thin Solid Films*. 518(19): 5604 – 5609.
- Mise, T., Nakada, T. 2011.** Effect of tellurium deposition rate on the properties of Cu–In–Te based thin films and solar cells. *Journal of Crystal Growth*, 314(2011): 76 - 80.
- Murali, K.R., Vinothini, C., Srinivasan, K. 2012.** Characteristics of pulse plated copper indium telluride films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15(2): 194 - 198.
- Murali, K.R., Muthusamy, P., Pannerselvam, A. 2013.** Characteristics of brush plated copper indium telluride films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(9) 3412 - 3417.
- Muthusamy, P., Panneerselvam, A. 2019.** Optical Constants Of Brush Electrodeposited CuInTe₂ Films. *Chalcogenide Letters*, 16(5): 249 – 255.
- Neyvasagam, K., Soundararajan, N., Ajaysoni, Okram, G.S., Ganesan, V. 2008.** Low temperature electrical resistivity of cupric telluride (CuTe) thin films. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 245(1): 77-81.
- Nicholson, R.S., Shain, I. 1964.** Theory of stationary electrode polarography, single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems. *Analytical Chemistry*, 36: 706-723.
- Ntholeng, N., Mojela, B., Gqoba, S., Airo, M., Govindraj, M., Moloto, M.J., Wyk, J.V., Moloto, N. 2016.** Colloidal synthesis of pure CuInTe₂ crystallites based on the HSAB theory. *New Journal of Chemistry*, 40(12): 10259 - 10266.
- Prasher, D., Dhakad, K., Sharma, A., Thakur, V., Rajaram, P. 2014.** Electrochemical growth and studies of indium rich CuInTe₂ thin films. *International Journal of Materials Science and Applications*, 3(1): s. 1-5.

Rao, M.C. 2013. A Brief Survey on Basic Properties of Thin Films for Device Application. *World Scientific*, 22: 576-582.

Rastogi, A.C., Janardhana, N.R. 2014. Properties of CuSbS₂ thin films electrodeposited from ionic liquids as p-type absorber for photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films*, 565(2014): 285 – 292.

Roy, S., Guha, P., Chaudhuri, S., Pal, A.K. 2002. CuInTe₂ thin films synthesized by graphite box annealing of In/Cu/Te stacked elemental layers. *Vacuum*, 65(1): 27 - 37.

Roy, S., Guha, P., Chaudhuri, S., Pal, A.K. 2002. Synthesis of CuInTe₂ by rapid thermal annealing of In/Cu/Te stacked elemental layers. *Physica Status Solidi*, 189(1): 209 - 221.

Roy, S., Bhattacharjee, B., Kundu, S.N., Chaudhuri, S., Pal, A.K. 2003. Characterization of CuInTe₂ thin film synthesized by three source co-evaporation technique. *Materials Chemistry and Physics*, 77(2): 365-376.

Size, S.M. 1981. Physics and Properties of Semiconductors: Physics of Semiconductor Devices 2nd Edition, Editörler: Wiley Interscience, New York, 8-15.

Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. 1966. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi*, 15(2): 627 - 637.

Yan, Y., Jones, K.M., Wu, X., Al Jassim, M.M. 2005. Microstructure of CdTe thin films after mixed nitric and phosphoric acids etching and (HgTe, CuTe)-graphite pasting. *Thin Solid Films*, 472(2005): 291 – 296.

Yang, Y., Wang, T., Liu, C., Li, W., Zhang, J., Wu, L., Zeng, G., Wang, W., Yu, M. 2017. Single phase control of CuTe thin films for CdTe solar cells. *Vacuum*, 142(2017): 181 - 185.

Yi, K.S., Quinn, J.J. 2009. Bragg Reflection: Solid State Physics Principles and Modern Applications, Editörler: Yu, P.Y., Cardona, M., New York, p. 17-19.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gökkan KESER
Doğum Yeri ve Tarihi : Antakya – 01/07/1983
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : İskenderun Lisesi - 2001
Lisans : Uludağ Üniversitesi/Fen - Edebiyat Fakültesi/
Fizik Bölümü - 2008
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/
Atom ve Molekül Fiziği - 2013

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Tez Medikal Sağlık Turizm Anonim Şirketi 2013
İletişim (e-posta) : gokhankeser1983@hotmail.com
Yayınları* :

Keser, G., Peksoz, A. 2013. Asfaltın Çözgen Ortamlarında Moleküller Arası Spin -Spin Etkileşimleri. *Y. Lisans Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Bursa.

Keser, G., Peksoz, A. 2020. Electrochemically Growth and Characterization of CuInTe₂ Chalcopyrite Thin Films, (*Journal of Materials Science: Materials in Electronics (JMSE)*).