

**Cu_xBi_yTe_z NANOFİMLERİN ELEKTROKİMYASAL
POTANSİYEL ALTI KODEPOZİSYON METODU İLE
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE POTANSİYEL
GÜNEŞ PİLİ UYGULAMASININ ARAŞTIRILMASI**

**SYNTHESIS OF Cu_xBi_yTe_z NANOFILMS VIA
ELECTROCHEMICAL CODEPOSITION METHOD,
CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF
POTENTIAL SOLAR CELL APPLICATION**

MURAT BUĞRA KARAKUZU

DOÇ. DR. GÜLÇİN BOLAT TOPÇU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

Cu_xBi_yTe_z NANOFİMLERİN ELEKTROKİMYASAL POTANSİYEL ALTI KODEPOZİSYON METODU İLE SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE POTANSİYEL GÜNEŞ PİLİ UYGULAMASININ ARAŞTIRILMASI

Murat Buğra KARAKUZU

Yüksek lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Gülçin BOLAT TOPÇU

Mayıs 2023, 107 sayfa

Üçlü bakır temelli kalkojenitler Cu_xBi_yC_z (B = Sb, Bi; C = S, Se, Te) bant aralığı kontrolü ve opto/elektronik özellikler üzerinde etkili olan bileşim, yapı ve morfoloji açısından esneklik sunmaları bakımından modern elektronik, enerji depolama ve biyomedikal cihazlar için önemli bir malzeme sınıfıdır. Bu bileşiklerin bileşim ve boyut kontrollü sentezi ise aşılması gereken en önemli zorluklardan biridir. Bu nedenle bu bileşiklerin büyüme sürecinin atomik düzeyde kontrolünü sağlayan, maliyeti düşük, uygulaması kolay tekniklerin araştırılması önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında, bir üçlü bakır kalkojenit bileşiği olan Cu_xBi_yTe_z nanofilmin potansiyel altı depozisyon temelli (UPD) elektrokimyasal kodepozisyon tekniği (UPCD) ile sentezi literatürde ilk defa araştırılmıştır. Çalışmanın ilk basamağında 0,05 M KCl - 0,4 M HCl ortamında altın (Au) elektrotta Cu, Bi ve Te'nin herbiri için yığın ve UPD bölgesindeki elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV) yöntemiyle ortaya konulmuştur. Ardından, Cu_xBi_yTe_z bileşiğinin Au elektrot üzerine UPD kodepozisyonu için Cu, Bi ve Te kaynağını içeren tek çözeltide elementlerin eş zamanlı olarak biriktirilmesi (kodepozisyon) için en uygun derişim oranı ve UPD biriktirme potansiyeli belirlenmiştir. Tez çalışmasının sonraki aşamasında, UPCD metodu ile sentezlenmiş olan Cu_xBi_yTe_z bileşiğinin karakterizasyonu amacıyla çeşitli spektrokimyasal teknikler

kullanılmıştır. Bu amaçla, $Cu_xBi_yTe_z$ deneysel olarak bulunan optimum UPD potansiyelinde (0,075 V Ag/AgCl'ye karşı) Au elektrot ve ITO kaplı PET substratlar üzerinde biriktirilmiştir. Ayrıntılı karakterizasyon çalışmalarıyla bileşiğin yapısı, stokiyometrisi, morfolojisi, bant genişlikleri ve elektriksel özellikleri belirlenmiştir. X-ışınları kırınımı (XRD) sonuçları, elde edilen bileşiğin rhombohedral bir kristal yapı sergilediğini göstermiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi ile bileşiğin stokiyometrik bileşimi, Cu, Bi ve Te için 8:1:9 olarak belirlenmiştir. Raman Spektroskopisi kullanılarak $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğine ait elde edilen spektrumda 150 cm^{-1} ve 300 cm^{-1} dalga sayılarında iki adet titreşim modu kaydedilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Au substrat üzerine depozit edilen $Cu_xBi_yTe_z$ 'nin partikül boyutunun yaklaşık 10 nm civarında granüler kristalitlere sahip olduğunu ve elde edilen filmin homojen, nano boyutta ve iki boyutlu oluştuğunu kanıtlamıştır. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis) ile optik bant genişliği değeri 2,12 eV olarak hesaplanmıştır. Ayrıca indiyum kalay oksit (ITO) üzerine kaplanan $Cu_xBi_yTe_z$ için akım-voltaj (I-V) deneyi normal ışık altında gerçekleştirilerek elektriksel özellikleri belirlenmiştir.

Bu çalışma, ucuz bir yol sunan ve farklı opto/elektronik uygulamalarda kullanılmak üzere yarıiletken nanofilmlerin yapımına olanak sağlayan UPD tabanlı kodepozisyon yöntemiyle $Cu_xBi_yTe_z$ ince filmlerinin üretilmesi başarıyla ortaya koymuştur. Tezin en son aşamasında, sentezlenen n- tipi bir malzeme olan $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğinin p-tipi Cu-Te bileşiği ile p-n yapıda heteroeklemleri oluşturularak iki farklı güneş pili prototipi geliştirilmiş ve fotovoltajik özelliği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yarıiletken, Bakır Kalkojenit, Potansiyel altı depozisyon (UPD), Kodepozisyon, Güneş Pili.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ NANOFILMS VIA ELECTROCHEMICAL CODEPOSITION METHOD, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF POTENTIAL SOLAR CELL APPLICATION

Murat Buğra KARAKUZU

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gülçin BOLAT TOPÇU

May 2023, 107 pages

The ternary copper-based chalcogenides $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{C}_z$ ($B = \text{Sb, Bi}$; $C = \text{S, Se, Te}$) is an important class of materials for modern electronics, energy storage, and biomedical devices as they offer flexibility in composition, structure and morphology, which has an influence on band gap control and opto/electronic properties. Composition and size controlled synthesis of these compounds is one of the most important challenges. Therefore, development of low-cost, easy-to-apply techniques that provide control over the growth process of these compounds at the atomic level is so crucial.

In the scope of this thesis, synthesis of $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ nanofilm, a ternary copper chalcogenide compound, by using underpotential deposition (UPD) based electrochemical codeposition technique (UPCD) was investigated for the first time in the literature. First, the electrochemical behavior of Cu, Bi and Te on gold (Au) electrode in 0.05 M KCl – 0.4 M HCl electrolyte solution in the bulk and UPD regions were demonstrated by cyclic voltammetry (CV) method. Then, the optimum concentration ratio and UPD deposition

potentials were determined for simultaneous deposition (codeposition) of elements in a single solution containing Cu, Bi and Te sources via UPD to form $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ compound on Au electrode. Next, various spectrochemical techniques were utilized for the characterization of the $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ compound. For this purpose, $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ was deposited on Au and ITO coated PET substrates at the optimum UPD potential (vs. 0.075 V Ag/AgCl). The structure, stoichiometry, morphology, bandwidth and electrical properties of the compound were determined by detailed characterization studies. X-ray diffraction (XRD) results showed that the obtained compound exhibited a rhombohedral crystal structure. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis verified that the stoichiometric composition of the compound was 8:1:9 for Cu, Bi and Te, respectively. Vibration modes at wave numbers of 150 cm^{-1} and 300 cm^{-1} were recorded for the $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ compound using Raman Spectroscopy. Scanning electron microscopy (SEM) images proved that $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ deposited on Au substrate were as granular crystallites with a particle size of about 10 nm, and the obtained film was homogeneous, nano-sized and two-dimensional. Ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis) measurements revealed the optical bandgap of the nanofilm as 2.12 eV. Moreover, the current-voltage (I-V) characteristics of $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ coated on indium tin oxide (ITO) was tested under normal light to evaluate the electrical properties of the synthesized film.

This study successfully demonstrated the formation of $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ thin films by UPD-based codeposition method, which offers an inexpensive way and allows the production of semiconductor nanofilms for use in different opto/electronic applications. Finally, the development of a solar cell prototype was demonstrated by forming heterojunctions two different solar cell prototypes were developed by forming p-n heterojunctions between the synthesized n-type material $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ with p-type Cu-Te compound, and their relevant photovoltaic properties were investigated.

Keywords: Semiconductor, Copper Chalcogenide, Sub-Potential Deposition (UPD), Codeposition, Solar Cell.

TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübesiyle yolumu aydınlatan, tüm akademik çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, danışmanım ve değerli hocam Doç. Dr. Gülçin BOLAT TOPÇU'ya,

Yüksek lisans çalışmalarında yanımda yer alan değerli hocam Prof. Dr. Serdar ABACI'ya,

Tez çalışmalarım sırasında büyük emeği ve değerli katkıları için Dr. Yeşim Tuğçe YAMAN ABACI, Dr. Öznur AKBAL VURAL ve Dr. Zehra YAZAR AYDIN'a,

FBA-2018-17052 numaralı proje kapsamında katkılarından dolayı Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi (BAP)'ne,

FIRAT COLOR sahipleri, Sayın Aykut FIRAT ve Sayın Artuk FIRAT'a,

Meridyen İnşaat sahipleri Sayın Kaan KURTAGİÇ'e, Sayın Kemal KURTAGİÇ'e ve Sayın Adem KURTAGİÇ'e,

Hep yanımda olan aileme teşekkürlerimi borç bilirim.

Murat Buğra Karakuzu

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Yarıiletkenler	6
2.1.1. Has Yarıiletkenlik.....	9
2.1.2. Katkılı Yarıiletkenlik	10
2.2. p-n Ekleme ve Yarıiletken Cihazlar	11
2.3. Fotovoltaik Etki	12
2.3.1. Fotovoltaik Panel-Güneş Hücresi.....	13
2.3.2. Fotovoltaik Teknolojiye Genel Bakış.....	15
2.3.3. Fotovoltaik Teknolojisine Yönelik Yarıiletken İnce Film Sentez Yöntemleri	16
2.4. Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerin Sentezinde Elektrokimyasal Yaklaşım	21
2.5. Çoklu Bakır-kalkojenit İnce Filmlerin Önemi ve CuBiTe Bileşiğinin Sentezi Üzerine Literatür Özeti	30
2.6. Bakır, Bizmut ve Tellürün Elektrokimyasal Davranışı	35
2.7. Elektrokimyasal Yöntemlerin Teorileri	42
2.7.1. Potansiyel Kontrollü Elektroliz	42
2.7.2. Dönüşümlü voltametri	43

2.8.	Karakterizasyon Metotları	44
2.8.1.	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	44
2.8.2.	X- Işını Kırınımı	46
2.8.3.	Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi	50
2.8.4.	Raman Spektroskopisi	51
2.8.5.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	53
2.8.6.	Elektriksel Karakterizasyon (I-V)	54
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	57
3.1.	Kullanılan reaktif ve çözeltiler	57
3.2.	Kullanılan Cihazlar	57
3.3.	Elektrokimyasal Prosedür	59
3.4.	Güneş Hücresi Düzeneginin Hazırlanması	61
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	64
4.1.	Polikristalin Au elektrot yüzeyinde Bakır (Cu), Bizmut (Bi) ve Tellür (Te) elementlerinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve UPD gerilimlerinin belirlenmesi.....	65
4.2.	$Cu_xBi_yTe_z$ Nanofilmin UPCD ile Sentezi ve Karakterizasyonu	69
4.2.1.	$Cu_xBi_yTe_z$ sisteminin elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve sentezi	69
4.2.2.	$Cu_xBi_yTe_z$ ince filmin XPS karakterizasyonu.....	73
4.2.3.	$Cu_xBi_yTe_z$ ince filmin XRD karakterizasyonu	76
4.2.4.	Optik Absorpsiyon ve Bant Genişliği.....	77
4.2.5.	Raman Spektroskopisi	80
4.2.6.	$Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmin mikroyapısı	81
4.2.7.	$Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi	82
4.3.	Güneş pili uygulamasının araştırılması.....	84
5.	YORUM.....	89
6.	KAYNAKLAR	94
EKLER.....		106
EK 1 – Tezden Türetilmiş Yayınlar.....		106

EK 2 – Tezden Türetilmiş Bildiriler	106
ÖZGEÇMİŞ	107

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İletken, yarı iletken ve yalıtkan malzemelerin enerji-bant genişlikleri ilişkisi.	8
Şekil 2.2. (a) n-tipi ve (b) p-tipi bant yapısı [19].	11
Şekil 2.3. (a) p-n eklemi ve (b) Akım-Gerilim Davranışı [19].	12
Şekil 2.4. Güneş Hücresi Genel Yapısı [26].	15
Şekil 2.5. Dönüşümlü voltamogramda bir metale (M) ait a) OPD ve UPD bölgelerinin şematik gösterimi ve b) UPD ve sıyırma piklerinin şematik gösterimi [68].	22
Şekil 2.6. A) Au elektrot üzerine 0,1 V'de UPCD ile depozit edilen CuTe filme ait ve B) Cu, Te elementlerinin elektrokimyasal davranışı ile sentezlenen CuTe bileşiğinin 0,1 V'de 2 dk elektroliz sonrası 0,1 M H ₂ SO ₄ destek elektrolitinde alınan dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı 100 mV/s) [8].	28
Şekil 2.7. A) ITO-PET substrat üzerinde 0,1 V'de 40 dk süreyle elektrodepozisyonu yapılan CuTe nanofilmin SEM görüntüsü. B) ITO-PET substrat üzerinde farklı depozisyon süreleri için CuTe nanofilmlerinin Tauc eğrisi. C) CuTe/ITO cam için I-V eğrisi [8].	29
Şekil 2.8. Bakırın UPD bölgesinde a) Au(111) ve b) Au(110) (kalın çizgi) ve Au(100) (noktalı çizgi) elektrotlar ile alınan dönüşümlü voltammogramları (Tarama hızı: 5 mV/s). [102].	36
Şekil 2.9. Bakırın Au elektrot ve 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltammogramı [103].	36
Şekil 2.10. 0,5 M NaClO ₄ , 10 ⁻² M HClO ₄ , 10 ⁻³ M Cu ²⁺ çözeltisine daldırılan a) Pd(1,0,0), b) Pd(1,1,1) ve c) polikristal Pd elektrotlarda alınan dönüşümlü voltammogramlar. Tarama hızı: 100 mV/s [104].	37
Şekil 2.11. Au(111) elektrot üzerinde 0,1 M HNO ₃ -2,5 mM Bi(NO ₃) ₃ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 100 mV/s [106].	38
Şekil 2.12. 0,1 M HClO ₄ içerisinde 0,01 mM Bi(NO ₃) ₃ çözeltisinde polikristal Au çalışma elektrodu ile (doymuş kalomel referans elektroda karşı) 10 mV/s tarama hızında aldıkları dönüşümlü voltamogram [107].	39
Şekil 2.13. 0,25 mM TeO ₂ içeren 0,10 M HClO ₄ çözeltisinde Au(111) elektrot ile (Ag/AgCl'ye karşı) kaydedilen dönüşümlü voltammogram. Tarama hızı: 100 mV/s [109].	40

Şekil 2.14. Au(111)'ya ait 20 mM H ₂ SO ₄ (pH=2,1) destek elektroliti ve 0,25 mM HTeO ₂ ⁺ sisteminde alınan voltamogram (pH=2,1). Tarama hızı=5 mV/s [110].	41
Şekil 2.15. Dönüşümlü Voltamogram Gösterimi [115].	43
Şekil 2.16. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi [121].	46
Şekil 2.17. a) Birim Hücre ve b) Kristal Sistemleri ve Bravais Kafesi [14].	48
Şekil 2.18. a) Bragg Yasası Gösterimi [19] ve b) XRD Difraktometresi.	49
Şekil 2.19. a) Raman Saçılması ve b) Stokes, Anti Stokes Hatları ve Frekans İlişkisi. .	51
Şekil 2.20. Taramalı Elektron Mikroskobu Şematik Diyagramı [135].	54
Şekil 2.21. A) Bir diyodun I-V karakteristiği ve diyot sembolü [136]. B) Bir P noktasındaki diyot direnci. C) Diyot davranışı ile ohmik kontak davranışının karşılaştırılması.	55
Şekil 3.1. Üçlü Elektrot Sistemi Şematik Gösterimi [138].	57
Şekil 3.2. Kullanılan elektrotlar a) Au disk, b) Au levha, c) ITO ve d) referans elektrot.	59
Şekil 3.3. Au elektrot ile 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen 50 döngü dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 100 mV/s).	60
Şekil 3.4. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerin şematik gösterimi.	63
Şekil 4.1. 2 mM CuSO ₄ 'ün 0,4 M HCl -0,05 M KCl destek elektrolitinde Au elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 100 mV/s).	66
Şekil 4.2. 1 mM Bi(NO ₃) ₃ içeren 0,4 M HCl -0,05 M KCl destek elektrolitinde Au elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 100 mV/s).	67
Şekil 4.3. 1 mM TeO ₂ içeren 0,4 M HCl - 0,05 M KCl destek elektrolitinde Au elektrot ile kaydedilen dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı 100 mV/s).	68
Şekil 4.4. 1 mM Cu,1 mM Bi, 0,5 mM Te içeren destek elektrolitinde (0,4 M HCl -0,05 M KCl) (Ag/AgCl'ye karşı) a) 0,1 V, b) 0,075 V ve c) 0,05 V'da 5'er dk elektrolizi sonrası 0,05 M KCl-HCl çözeltisinde (tanık çözeltide) - 0,6 V ile 0,8 V aralığında alınan CV'ler (Tarama hızı:100 mV/s).	71
Şekil 4.5. a) 1 mM Cu,1 mM Bi, 0,5 mM Te içeren destek elektrolitinde (0,4 M HCl - 0,05 M KCl) (Ag/AgCl'ye karşı) 0,075 V 'da 5 dk elektrolizi sonrası Cu _x Bi _y Te _z için 0,05 M KCl-HCl ortamında -0,6 V ile 0,8 V aralığında alınan CV. (Tarama hızı: 100 mV/s) ve b) Elektroliz sonrası Cu _x Bi _y Te _z için boş çözelti davranışı (yeşil çizgi) ile her bir elementin elektrokimyasal davranışının (Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te gösterilen); Cu (lacivert çizgi), Bi (kırmızı çizgi) ve Te (pembe çizgi) üst üste çakıştırılmış voltamogramları.	72

Şekil 4.6. UPD potansiyelinde depozit edilen $Cu_xBi_yTe_z$ ince filmin geniş aralıktaki XPS spektrumu.....	73
Şekil 4.7. $Cu_xBi_yTe_z$ ince filmin XPS çekirdek seviyesi spektrumları a) Cu 2p, b) Bi 4f ve c) Te 3d.....	76
Şekil 4.8. $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmin XRD spektrumu.	77
Şekil 4.9. ITO-PET üzerinde depozit edilen $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmin absorpsiyon spektrumu.....	79
Şekil 4.10. ITO-PET substrat üzerinde 15 dk depozisyon sonrası $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ eğrisi.	79
Şekil 4.11. ITO-PET substrat üzerinde depozisyon sonrası $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmin Raman spektrumu.....	81
Şekil 4.12. Au levha üzerinde 0,075 V'de 15 dk süreyle elektrodepozisyonu yapılan $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmlerin farklı büyütmelelere ait SEM görüntüleri: a) 10 kx, b) 20 kx, c) 60 kx ve d) 75 kx.	82
Şekil 4.13. $Cu_xBi_yTe_z$ ince filmlerin oda sıcaklığında kaydedilen I-V eğrisi.	83
Şekil 4.14. A) Birim hücrelerin iletken boya ile birleştirilerek ısı iletken mavi silikon üzerine yerleştirilmiş hali. B) Fotovoltaik hücre prototipi ve bileşenleri (Sarı oklar p-tipi (CuTe) ve n-tipi ($Cu_xBi_yTe_z$) özellik gösteren yarıiletken filmler ile kaplanmış ITO'ları göstermektedir). C) Elde edilen devrede ölçümler esnasında doğru akım elde edildiğini gösteren fotoğraf.	86
Şekil 4.15. CuTe ve $Cu_xBi_yTe_z$ ile oluşturulmuş 2 nolu prototip.	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Önde gelen fotovoltaik malzemelerinin verimliliği, malzeme bolluğu ve çevresel kaygıları [31].	16
---	----

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Amper
Au	Altın
E	Gerilim
Hz	Hertz
M	Molarite
Pt	Platin
μ A	mikroamper
V	Volt

Kısaltmalar

Ag /AgCl	Gümüş / Gümüş Klörür
ALE	Atomik Tabaka Epitaksi
CBD	Kimyasal Banyo Depozisyon
CVD	Kimyasal Buhar Depozisyon
CV	Dönüşümlü Voltometri
DC	Doğru Akım
ECAL	Elektrokimyasal Atomik Tabaka Epitaksi
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LPE	Sıvı Faz Epitaksi
MBE	Moleküler Işın Epitaksi
MOCVD	Metal Organik Kimyasal Buhar Depozisyonu
OPD	Aşırı Potansiyel Depozisyonu
PET	Polietilen Tereftalat

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TCO	Saydam İletken Cam
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
UPD	Potansiyel Altı Depozisyon
VPE	Buhar Faz Epitaksi
XRD	X-ışını Kırınımı
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların tükenmesi nedeniyle dünyanın artan enerji talebini karşılamak ve fosil yakıtlar ile enerji üretirken oluşan CO₂ seviyelerindeki sürekli yükselmenin neden olduğu kirlilikten çevremizi korumak için sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji teknolojileri (güneş, rüzgâr ve jeotermal) önemli bir potansiyele sahiptir [1]. Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren fotovoltaik cihazlar, temiz, tükenmez enerjiyi doğrudan insan yaşamı için kullanmak ve onu daha uygun bir enerji formuna dönüştürmek için güvenlikleri, taşınabilirlikleri ve bu alandaki hızlı gelişmeler nedeniyle araştırmacılardan büyük ilgi görmüştür [2]. Bu sistemleri daha ucuz ve daha verimli hale getirmek için, yeni malzemelerin keşfi ve sentez yöntemleri üzerine çalışmalar önem kazanmıştır.

Kalkojenitler, periyodik tablonun grup on altı elementlerinden (Kükürt, Selenyum ve Tellür gibi) bir veya daha fazla kalkojen element içeren iyi bilinen bir inorganik malzeme grubudur. Son yıllarda cihaz uygulamaları için bakır (Cu) temelli kalkojenitler alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir [3]. Bu yarıiletken nanokristallerin bant aralığı boyut kontrollü olarak ayarlanabilmektedir. Bu sayede güneş pili cihazları için soğurucu katman, kuantum nokta ışık yayan diyotlar ve esnek süper kapasitörler için elektrot malzemeleri gibi çok çeşitli uygulamalar için istenen optoelektronik özellikleri elde edecek şekilde uyarlanabilir [4]. Çeşitli enerji dönüştürme ve enerji depolama cihazları için nanoyapılı Cu-kalkojenitler, kadmiyum ve kurşun temelli muadillerine kıyasla daha az toksiktir. Ayrıca, birçoğu toprakta bol miktarda bulunan elementlerden oluştuğu için, Cu temelli bileşikler sürdürülebilirlik açısından en çekici olanlardır.

Bunlar arasında, üçlü Cu-Sb- ve Cu-Bi- kalkojenitler ailesi, fotovoltaik (PV) soğurucu malzemelerin üretimi için zengin bir potansiyel sunar. Bu nedenle, son yıllarda bu bileşiklerin kontrollü sentezi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Ancak en önemli zorluklardan biri, bu nanokristallerin istenen bileşimini ve kristal fazını elde etmektir. Bu malzemelerin sentezinde, maliyeti düşük, uygulaması kolay, atomik seviyede kontrol sağlayan ve seçimli bir şekilde istenilen bileşiklerin biriktirilmesine izin veren tekniklerin araştırılması önem arz etmektedir.

Yarıiletken nanokristaller, boyuta bağı optik ve elektronik özellikler sergileyen küçük kristal parçacıklardır. Yarıiletken-metal bileşiklerinde yarıiletkeni oluşturan nanokristaller yeterince küçük boyutta olduğunda elektronik hallerin yoğunluğundaki değişmelerin sonucu olarak kuantum hapsedme etkisi ortaya çıkar ve elektronik uyarılmalar yüksek enerjilere kayar. Bu nedenle, boyuta bağı olarak değişen bant genişliği ve enerji seviyelerine sahiptirler. Optoelektronik cihazlarda bu daha geniş bant aralığı, yarıiletkenlerin nano ölçekte optik ve elektronik özelliklerini büyük ölçüde değiştirir. Yığınlardan önemli ölçüde farklılık gösteren birçok yeni özelliğe sahip yarıiletken nanokristallerin özellikleri, hem boyuta hem de kristal yapısına bağıdır. Nano boyutlu kalkojenitlerin kuantum hapsedme etkisi, bulk (yığın) muadillerine kıyasla önemli ölçüde üstün elektronik, optik, fiziksel ve kimyasal özellikler gösterilmesine neden olur. Bu nedenle, sentez üzerinde hassas kontrol sağlayan yöntemlerin geliştirilmesinin, ilerleme üzerinde önemli bir etkisi olması beklenmektedir. Malzeme bilimi alandaki son çalışmalar, büyüme sürecinin atomik düzeyde kontrolünü sağlamaya odaklanmış, bu da istenen malzemenin iyi düzenlenmiş birikintilerinin oluşmasına yol açmıştır.

Yarıiletken ince film sentezi için termal buharlaşma, kimyasal buhar biriktirme kimyasal buhar depozisyonu (CVD), püskürtme, atomik tabaka epitaksi tekniği (ALE), sıvı faz epitaksi (LPE), buhar faz epitaksi (VPE), moleküler ışın epitaksi (MBE), metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu biriktirme yöntemlerinin çoğu yüksek vakum ve sıcaklık koşullarında bileşik oluşumunu sağlayan maliyetli ekipman kullanımına dayanmaktadır. Ayrıca bu yöntemler ile yüksek kaliteli iki boyutlu bileşik yapıların kontrol edilebilir bir şekilde büyük ölçekli üretimi halen üstesinden gelinmesi gereken bir konudur. Bununla beraber, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, ince filmlerin elektrokimyasal sentezi, düşük maliyetleri ve ortam sıcaklığında çalışabilme yetenekleri nedeniyle vakum tabanlı yöntemlere bir alternatiftir. Bu teknik, biriktirme parametreleri ve çözelti bileşimi değiştirilerek film kalınlığı ve stokiyo metrinin kolayca ayarlayabilmesi nedeniyle çekici görünmektedir. Klasik elektrokimyasal depozisyon yöntemlerinde uygulanan aşırı potansiyel depozisyon (OPD) nedeniyle elektrot yüzeyinde büyütülen filmler genellikle düzensiz ve polikristal yapıda olabilmektedir. Elektrokimyada, yüzey sınırlı biriktirmeler genellikle potansiyel altı depozisyon (UPD) olarak adlandırılır. UPD, bir bileşiğin Nernst potansiyelinden biraz

daha fazla yüksek olan bir gerilim değerini ifade eder. Bu UPD tabanlı birlikte biriktirme stratejisinin kullanılması, atomik seviyede kontrol ile tek kristal formda, iyi sıralanmış ve homojen ince filmlerin sentezini sağlar.

Yarıiletkenlerin gelecekteki elektronik cihazlar için potansiyelini keşfetmeye yönelik araştırmalar son yıllarda oldukça artmıştır. Özellikle, oda sıcaklığı ve açık hava basıncı koşullarında hazırlanan yarıiletken ince filmlerin sentezi ve yüzey özelliklerini kontrol etmek için yeni yöntemlerin geliştirilmesi büyük bir ilgi alanıdır. İnce yarıiletken filmlerin elektrokimyasal biriktirilmesi için UPD temeline dayalı farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Geleneksel atomik tabaka epitaksinin elektrokimyasal bir analogu olan elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi (ECALE) yönteminde, bileşik yarıiletken ince filmlerin elektrosentezi tabaka tabaka olarak gerçekleştirilir. Her bir element için kendi çözeltisinde ve UPD potansiyelinde ardışık olarak potansiyel değişimi yapılır ve her bir ECALE döngüsü sonucu elektrot yüzeyi bileşiğin tek tabakası ile kaplanmaktadır. ECALE, literatürde iyi düzenlenmiş farklı yarı iletken filmleri üretmek için kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu yöntemin zaman alıcı olması, her biriktirmenin ardından substratın yıkanması gerekliliği ve bu sırada yüzeyde adsorplanabilecek maddelerden dolayı bir miktar safsızlık oluşumu gibi durumlar meydana gelebilmektedir [5]. UPD prosesini kullanarak çekirdekleşme ve büyüme koşullarının kolay kontrolü için avantajlı bir yol sunan bir diğer yaklaşım ise, UPD temelli elektrokimyasal kodepozisyon (UPCD) tekniğidir. Burada, ince filmlerin hedef bileşiği oluşturan elementlerin (öncülerin) indirgenebilen türlerini içeren tek bir çözeltiden aynı anda ve her bir elementin UPD potansiyeliyle belirlenen sabit bir potansiyelde elektrokimyasal biriktirilmelerine dayanır [6] [7]. ECALE metodunun aksine UPCD ile yarı iletkene ait bileşenler aynı çözeltiden sabit bir gerilimde tek bir adımda biriktirilir. Çok daha hızlı ve pratik olan bu teknikte çözelti bileşimi ve biriktirme potansiyeli kontrol edildiğinde tek kristal formda, homojen, atomik seviye kontrolünün iyi yapılabildiği üstün özelliklere sahip ince filmler başarıyla sentezlenmiştir [8–11].

Literatürde UPD temelli depoziyon teknikleri kullanılarak ikili ve/veya üçlü elementlerden oluşan nanofilmlerin sentezi üzerine rapor edilen çalışma sayısı kısıtlıdır. Literatürde, üçlü bakır temelli kalkojenitlerden Cu-Bi-Te bileşiklerinin farklı yöntemler

kullanılarak sentez ve karakterizasyonu ile ilgili son zamanlarda sınırlı sayıda çalışma rapor edilmiştir [3]. Ayrıca, fotovoltaik cihaz uygulamalarına yönelik bant aralığı ölçümü veya elektriksel özelliklerinin incelendiği bir çalışma bulunmamaktadır. İki boyutlu ince filmlerin üretimi malzemenin fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle diğer tekniklere nazaran 2-D oluşumun gerçekleştirilebildiği UPD temelli $Cu_xBi_yTe_z$ filmlerin sentezi oldukça önem taşımaktadır. Yapılan literatür araştırması neticesinde $Cu_xBi_yTe_z$ 'nin UPD temelli elektrokimyasal kodepozisyon yöntemiyle büyütüldüğü herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu tez kapsamında $Cu_xBi_yTe_z$ ince filmlerin oda sıcaklığında sentezi için UPD temelli biriktirmeye dayalı elektrokimyasal (kodepozisyon) tekniği ilk defa kullanılmıştır. Bileşikleri oluşturacak tüm elementlerin birlikte biriktirme için uygun UPD potansiyelleri, dönüşümlü voltametri ölçümleri ile araştırılmıştır. Bu amaçla UPD ve yığın piklerinin belirlenmesi için öncelikle 0,05 M KCl - 0,4 M HCl ortamında Au elektrotta Cu, Bi ve Te'nin elektrokimyasal davranışları belirlenmiştir. Ardından, Cu, Bi ve Te'ye ait UPD potansiyellerine bağlı eş zamanlı biriktirme için uygun kodepozisyon potansiyeli ve Cu, Bi ve Te açısından en uygun çözelti bileşimi belirlenmiştir. Sentezlenen üçlü $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğinin güneş pili uygulamalarına yönelik kimyasal, morfolojik, elektriksel ve optik özellikleri, XPS, XRD, UV-Vis spektroskopisi, Raman spektroskopisi, SEM, I-V ölçümü gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. Tez çalışmasının son kısmında, n-tipi $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğinin p- tipi Cu-Te ile heteroeklemleri oluşturularak fotovoltaik hücre prototipi geliştirilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla, $Cu_xBi_yTe_z$ ve Cu-Te bileşikleri ITO-PET (Indium Tin Oxide) (Polyethylene Terephthalate) substratlar üzerine UPCD olarak biriktirilmiştir. CuTe bileşiminin UPD temelli elektrokimyasal kodepozisyon yöntemi kullanılarak sabit potansiyelde Cu ve Te'yi içeren tek bir çözümden sentezi yakın zamanda araştırma grubumuz tarafından rapor edilmiştir [8]. Elde edilen CuTe filmlerinin p-tipi yarıiletken karakter gösterdiği bu nedenle hem optik hem elektriksel özellikleri bakımından fotovoltaik cihaz uygulamaları için uygun bir malzeme olabileceği bildirilmiştir. Önerilen Cu-Te ve $Cu_xBi_yTe_z$ heteroeklem yapılar birkaç defa tekrarlanarak iki farklı fotovoltaik hücre prototipi oluşturulmuştur. Oluşturulan bu fotovoltaik hücreler yapısal olarak eklemeler ve çeşitli montajlar yapılarak ve çıkış alınarak bir panel haline getirilmiştir. Üretilen bu cihaz, ışık altında test edilerek fotovoltaik özellikleri gösterilmiştir. Genel olarak, UPD tabanlı yarı

iletken sentezi, gelecekte kullanılan elektronik uygulamalarında umut verici bir yaklaşım oluşturmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

Nanoteknoloji bilimi, nano ölçekte elektronik, fotonik, mekanik ve kimyasal özelliklerin ve nano ölçekte gözlemlenen olayların tasarım ve üretimine giderek daha fazla odaklanmaktadır. Yarıiletken özelliğe sahip malzemeler, diyot ve transistör, termistör dedektör, sensör, fotovoltaik cihaz, elektrokromik malzemeler vb. gibi elektronik devre elemanı olarak kullanım alanı bulmuşlardır. Yeni depolama cihazları veya elektronik cihaz üretimi için nanoölçekli yapı oluşturma tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bileşik yarıiletkenlerin ultra ince filmleri, güçlü kuantum hapsedme etkileri nedeniyle yığın halde elde edilemeyen farklı elektronik, manyetik, optik, kimyasal ve mekanik özellikler sergiler [12]. Kuantum hapsolme etkisi, iç enerjinin bir fonksiyonu olarak kristalin enerji seviyelerindeki yoğunluğun sistematik değişiminden kaynaklanır. Nanometre ölçeğinde mükemmel kontrolün sağlandığı büyüme sürecinin sonucunda yüksek kalitede bileşik yarıiletken ince filmleri elde edilebilir. Nano-yapıların sergiledikleri üstün elektronik, optik ve manyetik özelliklere sahip materyal üretim yeteneği, yeni teknolojik uygulamalar için daha küçük, hızlı ve daha etkili süreç ve ürün eldesi için son derece önemlidir. İnce filmlere dayalı gelişmiş malzemelerin (güneş pili, termoelektrik, faz değişim malzemeleri, fotodedektörler) özellikleri ve uygulamaları, büyük ölçüde ince filmin stokiyometrisi ve mikroyapısına bağlıdır. Bu nedenle film stokiyometrisi, kristal yapı ve kalınlık üzerinde mükemmel kontrol sağlayan yöntemlerin uygulanması ve geliştirilmesi önemlidir. Ayrıca, gelişmiş nanoyapıların biriktirilmesi için nispeten yüksek bir maliyet gerektiğinden büyük ölçekli endüstriyel üretimle ilgili bazı zorluklar mevcuttur. Literatürde ve endüstride bu engellerin aşılmasına yönelik çabaların büyük kısmı ince film teknolojisine dayalı ileri teknolojik uygulamaların daha rekabetçi hale gelmesi amacıyla yürütülmektedir.

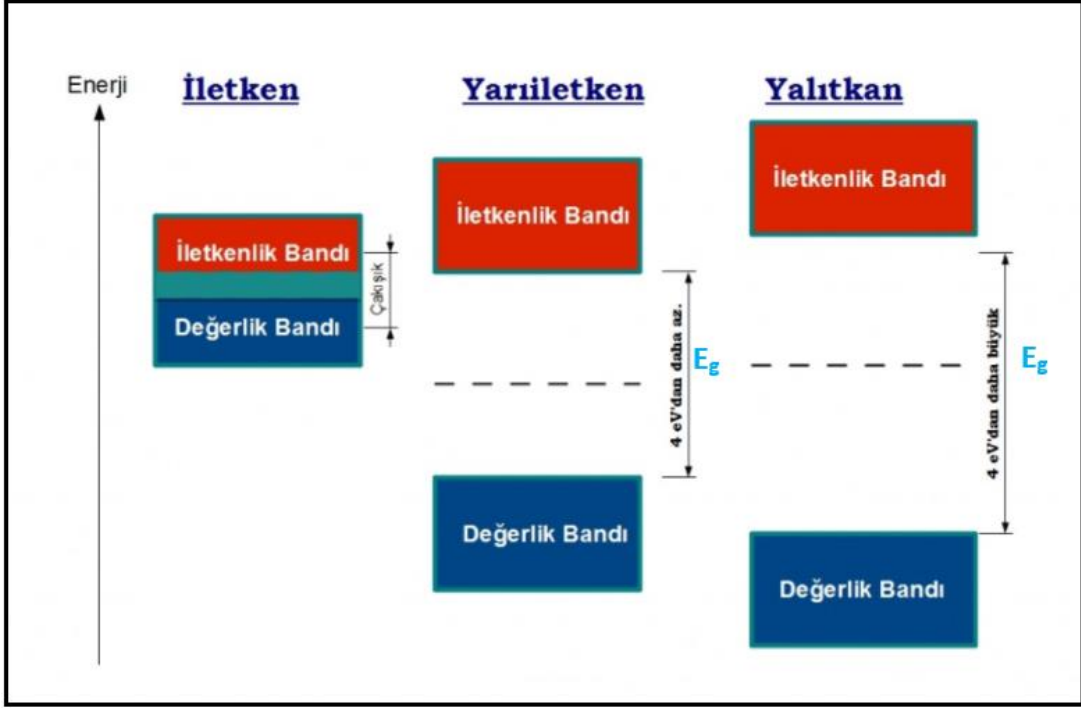
2.1. Yarıiletkenler

Yarıiletkenlik için her ne kadar iletkenlik özellikleri yalıtkanlar ve iletkenler arasında olan malzemelerdir tanımı yapılsa da bu tanım çoğu zaman eksik kalmaktadır. Yarıiletkenlik katı malzemelerde görülen bir özelliktir. Katı malzemelerde bir

malzemenin elektriksel özellikleri bant teorisi ile açıklanmaktadır. Bant teorisi sayesinde bir malzemenin iletkenlik, yalıtkanlık ve yarıiletkenlik özellikleri oldukça net bir şekilde yorumlanabilir [13]. Sıvı ortamlarda atom veya moleküller birbirlerinden biraz daha ayırık durumda olmalarına rağmen katı malzemelerde atomlar ve moleküller arasında bir geometrik düzen bulunmaktadır. Bu düzen sayesinde kristal yapı oluşur. Elektronlar atom çekirdeğinin etrafında dolaşan atomaltı taneciklerdir ve çekirdek etrafında yörüngelerde bulunurlar. Yörünge, aynı enerji değerlerine ait olan elektronları açıklamak için kullanılan bir kavramdır. Elektronlar enerji alarak yani absorblayarak daha yüksek enerji seviyelerine geçerler, enerji yayarak yani emit ederek düşük enerji seviyelerine geçerler. Yörünge adı verilen enerji değerlerinde bulunan elektronlarda enerji, çekirdeğe doğru artarken çekirdekten uzaklaştıkça 0 değerine doğru yaklaşır. Bu durum çekirdekten uzaklaştıkça elektronun çekirdeğin etkisine bağlı durumda olmadığını ve dolayısıyla artık yörüngeye bağlı olmadığını ifade eder. En dış yörüngelerde bulunan değerlik elektronları, bileşikleri oluşturmak için atomlar arası bağ yapımına katılırlar. Katıların fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri değerlik elektronlarının hareketine bağlıdır.

Elektriksel iletkenlik bir madde içerisindeki elektronların sayısı, dizilişleri ve enerji seviyeleri, yani yörüngeleri ile açıklanabilir. Katılardaki atom ve moleküllerin düzgün geometrik düzenden dolayı elektriksel iletkenliği daha net olarak gerçekleşir [13,14].

Katılarda atomlardan veya moleküllerden N sayıda bulunur, bu çok N sayısındaki atom ve moleküller geometrik bir düzene sahiptir, atom ve moleküller birbirinden bağımsızdır. N sayıda atom ve molekülün her birinin enerji değerlerinin yazılması gerekir. Aynı enerji değerlerinde bulunan N sayıdaki atomlar ve moleküllere enerji bantları adı verilir [13–15]. Atomlar bir başka atoma yaklaştığında onunla etkileşime girer ancak bağ oluşması için yaklaştığı atomun yörüngelerinden enerji absorblayarak enerjisini yükseltmesi gerekir. Katılardaki enerji bantlarında çok yoğun elektron bulunduğundan dolayı bu olaylar seri bir şekilde gerçekleşerek iletkenlik sağlanmış olur. Bant teorisinde sürekli enerji seviyelerinden bahsetmek mümkündür. $1s$ enerji düzeyinde aynı enerjiye sahip 2 adet bulunur. Bant teorisinde N tane atom $1s$ düzeyinde bulunacağı için elektron sayısı $2N$ şeklinde ifade edilir. Elektronların sayısının sınırlı olmasından dolayı enerji seviyesi büyüyebilir. En düşük enerjide 0 Kelvin değerinde en dolu bant valans banttır.



Şekil 2.1. İletken, yarı iletken ve yalıtkan malzemelerin enerji-bant genişlikleri ilişkisi.

Metallerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı üst üste bindiği için değerlik ve iletkenlik bantları arasında bant boşluğu bulunmaz. Bu yakın aralıklı orbitallerde sürekli bir serbest harekette elektron mevcudiyeti vardır. Bu nedenle metaller elektriksel olarak iletkenlerdir, (Şekil 2.1). Yalıtkanlarda değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bant aralığı o kadar büyüktür ki elektronlar değerlik bandından iletim bandına enerji sıçraması yapamazlar. Bu nedenle böyle maddeler elektriği iletmez. Yarıiletkenler, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında küçük bir enerji aralığına sahiptir. Yalıtkanlarda iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki mesafe çok yüksektir bu mesafeye bant genişliği (E_g) veya yasak bant aralığı adı verilir [16]. Değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçemezler yani daha doğrusu N sayıdaki atomun elektronları değerlik bandındaki enerji değerlerinden iletkenlik bandındaki enerji değerlerine geçemezler bu sebepten dolayı elektriksel iletkenlikleri kısıtlanır. Elektronların iletkenlik bandına geçebilmesi için, dışarıdan bir etki (ısı, ışık, elektriksel vb.) uygulanması gerekir. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlikleri nedeni ile enerji bant aralıkları iletkenler ile yalıtkanlar arasındadır, yani yaklaşık 0-4 eV aralığındadır (Şekil 2.1). Bir malzemenin boyutu metre veya santimetre gibi büyük veya makroskopik bir boyuttan çok küçük bir boyuta sürekli olarak küçültüldüğünde, özellikler ilk başta aynı kalır ve daha sonra küçük değişiklikler

meydana gelmeye başlar ve sonunda malzeme boyutu 100 nm'nin altına düşerse, özelliklerde çarpıcı değişiklikler meydana gelebilir. Nanokristallerde elektronik enerji seviyeleri yığın haldeki gibi sürekli değil, elektronik dalga fonksiyonun parçacıkların fiziksel boyutlarıyla sınırlandırılması nedeniyle ayrıktır. Yarıiletken nanokristaller, boyuta bağlı optik ve elektronik özellikler sergileyen küçük kristal parçacıklardır. Yarı iletken nanokristallerin önemli bir özelliği, nanokristal içindeki elektronik yük taşıyıcılarının uzamsal çevrelenmesine yol açan kuantum hapsedme etkisidir [17]. Kuantum hapsedme etkisi, parçacığın boyutu elektronun dalga boyuyla karşılaştırılmayacak kadar küçük olduğunda gözlemlenir; bir elektronun ve deliğin hapsedilmesi önemli ölçüde malzeme özelliklerine, yani Bohr yarıçapına bağlıdır. Kuantum sınırlama etkisinin en önemli sonucu, nanokristalin yarı iletkenler için bant aralığının boyut bağımlılığıdır. Bir yarıiletkenin, bant aralığı, boyuta ve sınırlama derecesine bağlı olarak kesin bir enerjiye ayarlanabilir. Özellikle epitaksiyel nanokristaller, çok çeşitli şekil ve boyutlarda tekrar üretilebilir şekilde hazırlanabilir ve doğrudan optoelektronik cihazlara dahil edilebilir. Bununla birlikte, çözelti fazı teknikleri, boyut, tek dağılımlılık ve şekil üzerinde olağanüstü kontrol sağlar. Bu tip malzemeler optoelektronik cihazlar için çok yönlü uygulanabilirlik göstermiştir.

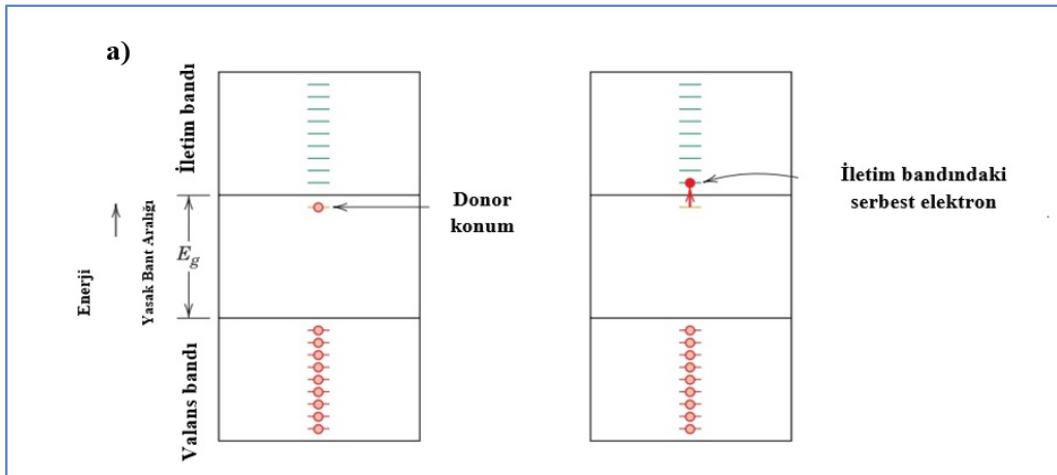
2.1.1. Has Yarıiletkenlik

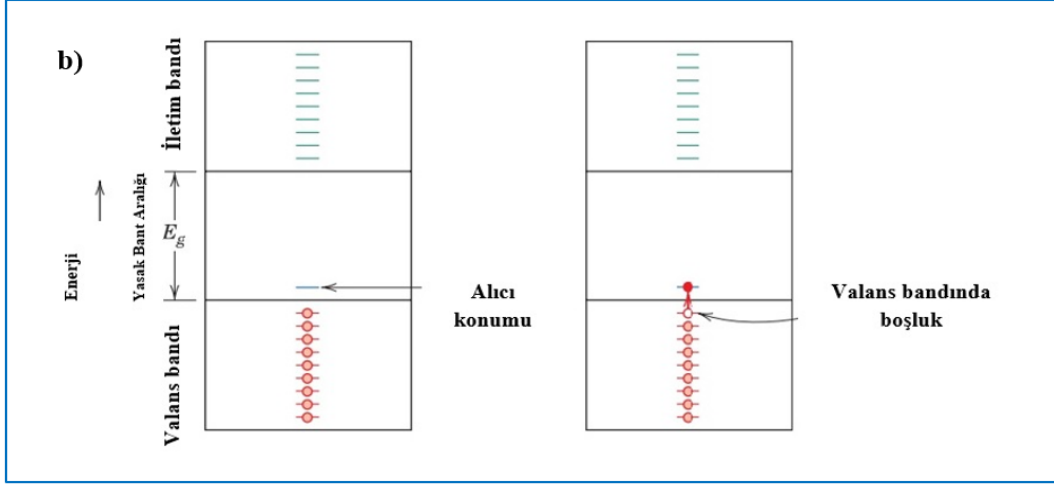
Doğada bazı elementlerin yasak bant aralıkları yani değerlik iletkenlik bandına geçmeleri için gerekli enerji değerleri yarıiletkenliğe uygundur. Bunların en bilineni 1,1 eV yasak bant aralığı ile silisyum ve 0,7 eV yasak bant aralığı ile germanyum elementleri saf yarıiletkenlik özellikleri gösterirler. Özellikle silisyum bu özelliğinden dolayı günümüzde en fazla tercih edilen yarıiletken malzemelerin başında gelmektedir [14]. Silisyum ve germanyum elementleri kovalent bağlar ile bağlanırlar. Değerlik bandından iletkenlik bandına geçen her bir elektrondan kovalent bağlar kopar ve gerisinde 1 adet hole yani boşluk bırakır. Bu olay çok çabuk ve çok sık gerçekleştiği için hole denilen bu yapı elektron çoğunluğunun arasında adeta bir parçacık gibi hareket eder bu yüzden bu boşluklar (delikler) bir çeşit parçacık olarak sınıflandırılabilir. Bu boşluklar etkin pozitif yüke sahip görünür bir serbest parçacık gibi davranır [14].

2.1.2. Katkılı Yarıiletkenlik

Elektronların akışının ve sayısının değiştirilmesinin iletkenlik özelliklerine etkisi vardır. Örneğin 4 adet değerlik elektronu bulunan silisyuma 3 adet değerlik elektronu olan elementler eklenirse 1 adet elektron açıkta kalacaktır. Bu 1 adet elektron N sayıda atom ve molekülün olduğu bir katıda iletkenliğin yapısına doğrudan etki eder. Sayısal olarak elektron sayısını artırır. Elektron dizilimi olarak etkisi ise serbest bir elektron konumuna geçerek iletken gibi davranabilmesidir [14,18].

Yarıiletkenlere doping yani katkılama adı verilen çeşitli müdahaleler yapılarak yani elektron ve hole sayısını değiştirerek yarıiletken özellikleri değiştirilebilir, bu şekilde daha üstün yarıiletken özelliklere sahip malzemeler geliştirilebilir. Örneğin, son yörüngesinde 4 elektronu olan silisyuma 3 elektronu olan bir element geldiğinde 1 adet elektron açığa çıkar bu tip malzemelere n-tipi yarıiletken malzemeler adı verilir. Bu katkılama işleminde iletkenlik (-) yük ile temin edildiği için oluşan yarıiletkene n-tipi denilmektedir. Son yörüngesinde 4 elektronu olan silisyuma 5 adet elektron eklenirse komşu atomda 1 adet hole (boşluk) oluşur. Bu durum yapıya pozitif bir yük kazandıracığı için katkılama işlemi sonucunda p-tipi yarıiletken oluşmaktadır (Şekil 2.2).

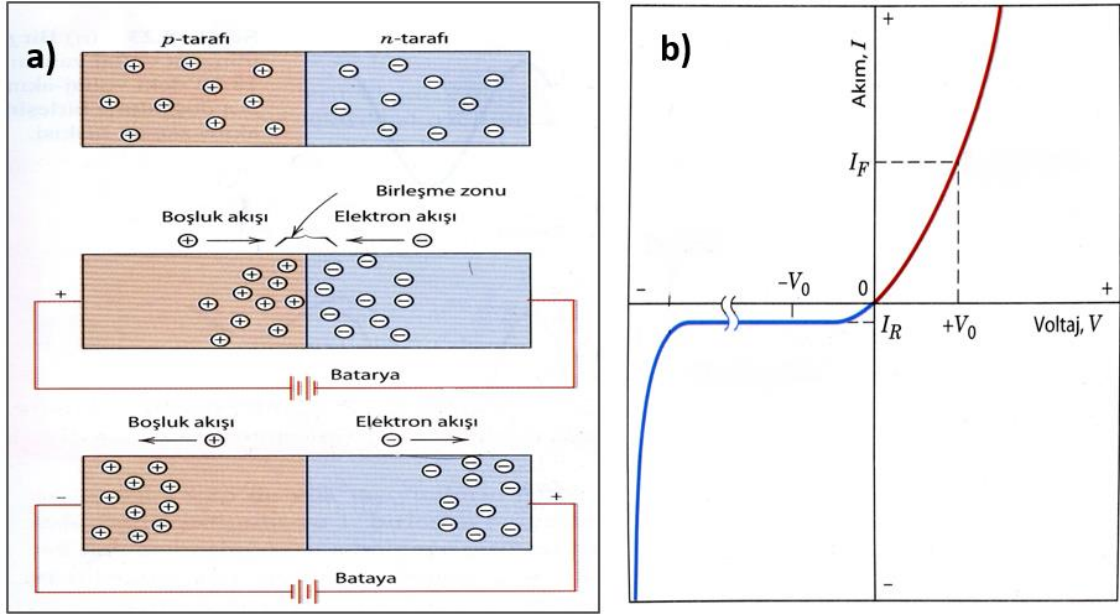




Şekil 2.2. (a) n-tipi ve (b) p-tipi bant yapısı [19].

2.2. p-n Eklemi ve Yarıiletken Cihazlar

p-tipi bir yarıiletken ile n-tipi bir yarıiletken birleştirildiğinde aralarında difüzyon yapabilecekleri bir ortam oluşur ve böylece tek kristalli malzeme gibi davranırlar (Şekil 2.3.a). Boşluk ve elektronlar birbirleri ile daha kolay etkileşerek elektriksel iletkenliği arttırabilirler. Buradaki en önemli mekanizmada difüzyon ile yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye doğru hareket ederler, p-tipinde oluşan boşluklar n-tipine ve n tipinde oluşan boşluklar p-tipine düfüzlenir. p-tipindeki boşluk ve n-tipindeki elektronların sayılarının eşitliğine denge durumu denir. p ve n tipi malzemeler bir kristal yapı içinde bir araya getirildiğinde iki bölge arasında bir p-n eklemi oluşur [14,20]. Bu eleman yarı iletken diyot olarak bilinir ve akımın tek yönde geçmesine izin verirken ters yönde akmasını ciddi bir şekilde kısıtlar. Şekil 2.3.b’de yarıiletken diyotun doğru ve ters yön tipik (akım-gerilim) I-V eğrisi görülmektedir. Eşik gerilimden (V_0) daha düşük değerlerde, diyot sadece küçük bir akımın geçmesine izin verir. Bu bölgede diyot üzerinde düşen gerilimle diyottan geçen akım değişmektedir, dolayısıyla direnç değişir. V_0 değerine ulaştığında ise iletme geçmektedir.



Şekil 2.3. (a) p-n eklemi ve (b) Akım-Gerilim Davranışı [19].

Boşluk ve elektronların oluşmaları ve hareketliliğinin her yerde olmasına karşın difüzyon olayı sadece eklemin birleştiği yerde olur. Bu şekilde olması çok önemlidir, aksi takdirde iletkenlik değerleri çok artıp çok azalma eğilimi gösterebilirler. Ancak bir yarıiletken cihaza elektrik akımı uygulandığında çok kısa zaman içerisinde her iki tipteki yarıiletken malzeme içerisindeki bütün elektronlar ve boşluklarda difüzyon olayı gerçekleşir. Bu şekilde sağlam bir yarıiletkenlik özellikleri oluşmuş olur. p-n eklemi bilinen en basit yarıiletken cihaz yapısıdır. Farklı cihazlar geliştirildikçe p-n eklemleri çok farklı formlarda karşımıza çıkabilir. Ancak yarıiletken cihazlar analiz edilirken her zaman p-n eklem yapısı temel alınmalıdır. Yarıiletken cihazlar bu yapıların değiştirilmesi ile farklılık gösterirler.

2.3. Fotovoltaik Etki

Güneşten gelen dalgalar elektromanyetik dalgalardır, bu yapılarından dolayı foton adı verilen enerjisi olan parçacıklardan oluşurlar. Fotonlar bir atom, iyon veya molekül gibi maddeyi oluşturan yapılar ile etkileştiklerinde madde tarafından soğurulurlar, yani absorbe edilirler. Bu olay sonucunda fotonun taşıdığı enerji maddeyi oluşturan atom, iyon ve molekül gibi yapılara aktarılır, bu aktarma sonucunda maddelerin en dış yörüngelerinde bulunan elektronların enerjileri foton enerjisinden daha küçük olduğu için

elektronlar koparak yayınlanırlar. Temelde bu olaya fotovoltaiik etki, yayınlanan elektronlara ise fotoelektron adı verilir [21,22].

2.3.1. Fotovoltaiik Panel-Güneş Hücresi

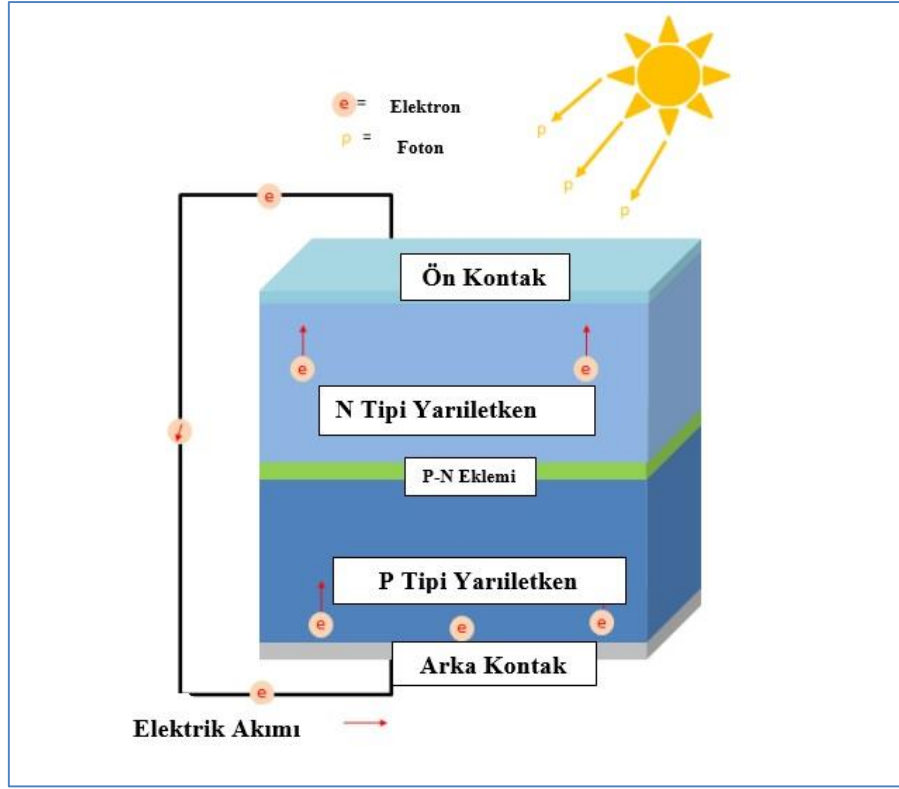
Elektrik enerjisinin üretim miktarı ve üretim yöntemi günümüzde toplumların ekonomik gelişmişlik düzeyini gösteren en önemli parametrelerden bir tanesidir. Kömür gibi fosil yakıtların yakıt olarak kullanıldığı santral tipleri ise yaydıkları gazlar nedeni ile çevreye zarar vermektedir. Araştırma toplulukları uzun zamandır çevreye daha az zarar veren ve üretimi daha ekonomik olan elektrik kaynaklarının geliştirilmesine yoğunlaşmışlardır. Yenilenebilir enerji kaynakları ise çevrede bulunan atık durumda veya değerlendirilmeyen ama sürekli bir şekilde var olabilen enerji kaynaklarından elektrik enerjisi elde etme prensibine dayanır. Yenilenebilir enerji kaynakları oldukça gelişmiş teknolojiler içermelerine karşın maalesef günümüzde büyük elektrik ihtiyaçlarını tamamen karşılayabilecek durumda değildirler. Bunun temel nedenleri üretilecek teknolojilerin ve malzemelerin pahalılığı, sistemlerin beklenen üretimi gösterememesi ve işletim zorluklarıdır. Güneş enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde daha farklı bir noktada bulunmaktadır. Güneş enerjisi santrallerinde bakım, onarım, kontrol diğerlerine göre daha kolaydır. Santraller de güneş panelleri yerden en fazla birkaç metre yüksekliğe konumlandırıldıkları için müdahale edilmeleri ve arızalı cihazın değişimi daha çabuk gerçekleşir. Bunun yanısıra güneş santralleri işletilirken herhangi bir ara işlem gerektirmezler sadece panellerin kurulumu yapılır ve üretime geçilir. Çevreye daha az zararlıdır, çünkü kullanımı daha az olan arazilere kurulmaları genellikle tercih edilir [1].

Güneş hücreleri, yüzeyleri üzerine gelen ışığı elektrik enerjisine çeviren yarıiletken malzemelerdir. Temelde bir güneş hücresi fotovoltaiik etki ile üretilen fotoelektronların oluşturduğu doğru akım çıkışını veren bir elektriksel devre elemanı olarak düşünülebilir. Güç çıkışını artırmak amacıyla çok sayıda güneş hücresi birbirine seri ya da paralel bağlanarak yüzey üzerine monte edilmektedir. Oluşan bu yapıya da fotovoltaiik modül denmektedir. Güneş hücrelerinde kullanılan yarıiletken maddelerin yasak enerji aralığını değiştiren etkenler; basınç, manyetik alan, elektriksel alan, kusur konsantrasyonu ve sıcaklıktır. Güneş hücresi temelde bir diyot olarak düşünülmelidir. Bir diyot üzerine gelen

akımı tek yönlü olarak iletken bir devre elemanı olarak ifade edilebilir. Diyotlar yarıiletken malzemelerden yapılmış devre elemanlarıdır, dolayısıyla p-n eklemi yapısındadırlar. Diyotlarda akımın tek yönlü iletilebilmesi için bir akım uygulanır, akım p-n eklemi yapısından geçerek düzgün bir şekilde diyotu terkeder. Güneş hücresinde yapıyı güneşten gelen elektromanyetik dalgalar uyarır [23–25]. Güneşten gelen elektromanyetik dalgalar çok dağınık formdadırlar ve bu dağınık elektromanyetik dalgaları toplayacak bir katman bulunması gerekir. Bu katman genellikle bir kaplama veya cam, mercek gibi optik bir eleman olabilir. Bu sayede güneş hücresine gelen elektromanyetik dalgalar bir noktada toplanarak daha yoğun halde güneş hücresinin diyot yapısını oluşturan p-n eklemine düşerler. Bu kaplama aynı zamanda güneşten gelen elektromanyetik dalgaların yüzeyden yansımaması amacıyla yapılır. Bu sayede yüzeyden optik olarak kayıp olması durumu engellenmiş olur. Güneşten gelen elektromanyetik dalgalar sonucu indüklenen yapılar p-n ekleminden geçerek daha düzgün bir yük akışı haline gelirler. Yüzeydeki elektrot ve hücrenin altındaki elektrot ile bir iletken yardımı ile birleştirilerek çıkış alınır. Bu işleme kontaklama adı verilir. Kontak noktaları ve malzemeleri elektrot diye adlandırılabilir, ancak temelde bunlar yüzeye yapıştırılmış metalik bir tel veya bir plakadır.

Güneş hücresi içerisindeki düzgün yük akışı güneşten gelen elektromanyetik dalgaların sürekliliği nedeni ile sürekli olarak güneş hücresini indükler bu sayede güneş hücresi üzerinden p-n ekleminden geçerek bir akım elde edilir (Şekil 2.4). Bu akım bu şekilde sürekli olarak elde edildiği için fotovoltaik güneş sistemleri temiz ve yenilenebilir bir enerji türüdür.

Güneş hücresi kurgulanırken p-tipi malzeme ve n-tipi malzemenin arasında iletkenliği arttırmak amacıyla ve bunun için kullanılan malzemeleri birbirlerine yapıştırmak amacıyla çeşitli ara katmanlar konularak kontaklar üzerinden alınan çıkış voltajına bakılır. Bu voltaj sayesinde panelin çalışma yapısı hakkında bilgi edinilir. Temelde yapılan güneş hücresi çalışmalarının yapısı bu şekildedir. Buradaki p-tipi ve n-tipi malzemeler ve bunların yapıştırma ve eklem malzemesi farklı yöntemler ile sentezlenerek fotovoltaik özelliklerine bakılır. Güneş hücreleri busbar adı verilen metalik iletkenler ile birleştirilerek bir panel yapısı elde edilir bu panellerden istenilen çıkış alınır.



Şekil 2.4. Güneş Hücresi Genel Yapısı [26].

2.3.2. Fotovoltaik Teknolojiye Genel Bakış

Artan enerji talebini karşılamak için silikon güneş pilleri, kadmiyum tellür (CdTe) güneş pilleri, bakır indiyum galyum selenit (CIGS) ve bakır çinko kalay sülfür (CZTS) güneş pilleri, polimer güneş pilleri, inorganik metal kalkojenit temelli güneş pilleri, boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC), kuantum nokta (QD) güneş pilleri ve kurşun temelli hibrid perovskit güneş pilleri geliştirilmiştir [27,28].

Ancak, kullanılan elementlerin yüksek maliyeti (Si), doğadaki düşük bulunma bolluğu (CIGS’de In gibi), Cd ve Pb'nin toksisitesi, kuaterner bileşikler ile ilişkili kusur fiziğinin karmaşıklığı ve düşük kararlılık gibi sebeplerden dolayı yeni, daha az toksik, kararlı ve düşük maliyetli malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır (Çizelge 2.1). Son zamanlarda metal kalkojenit bileşiklerinin basit ve uygun fiyatlı sentezi yoğun bir araştırma konusu olmaktadır [8,29,30].

Çizelge 2.1. Önde gelen fotovoltaik malzemelerinin verimliliği, malzeme bolluğu ve çevresel kaygıları [31].

Fotovoltaik malzeme	% Verim	Yerkabuğunda elementlerin bolluğu	Çevresel Endişeler/Yorum
c-Si (kristal)	26,7	% 28,15	Güneş sınıfı silikonun yüksek işleme maliyeti, düşük verimlilik, degradasyon
CdTe (ince film)	21	Cd (0,2 ppm), Te (0,001 ppm)	Cd zehirli olması, Te azlığı
CIGS (ince film)	23,3	In (0,1 ppm) Ga (15 ppm) S (260 ppm)	In azlığı, Ga pahalılığı, kuarterner alaşımın karmaşıklığı
CZTSSe (ince film)	11,3	Sn (2 ppm) Cu (55 ppm) Zn (70 ppm) Se (0,05 ppm)	Se zehirli olması
GaAs (ince film)	29,1	As (1,8 ppm)	As zehirli olması, yüksek dayanımlı sıcaklık, uzay uygulamaları

2.3.3. Fotovoltaik Teknolojisine Yönelik Yarıiletken İnce Film Sentez Yöntemleri

Fotovoltaik üretim teknolojilerinin sınıflandırılmasında çok farklı yaklaşımlar kullanılmasına rağmen ilk olarak günlük kullanıma ait ve tek p-n eklemli paneller Silisyum elementinin monosilikon hale getirilerek saflaştırılması ile başlamıştır. Buna göre doğada en fazla bulunan minerallerden biri olan Quartz (SiO_2) toplanır ve çeşitli ayrıştırma işlemlerinden sonra bir ark fırınında yaklaşık $2000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bir karbon kaynağı olan kömür ile beraber eritilir. Bu işlem sonucunda metalürjik kalite silikon (mg-Si) oluşur [32,33]. Daha sonra polisilikon üretmek için mg-Si akışkan yataklı reaktör adı verilen bir kimyasal reaktöre yollanarak burada yüksek sıcaklık altında bir katalizör ve HCl ile reaksiyona girerek SiHCl_3 oluşturur. Oluşan bu ürün H-radikali ile birlikte siemens reaktörüne yönlendirilir. Reaktörün içerisinde bulunan sıcak çubuklarda HCl gazı oluşurken ve Si bu sıcak çubuklar üzerinde birikerek polisilikon oluşumu gerçekleştirir [34–42]. Polisilikon, monosilikon haline getirilmelidir. Bunun için birçok metot bulunmasına rağmen endüstride en fazla kullanılan metot Czochralski metotudur. Bu metot temelde saflaştırılmış polikristal haldeki silisyumun eritilmesi prensibine dayanır. Eritilen silisyum dönen bir shaft üzerinde çekirdek kristal adı verilen bir kristal düzenine uygun olarak damlatılır ve böylece monosilikon külçe elde edilmiş olur [43,44]. Elde edilen monosilikon blok dilimlenip, katkılanıp panel haline getirilir.

Teknoloji geliştikçe p-n eklem sayıları arttırılıp çok eklemli güneş hücreleri üretilmeye başlanmıştır ve bunların temel yapısı ince film biriktirme yöntemlerine dayanır.. Kimyasal Banyo biriktirme (CBD) tekniği, substratı bir öncü solüsyona (genellikle sulu) batırarak (bir kez veya tekrar tekrar) substratlar üzerinde katı inorganik, metalik olmayan bileşiklerden filmler üreten kaplama tekniğidir [45–47]. Sıcaklık (genellikle 100 °C'nin altında), pH ve çözelti konsantrasyonunun kontrolü, genellikle herhangi bir tekrar ısıl işlem olmaksızın, bir katı fazın çözünmesine ve alt tabaka üzerinde bir film oluşmasına neden olur. CBD, oksit filmlerin biriktirilmesi açısından çok yönlülük sunarken, bazı sınırlamalara sahiptir. Örneğin, ayrı ayrı çok farklı pH veya sıcaklıklarda çökelen bileşenlerden çok bileşenli malzemeleri sentezlemek veya metaller için kompleks oluşturucu seçiminin sınırlı oluşu nedeniyle zorluklar yaşanmaktadır. Bu gibi durumlarda, sulu olmayan çözeltiler, örneğin metal ve kalkojenit öncülerinin hazırlanmasında alkollerin veya diğer polar çözücülerin kullanılması, çözeltinin aşırı doygunluğu birikme hızı üzerinde daha kesin kontrol sağlayabilir. Bunun haricinde, biriktirilen filmler su ve öncü çözeltiden gelebilecek diğer bileşenleri içerebilir ve genellikle tamamen kristalize olmazlar. Sonuç olarak, filmler genellikle tamamen kristal sinterlenmiş malzemelerle aynı fiziksel özellikleri göstermezler. Filme eklenen katkı maddeleri nedeniyle amaçlanan optik özellikler veya elektriksel iletkenlik elde edilemeyebilir. Son birkaç on yılda oksit malzemelerin sol-jel sentezi üzerine yapılan araştırmaların çoğu teknolojik açıdan önemli çok çeşitli oksit malzemeleri üretmek için susuz çözücüler de kullanmıştır. Ancak, bu tür yaklaşımlar maliyeti arttırmakta ve olumsuz çevresel etkilere sebep olmaktadır.

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemi, aktifleştirilmiş (ısı, ışık, plazma) bir ortamda gaz halindeki reaktantların ayrışmasını ve/veya kimyasal reaksiyonlarını, ardından kararlı bir katı ürünün oluşumunu içerir. Biriktirme, sırasıyla filmlerin oluşumuna yol açan, gaz fazında meydana gelen homojen gaz fazı reaksiyonlarını ve/veya ısıtılmış bir yüzey üzerinde/yakınında meydana gelen heterojen kimyasal reaksiyonları içerir. CVD, hem 2D oluşan inorganik ince filmlerin hem de çeşitli alt tabakalar üzerine uygun şekilde biriktirilebilen yüksek saflıkta polimerik ince filmlerin üretimine imkân sağlar [48,49]. Bununla birlikte, CVD'nin birtakım dezavantajları bulunmaktadır. Bunlardan ilki, zehirli, aşındırıcı, yanıcı ve/veya patlayıcı öncü gazların kullanımından kaynaklanan güvenlik tehlikesidir. Ayrıca, farklı öncüler farklı buharlaşma oranlarına sahip olduğundan, çok

bileşenli malzemeleri çok kaynaklı öncüler kullanarak iyi kontrollü stokiyometri ile biriktirmek genellikle zordur. Bununla birlikte, düşük basınçlı veya ultra yüksek vakumlu CVD, plazma destekli CVD ve foto destekli CVD gibi CVD varyantları tarafından daha sofistike reaktör ve/veya vakum sisteminin kullanılması, üretim maliyetini artırma eğilimindedir.

DC Magnetron Püskürtme metodunda ise bir oda içerisine inert bir gaz olan ayrıca iyonlaşmış halde bulunan Ar gazı farklı kutuplanmış miktatların bulunduğu hedefe bombardıman edilir. Bu bombardıman sonucunda hedeften kopan tanecikler substrata doğru yönlendirilerek substrat üzerinde birikirler [50,51]. Magnetron püskürtme tekniği, biriktirme parametrelerinin kolay kontrol edilebilmesi, yüksek film büyüme hızı, soğurucu ve pencere tabakasının püskürtülen çökelti ile uyumlu olması nedeniyle güneş pillerinin endüstriyel üretimine fayda sağlar. Yüksek verimlilikte ince film güneş pilleri, yüksek kalitede üretilmiş ince filmler gerektirir. Tavlama, film kalitesini arttırmak için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Düzlemsel magnetronun dezavantajlarından biri, manyetik alanda elektronların tutulmasından kaynaklanan hedef yüzey boyunca homojen olmayan iyon akımı dağılımıdır. Standart bir katot için, genel olarak hedef malzeme kullanımı % 30'dan azdır. Bileşik filmleri biriktirmek için reaktif işlemler geliştirilmiştir. Bir metal püskürtülür ve çalışma gazına (Ar) reaktif bir gaz (O_2 , N_2 , C_2H_2 , vd.) eklenir. Daha sonra alt tabaka üzerinde ve ayrıca aşınmayan hedef alanlar da dâhil olmak üzere biriktirme odasının tüm yüzeylerinde bir metal oksit, nitrür veya karbür oluşur. Ancak reaktif püskürtme işleminin stabilizasyonu ve kontrolü oldukça zordur. Bileşik yalıtkan ve plazmaya DC voltajıyla güç veriliyorsa, belirli bir işlem süresinden sonra katodun çevresindeki tüm yüzeyler bir yalıtkanla kaplandığından, ark oluşumu meydana gelir ve direnç artar.

Fotovoltaik üretim teknolojilerinde ticari ince film kaplama tekniklerinin dışında araştırmalarda kullanılan teknikler vardır.

Birçok yarıiletken malzeme, buhar fazı epitaksi (VPE) işleminde, ısıtılmış substrat kristali ile reaksiyona girecek bileşen elementleri içeren uygun gazlı buhar karışımı ile epitaksiyel olarak büyütülebilir [52]. Alternatif olarak, yarıiletkeni oluşturan bileşenler

açısından doymuş bir çözelti ile temas halinde bir çekirdek kristal dilim kullanılarak sıvı faz epitaksi (LPE) yöntemi ile çözelti çok yavaş soğutulduğu için bir yarıiletken bileşik epitaksiyel tabaka halinde büyütülebilir. VPE, üretim hacmine kolayca ölçeklendirilebilen, nispeten hızlı bir film büyütme yöntemi iken, LPE, nispeten saf filmlerin üretimine imkân tanır. Ancak, VPE yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden yığın difüzyonu arttırabilir ve LPE ise homojen kalınlıkta film üretimi desteklemez.

Metalorganik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD) tekniği ise (epitaksiyel, polikristalin veya amorf) çok bileşenli filmlerin metalorganik bileşikler kullanılarak oluşturulduğu bir biriktirme yöntemidir. Kontrol edilebilir geniş alanlı ve ince tabakalı büyümeye ve üretilebilir bir gaz fazı sürecine duyulan ihtiyaç nedeniyle 1980'li yılların başında bütün elektronik ve optik cihazlardaki bileşik yarıiletken formları için MOCVD sürecinin araştırma, geliştirme ve ticarileştirilmesine odaklanılmıştır ve şuanda bir dizi ticari cihaz için tercih edilen çekici bir epitaksiyel kristal büyütme teknolojisidir. MOCVD, ince filmi oluşturan kaynak türlerin dimetil, dietil, trietil gibi alkil grupları ile hidrit gruplarının reaksiyona girmesi sonucu ince filmin oluşması prensibine dayanır. Burada gerçekleşen temel reaksiyon piroliz reaksiyonudur. Reaktör genelde quartzdan yapılmıştır. Isıtma sistemi ve ısıtma kontrolü için termokapl ve pirometre gibi sistemlere ihtiyaç vardır. Ayrıca reaksiyonlar sonucu elde edilen gazların dışarıya atılması için pompa sistemi mevcuttur [53–55]. Karbon kontaminasyonu ve ortama hidrojen dahil edilmesi MOCVD'de önemli problemlerdir. MOCVD öncüleri, fosfin oluşumu nedeniyle oldukça toksik gazlardan oluştukları için sağlık ve çevre açısından tehlikelidir. Ek olarak, MOCVD üretimiyle ilişkili yüksek maliyet en önemli bazı zorluklardandır.

Atomik katman epitaksi (ALE) tekniğinde bir reaktör içerisinde reaktantların ısıtılarak substrat üzerine adsorplanması amaçlanmaktadır [56–59]. ALE, kristal ve polikristal malzeme katmanlarını her seferinde tek bir atomik katman olacak şekilde büyümeye izin veren bir teknolojidir. ALE orijinal olarak, elektrolüminesans ince film görüntüleme cihazları ve dielektrik ince filmlerin ihtiyaçlarını karşılamak üzere geliştirilmiştir. ALE'nin temel avantajı, büyümenin iyi bir yüzey kontrolünde gerçekleşmesidir. Burada biriktirme, büyüme esnasında yüzey üzerinde tek tek reaktantların yoğunlaşmasını önleyen bir sıcaklıkta sırayla gerçekleşen substrat ile reaktant etkileşiminin sonucunda

elde edilir. Bu kademeli işlemde, her bir reaktant etkileşimi tipik olarak bir tek tabaka doygunluğuna ulaşmasıyla sonuçlanır. Bu işlem daha sonra istenilen kalınlığa ulaşılan kadar tekrarlanır. Toplam katman kalınlığı, her döngüsü bilinen bir kalınlığın büyümesiyle sonuçlandığından çok hassas bir şekilde kontrol edilebilir. Sıkı bir şekilde kimyasal olarak adsorplanan türler dışındaki tüm diğer türleri uzaklaştırmak amacıyla reaktant dozları arasında reaktörden inert bir gaz geçirilir. Bu nedenle, uygun koşullar altında film büyümesi, kendi-kendini kontrol eden sıralı yüzey reaksiyonlar yoluyla ilerler. Kendi kendini kontrol eden büyüme sürecinin bir sonucu olarak, film kalınlığı yalnızca tekrarlanan biriktirme döngülerinin sayısına bağlıdır, bu da kalınlık kontrolünü son derece basit ve doğru hale getirir. Kendi kendini kontrol eden büyümenin bir diğer önemli sonucu, karmaşık şekilli geniş alanlı alt tabakaların bile eşit şekilde kaplanmasıdır. ALE'nin optik ince filmlerle ilgili diğer önemli özellikleri, karmaşık film yığınlarının tek bir sürekli işlemde kolayca hazırlanması ve elde edilen filmlerin genellikle yüksek yoğunluklu olmasıdır. En büyük dezavantajı ise, bir filmi oluşturmak için gereken biriktirme sürelerinin MOCVD tekniğinden çok daha uzun olmasıdır. Bunun nedeni, reaktantların substrata birer birer beslenmesi gerekliliğidir. Bu nedenle mikrometre kalınlığındaki filmleri ALE ile büyütme çok pratik değildir. ALE kimyasal bir teknik olduğundan kullanılan öncüllerin kalıntı riski vardır. Filmlerin safsızlık içeriği, reaksiyonların tamamlanabilmesine bağlıdır. PVD yöntemlerinde, kullanılan yüksek vakum ve istenmeyen elementlerin öncü bileşiklerinin bulunmaması nedeniyle ortam çok daha temizdir. Ayrıca ALE ile edilen filmlerinin mikroyapısı ve morfolojisi PVD ile oluşturulandan farklılık gösterebilir. Bu nedenle, ALE ile sentezlenen malzemeler kullanılmadan önce iyi karakterize edilmelidir. Biriktirme sonrası işlemler, özellikle çeşitli atmosferler altında yüksek sıcaklıkta tavlama, saflık ve mikro yapı üzerinde yararlı etkileri olabileceği gibi olumsuz etkiler de oluşturabilmektedir.

Moleküler ışın epitaksi (MBE), atomik veya moleküler ışınlar tarafından sağlanan adsorbe edilmiş türlerin etkileşimi ile ultra yüksek basınç (UHV) koşulları altında ısıtılmış kristal bir substrat üzerinde malzemelerin büyümesinin gerçekleştiği epitaksiyel bir işlemdir [60,61]. Katman oluşumu veya biriktirme sonucu substrat ile benzer kristal yapısına veya simetriye sahip yapılar oluşur ve homojen kaplama sağlanır. Işınlar genellikle termal enerjiye sahiptir ve ultra saf potalarda bulunan uygun malzemelerin buharlaştırılması veya süblimleşmesiyle üretilir. Temel olarak MBE işleminde

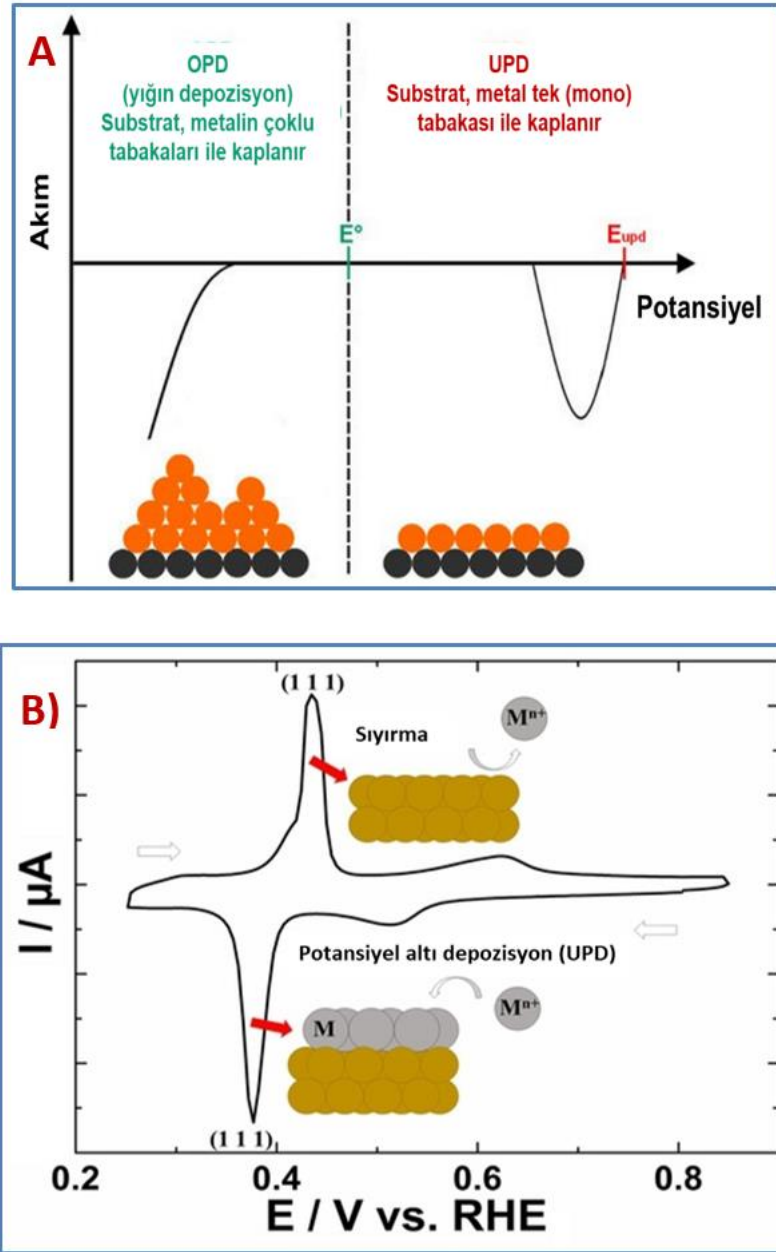
büyütülecek malzemelere bağı yüksek sıcaklıklarda (~500-600 °C) ısıtılan substratların kullanılması ve büyütme için UHV (~10⁻¹⁰ Torr) ortamı gibi önemli gereksinimleri nedeniyle üretim süreci maliyetlidir.

2.4. Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerin Sentezinde Elektrokimyasal Yaklaşım

Elektrokimyasal depozisyon metodları yukarıda bahsedilen tekniklere alternatif olarak; düşük maliyetli olmaları, oda sıcaklığında uygulama kolaylığı, yüksek vakum gibi bakımı zor sistemler gerektirmemeleri nedeniyle yoğun ilgi görmüştür. Elektrokimyasal biriktirme, geniş alanlarda film üretmek için kolayca ölçeklenebilen ve aynı zamanda yapı ve morfolojinin yakından kontrolünü sağlayan düşük maliyetli, düşük enerji yoğunluğuna sahip bir büyütme yöntemidir. Güneş pillerinin ITO-PET, molibden folyo gibi esnek alt tabakalar üzerine biriktirilebilme kabiliyeti nedeniyle, rulodan-ruloğa üretim hattı için de son derece uygundur [62]. Ayrıca, düşük konsantrasyonda elektrolit kullanılarak farklı alttaşlar üzerine atomik seviyede kontrolün sağlanabilmesi açısından yarıiletken üretiminde kullanımı diğer tekniklere nazaran daha uygundur. Elektrodepozisyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi interdifüzyona bağı yapı bozuklukları oluşmasını engellemektedir [63]. Bununla birlikte, bileşimsel kontrol çok önemlidir, özellikle metal iyonlarının geniş indirgeme potansiyeli penceresi olduğundan ve metal iyonlarının farklı difüzyon davranışı nedeniyle üçlü bileşiklerin elektrobiriktirme süreci tam olarak kontrol edilmelidir.

Elektrokimyasal yöntemlerin belirtilen önemli avantajları olmasına rağmen, klasik elektrokimyasal depozisyon (aşırı potansiyel depozisyonu (OPD)) yöntemleri polikristal yapının oluşmasına neden olur. OPD ile filmler üç boyutlu (3-D) büyümeyi sağlayacak biçimde alttaş yüzeyinde difüzyon kontrol mekanizması ile çözelti içerisinde bileşiği oluşturan birimlerin indirgenme potansiyellerinden (Nernst potansiyeli) daha negatif bir potansiyel uygulanarak sentezlenir (Şekil 2.5.A). Elektrot yüzeyinde büyütülen filmler genellikle polikristal/amorf özelliktedir ve yüzey üzerinde homojen olarak kaplama gerçekleştirilemez [64]. Ayrıca bu yaklaşımla sentezlenen filmlerde epitaksiyel büyüme de sağlanamamaktadır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, potansiyel altı depozisyona (UPD) dayalı ince filmlerin elektrokimyasal biriktirilmesi için farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Kolb tarafından önerilen ve UPD'yi temel alan

elektrokimyasal biriktirme yöntemlerinde yarıiletkenlere ait her bir bileşen için Nernst gerilimlerinden daha pozitif bölgede bir gerilim sisteme uygulanır [65] (Şekil 2.5.B). Böylece iki boyutlu (2-D) ve tek tabaka filmler epitaksiyel olarak ve film kalınlığı da kontrol edilerek alttaş yüzeyde çözelti içerisinde doğrudan sentezlenebilir [66,67]. UPD, yüzeyle sınırlı bir olaydır, bu nedenle ortaya çıkan biriktirme genellikle bir atomik katmanla sınırlıdır.



Şekil 2.5. Dönüşümlü voltamogramda bir metale (M) ait a) OPD ve UPD bölgelerinin şematik gösterimi ve b) UPD ve sıyırma piklerinin şematik gösterimi [68].

OPD'nin aksine UPD temeline dayanan sentez yöntemlerinde tek kristal formda, homojen, atomik seviye kontrolünün iyi yapılabildiği ve iyi sıralı birikimler gibi üstün özelliklere sahip ince filmler başarıyla sentezlenmiştir [69].

Elektrokimyasal büyütme tekniği, ilk olarak endüstriyel alanda ve daha sonra da elektronik alanında pek çok uygulamaya sahip olup genellikle metal kaplama tekniği olarak bilinmektedir. Son yıllarda yarıiletken elektroniğinde de kullanılmaya başlanan bu teknik, yarıiletken malzemelerin endüstriyel boyutta büyütülmelerinde büyük önem arz etmektedir. Gregory ve Stickney [5] ilk defa UPD prosesini kullanarak elektrokimyasal biriktirme yapabilmek için elektrokimyasal atomik katman epitaksisi (ECALE) tekniğini ortaya koymuşlardır. ECALE, ALE'ye ek olarak UPD adı verilen elektrokimyasal yüzey sınırlı bir reaksiyon uygulamasıdır. UPD, yüzey bileşiği oluşturmanın bir yoludur. Bu teknikte elektrokimyasal olarak tabaka tabaka bileşikler yarıiletken ince film oluşturmak için yüzeyde biriktirilmektedir. ECALE, bir metal ve ana grup elementlerden (Si, S, Te, As veya Bi vb.) oluşan ikili-üçlü, iyi düzenlenmiş yarı iletken bileşiklerin üretiminde yaygın olarak kullanılmıştır [70,71]. ECALE özellikle IIB-VIA, IIIA-VA, IIIA-VIA ve IVA-VIA bileşik yarı iletkenlerinin ince filmlerini elde etmek için yoğun bir şekilde uygulanmıştır. ECALE ile film büyütmenin ilk aşaması her bir bileşenin UPD geriliminin araştırılmasıyla başlamaktadır. Yarıiletkeni oluşturan bileşenlerin UPD gerilimlerinin belirlenmesinden sonra, her bir bileşen sıralı olarak alttaş üzerinde biriktirilir. Bu şekilde, elementin ilk tek tabakası, UPD geriliminde seçilen tek veya çok kristalli alttaş üzerinde büyütülür. Birinci tek tabakanın biriktirilmesi bittiğinde, elektrot birinci bileşenin çözeltisinden çıkarılır ve saf su ile yıkandıktan sonra kurutulur. Daha sonra yarıiletkenin ikinci tek tabakası, ikinci bileşenin UPD geriliminde biriktirilir. İstenen kalınlıkta bir film elde edilene kadar bu işlemler tekrar edilmelidir. ECALE ile yarı iletken filmlerin sentezinde dönüşümlü voltametri ve sabit gerilimde elektroliz gibi farklı yöntemler uygulanabilir. UPD'nin avantajlarından faydalanılan ECALE ile literatürde PbS [72], Bi₂Te₃ [73,74], Cd_xZn_{1-x}S [75], Cd_xZn_{1-x}Se [76] ve CuS [77] gibi birçok yarıiletkenin bileşik sentezi gerçekleştirilmiştir. Ancak, ECALE'de her bir elementin biriktirme döngüsünden sonra gerçekleştirilen elektrotların yıkama aşamasında yüzeyde adsorplanabilen maddelerden dolayı bir miktar safsızlık, çözelti israfı ve ayrıca yüzey

oksidasyonu meydana gelebilmektedir. Bunun yanında yine çok basamaklı işlemlerden oluştuğu için deneysel süreç zaman alıcıdır.

İnce filmlerin oluşturulmasında, ECALE'ye ek olarak, daha pratik olan UPD temelli elektrokimyasal kodepozisyon tekniği ise bileşiği oluşturan elementleri içeren tek bir çözeltiden aynı UPD potansiyelindeki elektrokimyasal biriktirme işlemine dayanır [6,7,78]. Diğer elektrokimyasal biriktirme tekniklerine göre çok daha hızlı, kolay ve pratik olan bu teknikte en çok dikkat edilmesi gereken nokta çözelti bileşiminin ve biriktirme potansiyelinin doğru seçilebilmesidir [79]. UPD temelli elektrokimyasal kodepozisyon tekniği ile bileşik yarı iletkenlerin sentezinde oldukça iyi sonuçlar alınmaktadır [6,7,78,80]. ECALE ile kıyaslama yapıldığında ise, ECALE'de her bir bileşen için farklı çözeltilerde sentez gerçekleştirilmelidir. Bu nedenle ECALE'ye göre en büyük avantajı yarıiletkeni oluşturan bileşenlerin tek basamakta ve birlikte sentezlenebilmesidir. Böylece hem her biriktirme döngüsünden sonra elektrot parlatma aşamasını gerektirmez hem de tek aşamalı sentez sayesinde kimyasal, çözücü ve zaman kaybı önlenmektedir. Literatürde UPCD yöntemiyle CdTe [7], $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ [81], SnSe [6], MnS [82], CuTe [8], Cu_3Se_2 [69], $Cu_3Te_2Se_2$ [83] gibi farklı yarıiletken bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu bildirilmiş, ancak elektronik uygulamalarına yönelik çok fazla çalışma yapılmamıştır.

İkili ve üçlü metal kalkojenit bileşiklerin basit ve uygun fiyatlı sentezi son zamanlarda aktif bir araştırma alanı olmuştur. Boyutlarına bağlı olarak farklı elektriksel, optiksel ve termoelektrik özellikler gösterdikleri için günümüzde bileşik yarıiletkenler ile ilgili çalışmaların çoğu materyallerin boyutları ile ilgilenmektedir. Nanoyapılı çeşitli metal kalkojenitler, güneş pilleri, yakıt hücreleri, ışık yayan diyotlar, sensörler, Li-iyon piller, süper kapasitörler, termoelektrik cihazlar ve hafıza cihazları dâhil olmak üzere çeşitli enerji cihazlarında büyük ilgi görmektedir [8,29,30]. Elektrokimyasal UPCD temelli biriktirme tekniği, farklı yüzeylerde nanoyapıların oluşmasına izin verdiğinden, sentezlenen bileşikler ve yığın yapılarına kıyasla üstün özelliklere sahiptir. Güneş hücresi uygulamalarına yönelik literatürde bildirilen ince film üretiminde elektrokimyasal yöntemleri temel alan bazı çalışmalar özetlenecek olursa;

Güneş hücrelerindeki kullanımlarından dolayı özellikle kadmiyum kalkojenit heteroyapılarının elektrodepozisyonu çokça çalışılmıştır. Kadmiyum tellür (CdTe), 1,5 eV'lik uygun bant aralığı ve görünür ışık için yüksek absorpsiyon katsayısı nedeniyle, güneş pilleri uygulamaları için umut verici bir malzemedir [7]. CdTe'nin elektrokimyasal olarak elde edildiği pek çok çalışma bulunmaktadır. Şişman ve grubu, CdTe'yi yüzey sınırlı reaksiyon olan UPD tekniğiyle Au substrat üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Bu çalışmada CdTe bileşiği CdSO₄ ve TeO₂ içeren çözeltiden ikisinin de UPD'sine uyulacak şekilde sabit potansiyelde depozit edilmiş ve elde edilen filmler karakterize edilmiştir. Cd ve Te'nin UPD potansiyelleri dönüşümlü voltametri çalışmalarıyla belirlenmiştir. 10 ve 40 dk'lık depozisyonlar sonucunda elde edilen filmlerin bant genişlikleri sırasıyla 1,70 ve 1,58 eV olarak bulunmuştur. Yığın CdTe filmlerine göre nanoboyut etkisinde dolayı bant genişlikleri yüksek enerjili bölgeye kaymıştır [7]. Ancak malzemenin fotoelektrokimyasal özellikleri belirlenmemiş ve uygulamaya dönük çalışılmamıştır.

Cam substratlar üzerinde büyütülen geleneksel CdTe güneş pilleri yaklaşık olarak % 16 verime sahiptir. Ancak cam hücrelerin ağır ve kırılabilir olması nedeni ile kullanımı sırasında ek malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da ekstra maliyete neden olmaktadır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için metal folyolar substrat olarak kullanılmaya başlanmıştır. Paslanmaz çelik, nikel, molibden ve titanyum gibi metaller bu amaçla kullanılanlar arasındadır. Wang ve grubu, CdTe ince filmlerini Nikel folyo üzerinde iki adımlı elektrodepozisyon ile hazırlamışlardır. İlk adımda -0,3 V'de CdTe depozit edilmiş ve bu Te'ce zengin bir film oluşturmuştur. İkinci adımda bu filmin üzerine - 0,6 V'de depozisyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İki aşamada depozit edilen CdTe ince filmlerinde daha yüksek kısa devre akımı tespit edilmiştir. Bu da güneş pili uygulamaları için tercih edilen bir durumdur. Ayrıca optik çalışmalarda bu filmlerin daha geniş ve güçlü absorpsiyon şiddeti değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir [84].

CdTe'de kendi kendine kompanzasyonun (kristalde üretilen doğal kusurlardan dolayı) varlığı, CdTe ve metal elektrotlar arasında kararlı omik kontaklar oluşturulması, yüksek verimli CdS/CdTe fotovoltaiik cihazların üretiminde kritik bir adımdır. Bu doğrultuda Cu, HgTe: Cu ve ZnTe: Cu gibi bir dizi arka temas malzemesi araştırılmaktadır. Bununla

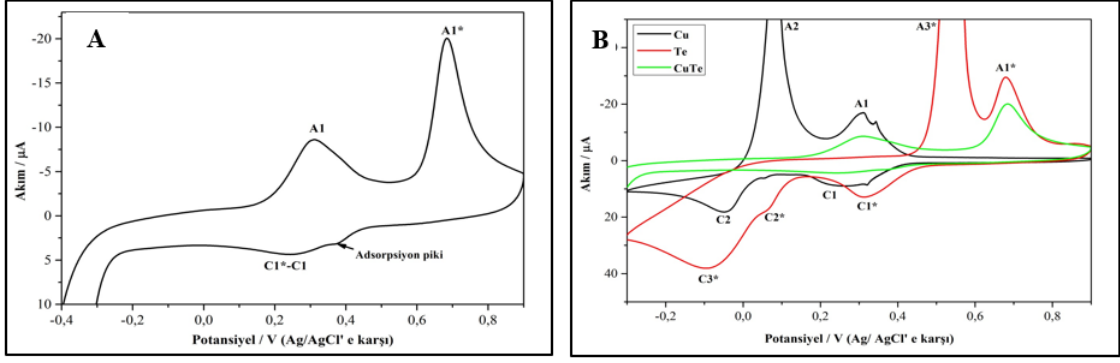
birlikte, CdTe aracılığıyla arka temastan alttaki CdS tabakasına Cu difüzyonunun hücre performansında bozulmaya yol açtığı bilinmektedir [85]. 0,16-0,17 eV civarında nispeten düşük bir bant aralığı ve yaklaşık 5,3 eV'lik yüksek bir iş fonksiyonu nedeniyle alternatif olarak p- ve n-tipi bizmut tellür, Bi/Te çökeltme oranının kontrolü ile elde edilebilir. Bu amaçla Wang ve diğerleri, birlikte buharlaştırma ile ürettikleri p-tipi Bi₂Te₃'nin fotovoltajik uygulamasını CdS/CdTe güneş filmlerinde incelemişlerdir. Bu çalışmada modifiye edilmiş bir cihaz yapısı olarak cam/TCO/CdS/CdTe/Bi₂Te₃/Ni kullanılmıştır. En iyi sonuç, Bi₂Te₃ ile % 10,6 verimli CdTe güneş hücresi ile edilmiş olup Bi₂Te₃ arka kontaklı bir CdTe güneş pilinin, arka kontaklısız olandan çok daha iyi performansa sahip olduğu açıklanmıştır [85].

CuSbS₂ ince filmler, p-tipi adsorpları olarak florür katkılanmış kalay oksit kaplı saydam iletken cam (TCO) üzerinde iyonik sıvılardan (1 mol kolin klorür ve 2 mol üre) elektrodepozit edilmiştir. İyonik sıvılar yüksek sıcaklıklarda bile düşük buhar basıncına, yüksek iyonik iletkenliğe, geniş elektrokimyasal aralığa sahip olması ve anyon katyon alternatiflerinin bulunması nedeniyle istenilen özellikte iyonik sıvılar sentezlenebileceği için çalışmalarda tercih edilmektedir. Dönüşümlü voltametri çalışmaları ile Cu ve Sb'nin depozisyon potansiyeli -0,54 V ve -0,48 V olarak belirlenmiştir. FTO kaplı cam substrat üzerinde -0,6 ile -0,7 V (Pt'ye karşı) ve 80 °C'de 600 nm kalınlığında p tipi CuSbS₂ filmi potansiyostatik olarak elektrodepozit edilmiştir. Daha sonra bu film üzerine 50 nm kalınlığında n-ZnO filmi püskürtülerek çöktürme tekniğiyle depozit edilmiştir. Ag/nZnO-pCuSbS₂/FTO heteroeklemi oluşturulmuş ve diyot davranışı sergilediği görülmüştür. Elde edilen p-n eklemının güneş pili uygulaması için uygun olabileceği açıklanmıştır [86].

CZT(S) öncülerinin elektrokimyasal yollarla elektrodepozisyonuna yönelik çalışmalarda genellikle güneş pili performansını bildirilmiştir [62]. Bununla birlikte, öncüler açısından bileşimsel dağılımın güneş pili performansı üzerine etkisi Zangari ve Unveroglu tarafından yakın zamanda bildirilmiştir. Bu çalışmada, elektrobiriktirme ve kükürtleme yoluyla büyütülen CZTS film temelli güneş pillerinin fotovoltajik performansına etkisi asidik (sitrat) ve bazik (potasyum pirofosfat) elektrolit kullanılarak araştırılmıştır. Her iki elektrolit içerisinde Zn açısından zengin ve Cu açısından fakir kompakt katmanların

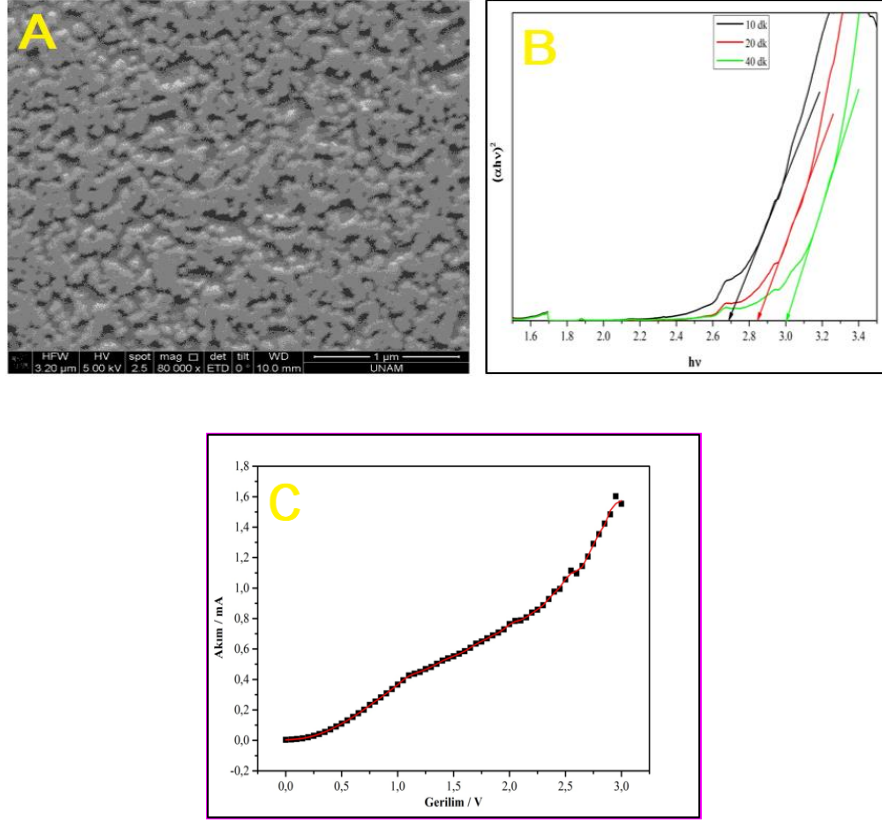
istenilen bileşimi, 2 cm² Mo folyolar üzerinde elde edilmiştir. Öncüler, 500 °C'de 1 saat kükürtlemeden sonra CZTS'ye dönüştürülmüştür. Filmin ana faz hacmi, XRD ve Raman spektroskopisi analizlerine göre CZTS yapısında bazı ikili sülfid ile birlikte üçlü kalay sülfid ikincil fazları göstermiştir. Esnek Mo folyo üzerindeki CZTS soğurucu tabaka filmleri ile Al:Ni/ITO/ZnO/CdS/CZTS/Mo yapısına sahip güneş pilleri üretilmiştir. Her iki elektrolit için güneş pili cihazının dönüşüm verimliliği ile kompozisyon arasında bir korelasyon bulunmuştur. Zn bakımından zengin ve Cu bakımından fakir bölgeler, nispeten daha yüksek dolun faktörü, açık devre voltajı ve verimlilik (η) ile sonuçlanırken, Sn ve Cu bakımından zengin bölgeler, her iki elektrolitte de büyüyen CZTS katmanları için fazlaca ikili ve üçlü ikincil fazlar göstermiştir. Asidik ve bazik elektrolitler içinde elde edilen CZTS için elde edilen en yüksek verimlilik sırasıyla %0,64 ve %0,24 olarak tespit edilmiştir [62].

Başka bir çalışmada, güneş hücresi komponenti olarak p-tipi yarıiletken özellikte Mangan (II) sülfürün (MnS) elektrodepozisyonu için, UPD temelli kodepozisyon metodu ile hassas stokiometri ve altıgen yapıya sahip MnS filmlerinin oluşumu açıklanmıştır [82]. Kullanılan cıva/cıva sülfat referans elektroduna karşı sulu çözeltide pH 5,6 ortamında UPCD potansiyeli, Mn redoks potansiyeli (-1,82 V) ve birikmeye başlama potansiyeli (-2,3 V) değerinden daha düşük tutularak, -1,15 V (hidrojen gazı oluşumundan önce) olarak öngörülmüştür. Elde edilen film morfolojisinin, polikristal poligonallık özelliklerden oluştuğu ve 3,9 eV'lik bir bant aralığı (ikincil fazlar nedeniyle bazen daha düşük bant aralıkları) sergilediği açıklanmıştır. Bu malzemenin foton-akım dönüşüm verimliliği yaklaşık %10 olarak hesaplanmıştır. Elektrokimyasal olarak elde edilen bu p-tipi özellikte MnS'nin bir pencere veya tampon katmanı olarak olası kullanımına yönelik gerekli p-n bağlantısını oluşturmak için n-tipi bir ışık soğurucu gerekliliği (CdTe için katkılama veya aşırı gerilim uygulaması gibi) ve geleneksel şeffaf iletken oksitlerinkine yakın büyüklükte olan bant aralığının azaltılması gerekliliği vurgulanmıştır.



Şekil 2.6. A) Au elektrot üzerine 0,1 V'de UPD ile depozit edilen CuTe filme ait ve B) Cu, Te elementlerinin elektrokimyasal davranışı ile sentezlenen CuTe bileşiğinin 0,1 V'de 2 dk elektroliz sonrası 0,1 M H₂SO₄ destek elektrolitinde alınan dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı 100 mV/s) [8].

UPD temelli elektrokimyasal kodepozisyon yöntemi kullanılarak sabit potansiyelde Cu ve Te'yi içeren tek bir çözeltilerden CuTe bileşiğinin sentezine ait ilk çalışma ise yakın zamanda çalışma grubumuzca literatüre bildirilmiştir [8]. 0,1 V (Ag/AgCl'ye karşı) UPD biriktirme potansiyeli uygulanarak 2 dk boyunca CuTe'nin elektrot yüzeyinde tek adımda depozisyonu sonrası tanık çözeltilerde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 2.6.A'da sunulmuştur. Görüldüğü üzere CuTe'ye ait C1*-C1 ile işaretli bir katodik pik ve A1* - A1 ile işaretli iki anodik pik Cu ve Te'nin UPD olarak birikmesi ve sıyrılmasına aittir. Şekil 2.6.B'de ise Cu⁺², HTeO₂⁺ ve CuTe sistemine ait voltamogramları karşılaştırmak amacıyla aynı eksen üzerinde verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, biriktirilen CuTe için gözlenen bu pikler ile Cu ve Te'nin ayrı ayrı incelenen elektrokimyasal davranışına ait UPD piklerinin örtüşüğünü göstermektedir. Elektrokimyasal çalışmalardan alınan sonuçlara göre 0,1 V'lik elektroliz potansiyeli için uygun bir potansiyel oluşturmuştur.



Şekil 2.7. A) ITO-PET substrat üzerinde 0,1 V'de 40 dk süreyle elektrodepozisyonu yapılan CuTe nanofilmin SEM görüntüsü. B) ITO-PET substrat üzerinde farklı depozisyon süreleri için CuTe nanofilmlerinin Tauc eğrisi. C) CuTe/ITO cam için I-V eğrisi [8].

Au elektrot ve ITO substratlar üzerinde depozit edilen CuTe filmlerin yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyonu detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Çalışmada ITO-PET yüzeyler üzerine CuTe kristallerinin nanoboyutta ve düzenli büyütüldüğü (Şekil 2.7.A), filmlerin bant aralığının 2,68 - 3,70 eV arasında değiştiği gözlenmiştir (Şekil 2.7.B). Cam ITO üzerinde büyütülen CuTe filmin normal ışık altındaki I-V karakteristiği doğrusal olmayan bir davranış sergileyerek elektriksel özellik bakımından p-tipi yarıiletken karakteri göstermiştir (Şekil 2.7.C) [87,88]. Böylece n-tipi bir malzeme ile elektronik malzemelerde yapımında kullanılan bir diyot yapılabileceği ve hem optik hem elektriksel özellikleri bakımından fotovoltaik cihaz uygulamaları için uygun bir malzeme olabileceği öngörülmüştür.

Literatür araştırmasında $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğinin UPD temelli kodepozisyon tekniği ile üretilip güneş hücresi uygulamasının araştırıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez çalışmasında metal kalkojenitlerden olan $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğinin öncelikle UPD tabanlı elektrokimyasal kodepozisyon tekniği ile sentezinin ardından CuTe ile heteroeklemleri oluşturularak bir güneş pili oluşturulması hedeflenmiştir. Bu nedenle, önerilen strateji yöntem açısından yenilikçi olarak öne çıkmaktadır.

2.5. Çoklu Bakır-kalkojenit İnce Filmlerin Önemi ve CuBiTe Bileşiğinin Sentezi Üzerine Literatür Özeti

Çok çeşitli yarıiletken malzemenin elektrokimyasal depozisyonu çalışılmış olmasına karşın metal-kalkojenitler oldukça yüksek potansiyele sahip bir malzeme grubudur. Bakır kalkojenitlerin bileşimi ve bant boşlukları nedeniyle güneş pilleri, optik kaydetme malzemesi, süperiyonik, termoelektrik soğutma malzemeleri, fotovoltatik cihaz, sensörler gibi çeşitli uygulamalar için kullanılırlar [68].

Bant yapılarından dolayı fotovoltatik uygulamalar için uygun özelliklerinin dışında literatürde sentezlenmiş pek az üçlü kalkojenit bileşik bulunmaktadır. Bi_2Te_3 bileşiği termoelektrik özellik gösteren p-tipi bir bileşiktir. Cu elementi ise bu bileşiğe katkılanarak n-tipi bir bileşik haline getirilerek termoelektrik özelliğinin arttırılması hedeflenmiştir. Dolayısıyla, literatürdeki pek çok çalışma bu bileşiğin termoelektrik özelliği ile ilgilidir. Bileşiğin fotovoltatik özelliği ile ilgili çalışmalar yapılmamıştır. Bu özelliklerinden dolayı bileşiğin fotovoltatik özellikte olabileceği düşünölmektedir. Yapılan çalışmada bu bilgilerden yola çıkılarak CuBiTe bileşiğinin kullanıldığı bir güneş hücresi deney düzeneği kurularak bileşiğin fotovoltatik kullanımı gösterilmiştir [89].

Üçlü bakır temelli kalkojenitler $Cu_xB_yC_z$ (B = Sb, Bi; C = S, Se, Te) fotovoltatikler, infrared dedektörler, termoelektrik ve fotoelektrokimyasal cihazlardaki uygulamalarında dolayı önemli yarıiletkenlerdir [90]. Bu inorganik üçlü bileşikler ince film güneş pilleri için düşük maliyetli sürdürülebilir potansiyel soğurucu malzemeler olarak kabul edilmiştir. Üçlü bileşiklerde de ikili bileşiklerde olduğu gibi homojen bir yapının oluşması önemlidir. Homojen bileşik elde edebilmek için bileşiği oluşturan elementlerin

büyüme hızı ve kinetiklerinin birbirine yakın olması gereklidir. Bileşiği oluşturan elementlerden birinin büyümesi için gerekli şartların diğerinin büyümesini engellemeyecek şekilde olması gereklidir. Kafes örgüsü ve yapısının yeterince benzer olmalıdır. Aksi takdirde ayrılmamış yapıların oluşumu ya da iki farklı ikili nano yapı oluşumu söz konusu olabilir [80].

Cu temelli kalkojenit nanokristallerin en önemli yönlerinden biri, boyut kontrollü bant aralığı ve elektronik enerji seviyeleridir [4]. Bu yarıiletken nanokristallerin bileşimi ve boyutu, güneş hücresi cihazları için soğurucu katman, kuantum nokta ışık yayan diyotlar ve esnek süper kapasitörler için elektrot malzemeleri gibi çok çeşitli ana uygulamalar için istenen optoelektronik özellikleri elde edecek şekilde uyarlanabilir. Kadmiyum ve kurşun bazlı bileşiklerle karşılaştırıldığında yüksek bollukları, düşük maliyetleri ve çevre ve sağlık üzerine daha az zararlı olmaları bakımından da caziptir. Güneş ışığı absorpsiyonu için uygun doğrudan bant genişlikleri, plazmonik özellikleri, kayda değer yük taşıyıcı hareketlilikleri ve düşük termal iletkenlik gibi fonksiyonel özellikleri mevcuttur. Bu nedenle, son yıllarda bu çok katlı bileşiklerin kontrollü sentezi üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır [4] ve en önemli aşılması gereken zorluklardan birinin, bu nanokristallerin istenen bileşim ve kristal fazını elde etmek olduğu belirtilmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde çözelti bazlı sıcak enjeksiyon ve ısıtma yöntemleri, tek kaynaklı öncül yaklaşımlar ve hidrotermal teknik ağırlıklı olarak kullanılmıştır.

Literatürde, Cu-Bi-Te üçlü bileşiği ile ilgili az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. p-tipi Bi_2Te_3 , güçlü termoelektrik özellikleri olan bir bileşiktir. Genel olarak, termoelektrik performansı arttırmak üzere Bi_2Te_3 bazlı alaşımlara Cu dâhil edilmesinin olumlu sonuçlara neden olduğu belirtilmiştir. Bu özelliğini geliştirmek ve daha fonksiyonel malzeme elde etmek amacıyla farklı elementler ile katkılандığında elektriksel ve termal özelliklerin değiştiği açıklanmıştır. Cu elementi bu katkılamalardan bir tanesidir. Cu katkılama sonucunda n-tipi bir bileşik elde edildiği ve bu katkılamanın donör safsızlığı sağladığı açıklanmıştır [89]. Bi_2Te_3 'ün elektronik özelliklerinin, Cu miktarına, konumuna ve kimyasal ortama ve Bi_2Te_3 'ün iletkenlik tipine bağlı olarak Cu'nun varlığından etkilendiği bildirilmiştir. Ayrıca, Cu varlığının malzemenin sinterlenmesi sırasında

Bi_2Te_3 kristal alanlarının boyutunu da etkilediği açıklanmıştır. [91]. Literatürde CuBiTe bileşiğinin üretiminde genel olarak kullanılan yaklaşımlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

Son zamanlarda interkalasyon yöntemleri yarıiletken malzemelerin hazırlanmasına alternatif olarak uygulanmış ve Bi_2Te_3 'ün elektronik özelliklerinde bakırın interkalasyonu ile indüklenen değişiklikler bildirilmiştir. Bi_2Te_3 'teki kristallerin van der Waals boşluklarına bakırın eklenmesiyle ortaya çıkan etkiler, Bludská ve ekibinin (2007) yaptığı bir çalışmada gösterilmiştir. Bakır iyonlarının tek kristal p-tipi Bi_2Te_3 yapısına interkalasyon ve deinterkalasyon işlemini elektrokimyasal olarak incelemek için p- Bi_2Te_3 'ye bakırın interkalasyonu sabit akımda ($20 \mu\text{A}$) 10 gün boyunca uygulanmış ve interkalasyon prosesi dönüşümlü voltametri ile 0,65 V ile -0,05 V (doygun kalomel elektroda karşı) ve 0,40 ile -0,20 V aralığında izlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bakır iyonlarının tek kristal Bi_2Te_3 'ün Van der Waals boşluklarının oktahedral ve tetrahedral bölgelerine gömülmesi kavramı önerilmiştir [92]. Aynı çalışma ekibi tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, $\text{Cu}_x\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5-x}\text{Te}_3$ ($x = 0-0,4$) genel formülüne sahip kuarterner çok bileşenli yığın tabakalı bileşiği soğuk pres tekniği ile hazırlanmış ve termoelektrik performansları değerlendirilmiştir. Hem elektriksel hem de termal özelliklerin mol fraksiyonu (x), yani Cu konsantrasyonu ile yakından ilişkili olduğu bulunmuştur. x mol fraksiyonu 0,05 ve 0,1 olarak kontrol edildiğinde üstün elektriksel özellikler elde edilmiştir. Yığın katmanlı bileşiklerin maksimum ZT değerinin ($x = 0,05-0,1$) yaklaşık 442 K'de 0,74 olduğunu ve son teknoloji ürünü $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün yaklaşık 2,7 katı olduğunu göstermiştir [93].

Liu ve grubu yüksek enerjili bilyalı frezeleme (BM) ile doğru akım sıcak presleme (dc-HP, 500°C 'de) tekniğini birleştirerek sentezledikleri $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ nanokompozitinin tekrar üretilebilirliği ve termoelektrik özellikleri üzerine bakırın etkisini incelemiştir. Nano tanecikli yapıda oluşan $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ numunelerinde 1,06'lık bir ZT değeri elde edilmiş ve açık havada 5 aydan fazla süre ile bozunmadığı bildirilmiştir. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ 'ye az miktarda Cu eklenmesiyle, Cu içeriği $x = 0; 0,01; 0,02$ ve $0,03$ 'e değiştikçe Seebeck katsayıları sırasıyla 173, 245, 245 ve $182 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak değişmiştir. Böyle bir gelişmenin nedenini şu şekilde açıklanmıştır: Cu atomlarının interstisiyel bölgelere yerleşmesi, Te boşluklarının konsantrasyonunda azalmayla sonuçlanmıştır. Van der

Waals bağı katmanlar arasındaki interstisyel kısımlarda bulunan bakır atomları, katmanların elektriksel bağlanmasını artırarak elektronik taşımayı geliştirmiştir [94].

Zhu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Cu katkılı Bi_2Te_3 'ün filmlerin elektronik yapısını araştırmak için moleküler ışın epitaksi (MBE) yöntemi ile Si (111) substratı üzerine sentezlenmiştir. Bakır elementi burada elektron donörü olarak davranmıştır ve Bi_2Te_3 ince film sürecinde katkılıandığında ise delik gibi davrandığı bildirilmiştir. Buharlaştırılmış Cu, Cu_2Te örnek yüzeyinde oluşturulmuştur ve $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ yük taşıyıcısını desteklemiştir [95].

Sharaf ve grubu, Cu, Bi, Sb ve Te'nin saf bileşen elementlerini stokiometrik oranlarda yüksek sıcaklık ve basınçta eriterek hazırladıkları CuSbTe_2 ve CuBiTe_2 için ısıl iletkenliğini katı ve sıvı hallerde sıcaklığa bağlı olarak incelemiştir. CuSbTe_2 ve CuBiTe_2 kalkopirit yapıların termal iletkenlik ve termoelektrik faktör değerinin sıcaklık arttıkça azaldığı rapor edilmiştir [96].

Liu ve grubu (2017), Cu katkılı Bi_2Te_3 altıgen nanoplakaların solvotermal yöntemle sentezini açıklamıştır. Sentezlenen nanoplakaların yaklaşık 300 nm boyutunda ve 20-30 nm aralığında kalınlığa sahip tek kristalli oldukları gösterilmiştir. $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ nanoplakaların sentezinde Cu katkılamanın, taşıyıcı özelliklerini optimize ederek Bi_2Te_3 'ün termoelektrik güç faktörünü arttırmayı desteklediği gösterilmiştir. Sonuç olarak $\text{Cu}_{0,02}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ nanoplakaların, Bi_2Te_3 nanoplakalara kıyasla iki kat daha yüksek olan termoelektrik performans sergilediği anlaşılmıştır [97].

Zhang ve grubu (2020), çözelti fazında $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$ heteroyapılı nanokompozitleri üretmek için Bi_2Te_3 kafesi içindeki Cu iyonlarının katkısını Cu_{2-x}Te fazlarından ayırmayı sağlayan strateji geliştirmişlerdir [98]. Polikristalin Bi_2Te_3 nanoteller, şablon olarak Te nanotellerin kullanıldığı iki aşamalı bir yaklaşımla sentezlenmiştir. Çözelti fazında polikristalin Bi_2Te_3 nanoteller sentezlendikten sonra Cu öncü çözeltisi kullanılarak üzerine Cu_{2-x}Te kısımları oluşturulmuş, orta sıcaklıklarda sıcak preslenmenin ardından % 90'a yakın yoğunluklara sahip $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$ heteroyapılı nanoteller sentezlenmiştir.

Genel olarak, Cu varlığında Bi_2Te_3 'ün termoelektrik değerinde % 50'nin üzerinde bir gelişme olduğu gösterilmiştir ve bu sonuç heteroyapıdaki iki bileşiğin özelliklerinin biraraya getirilmesine atfedilmiştir. Fakat burada, Cu_{2-x}Te ve Bi_2Te_3 nanoyapıların herhangi bir substrat üzerine yerleştirilmeden ve atomik seviyede kontrol içermeyen iki aşamalı sentezi sırasında farklı öncü kimyasalların kullanımı, nispeten yüksek sıcaklık değerleri (140–160 °C), elde edilen materyalin saflaştırılması için çoklu yıkama ve vakum altında kurutma aşamaları gibi gereklilikler ve ayrıca nanotel heteroeklemlerin oluşturulmasında optimal bir bağlantı elde etmek için arayüz üzerindeki kontrolün zor olduğu anlaşılmaktadır [99].

Cu katkılı Bi_2Te_3 filmlerde farklı biriktirme koşullarından kaynaklanan farklı nokta kusurları; Te-boşluk konsantrasyonuna bağlı olarak kristal yapı ve termoelektrik özelliklerinin incelendiği başka bir çalışmada ise farklı püskürtme işlemiyle üretilen iki tip Cu katkılı Bi_2Te_3 ince filmin farklı mikro yapılara ve stokiyometrilere (Bi:Te oranları) sahip olduğu tespit edilmiştir [100]. Doğru akım (DC)/radyo frekansı (RF) püskürtme işleminde farklı ısı işlemin etkisine bakıldığında oda sıcaklığında biriktirilen filmlerde, filmlerin kristalliğinin iyileştirilmesi nedeniyle sonradan tavlama yapılırken, yüksek sıcaklıkta biriktirilen filmler için bu işleme gerek duyulmamıştır.

Yukarıda, Cu, Bi ve Te içeren çoklu yarıiletken bileşiklerin elektrokimyasal teknikleri de içeren farklı tekniklerle (solvotermal metot, ergitme-ufalama ve püskürtme, MBE) ile sentezlendiği ve karakterizasyonları ile ilgili yayınlanan çalışmalar özetlenmiştir. Bu yöntemlerin çoğu pahalı bir donanım ihtiyacı duyan yüksek vakum, yüksek sıcaklık ve inert atmosfer kombinasyonu gibi özel deney şartlarına dayanır. Ayrıca oldukça karmaşık basamaklar içerir. İlgili elementin uygun bir elektrolit içerisinde belirli bir substrat üzerine klasik elektrokimyasal biriktirme yöntemleri ise düşük maliyet, düşük sıcaklıkta çalışma ve optimum üretim koşullarına kolay erişim avantajlarına sahiptir. Padmanathan ve grubu yakın zamanda (2021) geleneksel elektrodpozisyon işlemi yoluyla CuBiTe ince filmlerin eş zamanlı bir kodpozisyonunu ve faz geçiş stratejilerini önerdikleri çalışma rapor etmişlerdir. Elektrolizle kaplanmış CuBiTe alaşımı için sadece % 13 atom Cu katkılama, kristalin-amorf faz dönüşümü ile sonuçlanmış ve CuBiTe amorf matrisine gömülü sivri uçlu nanokristal Bi_2Te_3 olduğu açıklanmıştır. CuBiTe filmlerin gelişmiş

Seebeck katsayısı ($-275 \mu\text{V K}^{-1}$) ve yüksek elektrik iletkenlik ($3,99 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$) değerlerine bağı yüksek bir güç faktörü ($3,02 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$) sergilediği gösterilmiştir. Bu nedenle, nanokristalin gömülü amorf çerçeve yapılar oluşturmak için benimsenen stratejinin, yüksek performanslı termoelektrik malzemeler geliştirmek için bir platform sağladığı önerilmiştir [101]. Rapor edilen bu yöntemde ortak bir potansiyelde elektroliz işlemi uygulanarak amorf CuBiTe bileşiği yığın bir halde sentezlenerek, yapısı aydınlatılmış olsa da çekirdekleşme ve büyüme koşullarının kontrolüne odaklanılmamıştır.

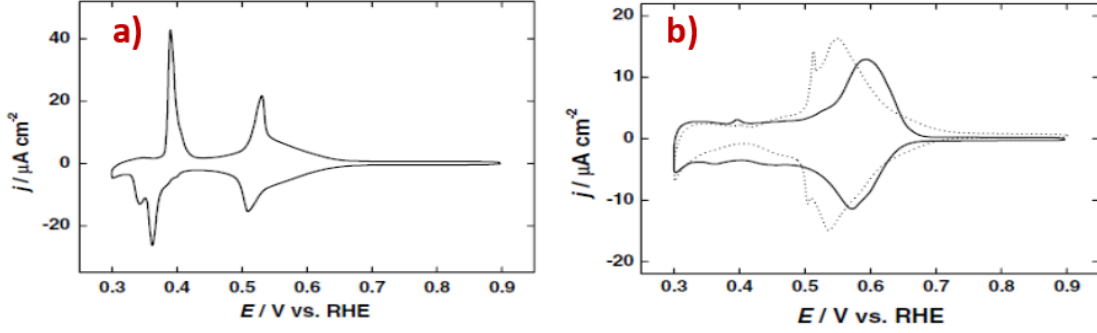
UPD'ye dayalı tekniklerin geleneksel elektrokimyasal tekniklere göre çeşitli avantajları vardır. Bu teknikler ile filmleri atomik seviyede kontrol etme, epitaksiyel oluşuma izin verme, istenilen bileşikleri seçici olarak biriktirme, kullanılan alt tabakanın homojen kaplamasını sağlama ve film kalınlığı ve biriktirme potansiyellerine bağı olarak farklı bant boşluklarına sahip ince filmler üretmek mümkündür. Bu doğrultuda $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ ince filmin UPD'ye dayalı elektrokimyasal kodepozisyon ile sentezine yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tez kapsamında elektrokimyasal kodepozisyon ile sentezlenen ve kimyasal, fiziksel, optik karakterizasyonu gerçekleştirilen $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ literatüre ilk kez sunulmuş ve uygulama alanı (optoelektronik) araştırılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin birlikte kullanımıyla fotovoltaiik hücre prototipleri ilk kez geliştirilmiştir.

2.6. Bakır, Bizmut ve Tellürün Elektrokimyasal Davranışı

$\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ bileşiğini oluşturan Cu, Bi ve Te'nin UPD davranışının incelendiği bazı temel çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

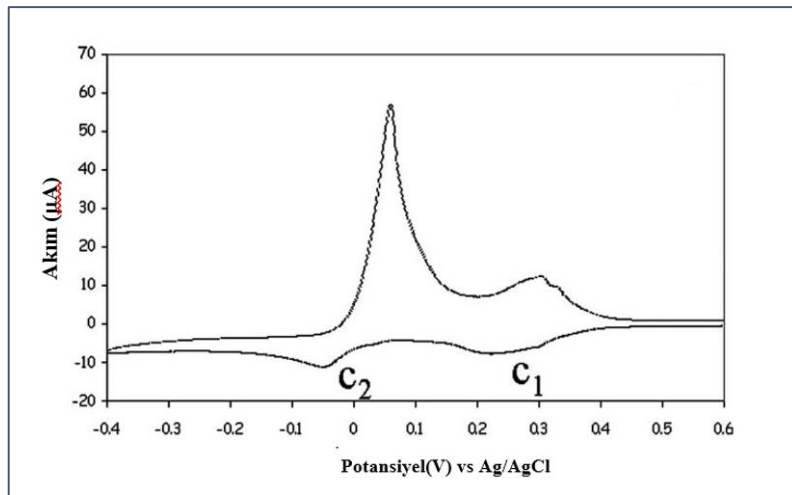
Literatürde bakırın elektrokimyasal UPD davranışı farklı elektrolitler içerisinde ve farklı elektrotlar üzerinde incelenmiştir. Örneğin, Kuzume ve ekibi yaptığı çalışmada farklı kristal dizilime sahip Au elektrotlarda bakırın UPD davranışını elektrokimyasal olarak incelemiştir. 1 mM CuSO_4 içeren 0,05 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisine daldırılan Au(111) elektrot ile 0,3 V - 0,9 V arasında 5mV/s tarama hızında alınan voltamograma (Şekil 2.8.a) göre 0,51 V değerinde gözlenen depozisyon piki balpeteği yapısında adsorplanan Cu tabakasına, 0,36 V ve 0,34 V'de kaydedilen iki pik ise tek tabaka oluşumunun tamamlanmasını ifade etmiştir [102]. Şekil 2.8.b'de ise düşük indeksli Au(110) ve

Au(100) yüzeylerinde Cu UPD depozisyonuna karşılık gelen 0,57 V ve 0,54 V'de geniş pikler kaydedilmiştir. Au(110) negatif ve pozitif taramada yığın depozisyonundan önce 0,36 V ve 0,40 V'de beliren pikler nanoskopik olarak bulunan Au(111) kısımlarındaki birikmeye atfedilmiştir.



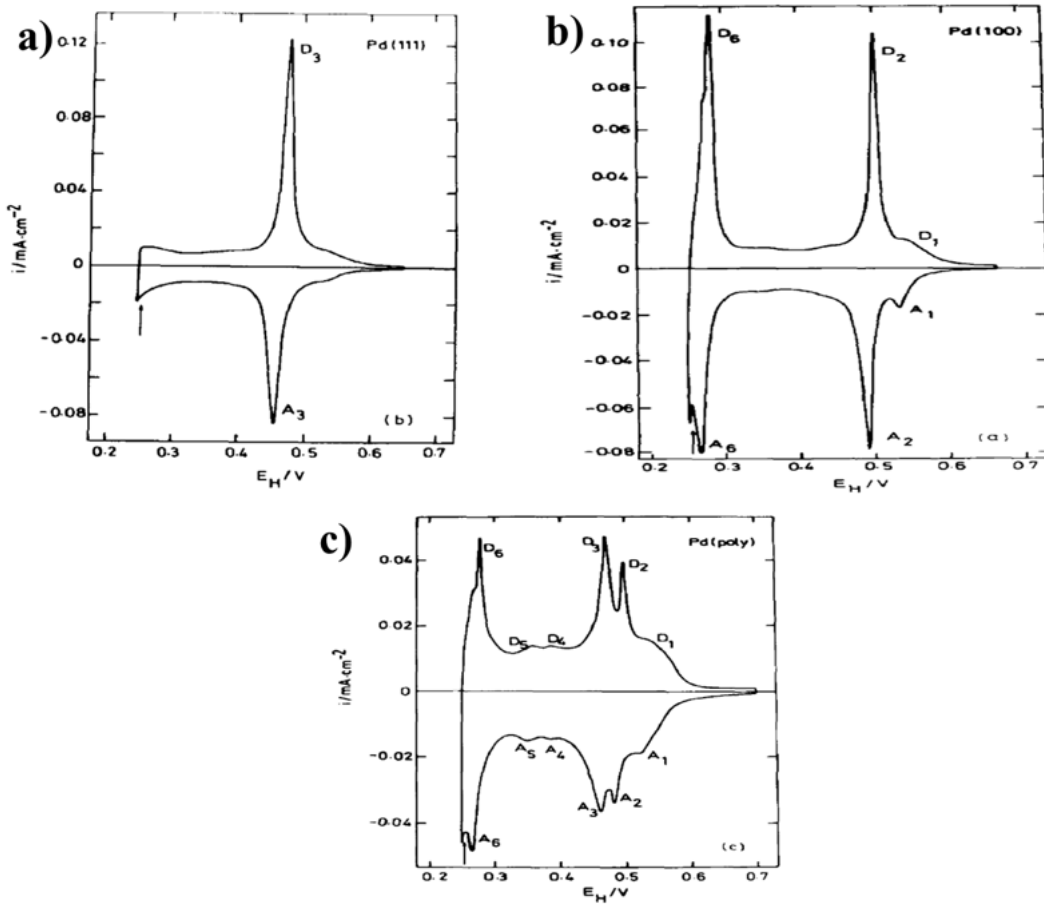
Şekil 2.8. Bakırın UPD bölgesinde **a)** Au(111) ve **b)** Au(110) (kalın çizgi) ve Au(100) (noktalı çizgi) elektrotlar ile alınan dönüşümlü voltammogramları (Tarama hızı: 5 mV/s). [102].

Herzog ve çalışma grubu, yaptıkları çalışmalarda çeşitli metallerin UPD davranışını incelemiştir. Cu^{2+} iyonu bunlardan bir tanesidir. Buna göre 1 mM CuSO_4 içeren 0,1 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde Au elektrot üzerinde alınmış dönüşümlü voltammogram Şekil 2.9'da verilmiştir. Burada C1 katodik piki Cu atomların tek tabakalarına ve C2 katodik piki ise Cu atomlarının yığın indirgenmelerine karşılık gelmektedir [103].



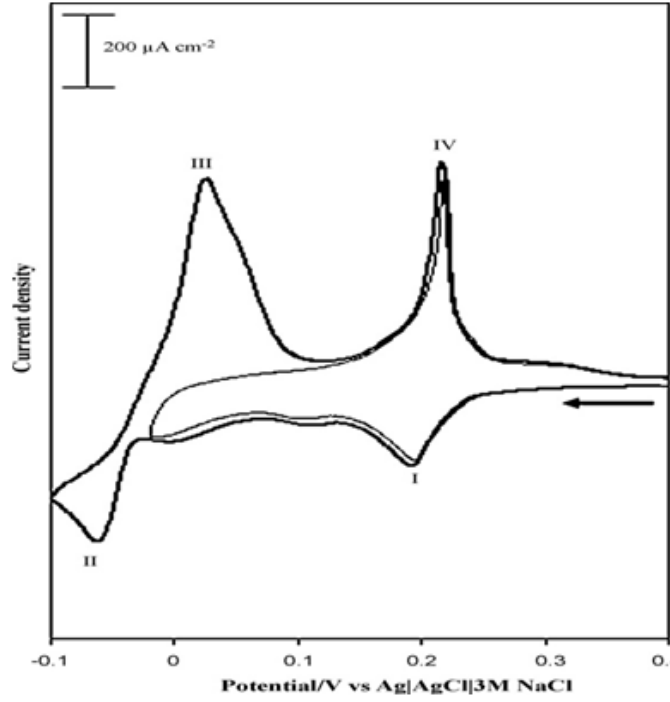
Şekil 2.9. Bakırın Au elektrot ve 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltammogramı [103].

Chierci ve Mayer, bakırın UPD davranışını tek kristalli Pd (100), Pd (111) ve polikristal Pd elektrot yüzeylerinde dönüşümlü voltametri ile incelemiştir. 0,5 M NaClO₄, 10⁻² M HClO₄, 10⁻³ M Cu²⁺ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltammogramlarda tek kristalli elektrotlarda polikristal elektroda göre daha basit yapılar elde edilmiştir (Şekil 2.10). Pd (111) yüzeyinde, biriktirme tek bir keskin pik oluşuma (A₃/D₃) yol açmış, ardından küçük bir omuz gözlenmiştir. Pd (100) yüzeyinde ise öncesinde küçük bir pik A₁/D₁ ile beraber adsorpsiyon işlemi esas olarak iki adımda gerçekleşmiştir (A₆/D₆ ve A₂/D₂ pikleri). Polikristal Pd substrat için elde edilen i-E eğrisi, yüzeyin atomik düzenini belirleyen çeşitli kristal düzlemlerinden kaynaklanan çok sayıda pik sergilemiştir. Hem polikristalin hem de (100) substratlarda, adsorpsiyon piki A₆ muhtemelen adsorpsiyon işlemi tamamlanmadan önce başlayan yığın biriktirmeden yalnızca birkaç mV uzaklıktadır [104].



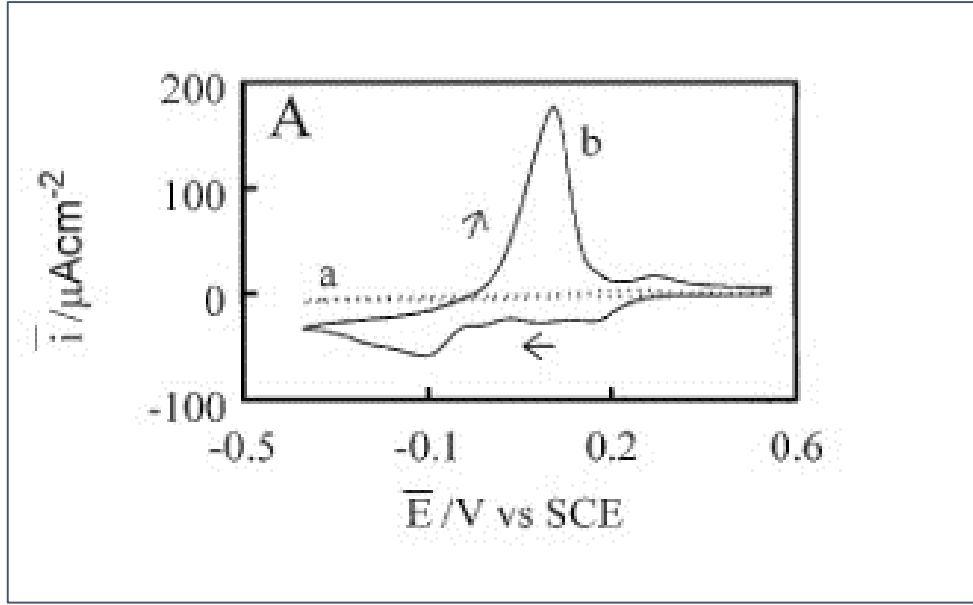
Şekil 2.10. 0,5 M NaClO₄, 10⁻² M HClO₄, 10⁻³ M Cu²⁺ çözeltisine daldırılan a) Pd(1,0,0), b) Pd(1,1,1) ve c) polikristal Pd elektrotlarda alınan dönüşümlü voltammogramlar. Tarama hızı: 100 mV/s [104].

Bizmutun, Au substrat üzerindeki UPD davranışı ECALE yöntemiyle Bi_2Te_3 filmlerinin hazırlanması esnasında incelenmiştir [105]. Köse tarafından bizmutun elektrokimyasal davranışı Au(111) elektrot üzerinde incelenmiştir [106]. 2,5 mM Bi^{+3} çözeltisi için elde edilen UPD (0,40 V ile -0,02 V) ve yığın bölgeye (0,40 V ile -0,10 V) ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 2.11’de görülmektedir. Bu voltamogramlara göre -0,02 V civarında UPD bölgesinin bittiği ve yığın deposizyon bölgesinin başladığı görülmektedir.



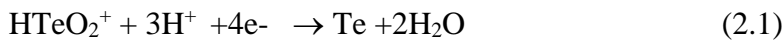
Şekil 2.11. Au(111) elektrot üzerinde 0,1 M HNO_3 -2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 100 mV/s [106].

Garland ve grubu, 0,1 M HClO_4 içerisinde 0,01 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisinde polikristal Au çalışma elektrodu ile doymuş kalomel referans elektroda karşı aldıkları dönüşümlü voltamogram Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Buna göre elektrot alanı potansiyelin bir fonksiyonudur, b eğrisinde 0,5 V – 0,2 V arasındaki oklar potansiyel taramalarının yönelimini ifade etmektedir, katodik UPD piki 0,2 V – 0 V arasında gözlemlenmiştir. Yığın ve UPD sıyırma pikleri 0,03 V – 0,26 V arasında dağılmıştır ve net olarak ayrılmamıştır [107].



Şekil 2.12. 0,1 M HClO₄ içerisinde 0,01 mM Bi(NO₃)₃ çözeltisinde polikristal Au çalışma elektrodu ile (doymuş kalomel referans elektroda karşı) 10 mV/s tarama hızında aldıkları dönüşümlü voltamogram [107].

Literatürdeki çalışmalar, asidik pH ortamında HTeO₂⁺'nin çözeltide baskın tür olduğu göstermiştir. Polikristalin Au elektrotlar üzerinde UPD ile Te atom katmanlarının oluşumu ilk olarak Gregory ve diğerleri tarafından incelenmiştir [108]. Tellür, pH ve potansiyele bağlı olarak çözelti içerisinde farklı yükseltgenme basamaklarından bir tanesinde bulunur. Tellür dioksit (TeO₂), örneğin CdTe'nün elektrokaplanması için en geniş olarak kullanılan Te bileşiğidir ve sulu çözeltilerde daha az çözünebilir durumdadır. pH 2'den küçük olan asidik çözeltilerde çözünebilir tür, UPD öncesi potansiyellere kadar güçlü bir şekilde adsorbe olabilen tellür HTeO₂⁺ iyonudur. HTeO₂⁺ iyonunun yüksek konsantrasyonları için reaksiyonun net ürünü biriken Te (0) başına Te (IV)'nin 4 elektronlu indirgenme olayını gösteren bir mekanizmadır [108] (Eşitlik 2.1).



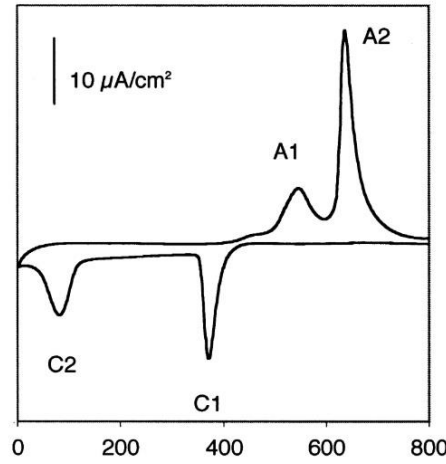
Ayrıca, -0,6 V'den (doymuş kalomel elektroda karşı) daha negatif potansiyeller için, Te (0) birikiminde ikinci mekanizma meydana gelir (Eşitlik 2.2.).



0,05 M H₂SO₄ (pH = 1,5) içerisinde Te'nin UPD ve sıyrılması sırasıyla 0,324 V ve 0,556 V'de meydana gelirken, yığın biriktirme ve sıyırma 0,048 V ve 0,422 V'de kaydedilmiştir.

Nicic ve grubunun Te tek tabaka oluşumunu inceledikleri çalışmada, 0,10 M HClO₄ ve 0,25 mM TeO₂ çözeltisinde Au(111) elektrot ile aldıkları dönüşümlü voltammogram Şekil 2.13 ile verilmiştir. Buna göre C1 noktası 160 mikrocolumb/m² faradaik yük ile adsorbe edilmiş HTeO₂⁺'nin tek tabaka halinde Te'ye dört elektronla indirgenmesini gösteren UPD pik değerine karşılık gelmektedir. Bu sürecin iki boyutlu anlık çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasıyla gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır. Katodik C1 ve C2 pikleri UPD prosesine; anodik A1 ve A2 ise biriktirilen Te tabakasının sıyrılmasına ait piklere karşılık gelir [109]. Burada C1 pikine ait proses Eşitlik 2.1'de açıklanmıştır.

Ayrıca, UPD ve yığın birikmenin paralel olarak meydana gelmesi nedeniyle C2 pikinin ve yığın birikmeye ait piklerin örtüşmesi nedeniyle ayırdedilemediği bildirilmiştir.

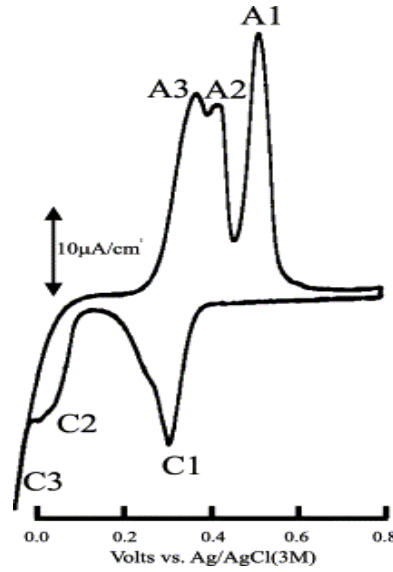


Şekil 2.13. 0,25 mM TeO₂ içeren 0,10 M HClO₄ çözeltisinde Au(111) elektrot ile (Ag/AgCl'ye karşı) kaydedilen dönüşümlü voltammogram. Tarama hızı: 100 mV/s [109].

Te'nin UPD davranışının incelendiği başka bir çalışmada, 0,25 mM HTeO₂⁺ iyonları içeren 20 mM H₂SO₄ destek elektrolitinde Te'nin Au(111) üzerindeki voltametri

davranışı rapor edilmiştir [110]. Şekil 2.14’de C1 olarak etiketlenen bir başlangıç piki yaklaşık 0,3 V’de (Ag/AgCl’ye karşı) meydana gelmiştir. Bu pik, Te’nin Au üzerinde tek-tabaka halinde birikmesine denk gelen dört elektronlu bir indirgenme sürecini göstermiştir (Eşitlik 2.3).

Voltamogramda C2 olarak işaretlenen ikinci katodik pik, yığın Te’nin indirgenmesinin başlamasından hemen önce 0,07 V civarında bir omuz olarak belirmiştir. Bununla birlikte, Te’nin yığın halde indirgenmesi yaklaşık 0,05 V’de başlamış ve voltamogramda C3 olarak etiketlenmiştir. Şekilde gösterilen anodik sıyırma pikleri, A3 ve A2 yığın sıyırma pikini göstermektedir (C2’ye karşılık gelen sıyırma piki). Burada, A2 ve C2’nin konjuge biriktirme ve sıyırma pikleri olduğu açıklanmış, A1 pikinin ise ilk Te UPD pikinin (C1) sıyırılmasına karşılık geldiği belirtilmiştir. Te’nin yığın halde indirgenmesinin başlangıcından önce gözlemlenen denge potansiyelinden daha pozitifte oluşan C2 piki (yaklaşık 0,07 V’de) nispeten yavaş birikme kinetiğine sahiptir ve tersinmez prosesi göstermiştir.



Şekil 2.14. Au(111)’ya ait 20 mM H₂SO₄ (pH=2,1) destek elektroliti ve 0,25 mM HTeO₂⁺ sisteminde alınan voltamogram (pH=2,1). Tarama hızı=5 mV/s [110].

2.7. Elektrokimyasal Yöntemlerin Teorileri

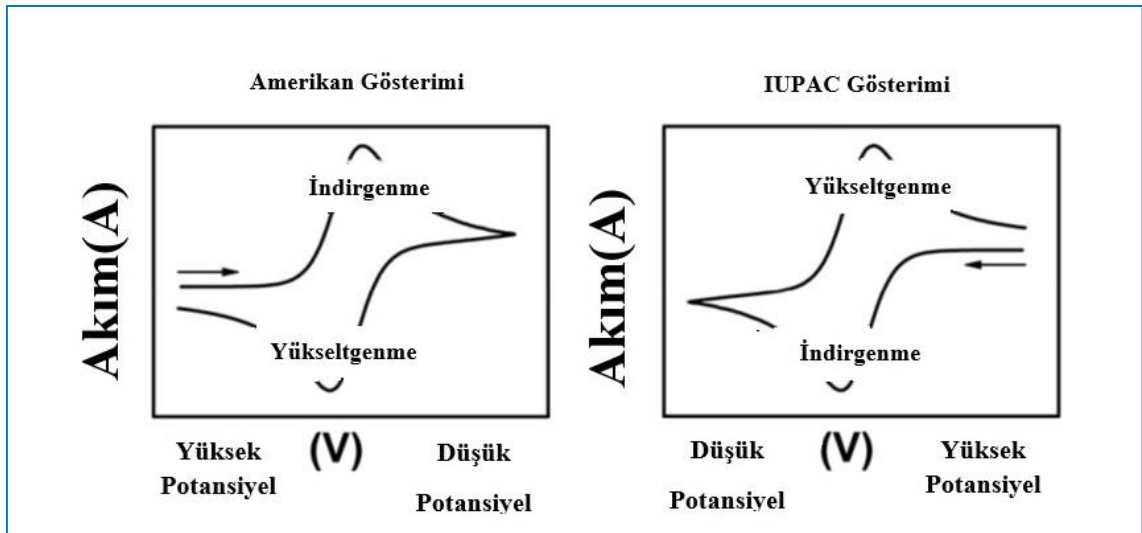
2.7.1. Potansiyel Kontrollü Elektroliz

Elektroliz işleminin tarihi, 1785 yılında Martinus van Marum'un statik elektrik jeneratörünün kalay ve çinkoyu tuzlarından azaltmak için kullanılmasıyla başlamıştır. Yığın elektroliz aynı zamanda potansiyostatik kulometri veya kontrollü potansiyel kulometri olarak da bilinmektedir. Bu yöntem, genellikle bir potansiyostat tarafından kontrol edilen üç elektrotlu bir sistem kullanan bir kulometri biçimidir. Bu yöntemin çalışma ilkesi oldukça basittir. Yığın elektroliz yöntemi, sabit potansiyel (potansiyostatik) veya sabit akım (galvanostatik) modlarında uygulanabilir. Potansiyel kontrollü elektroliz yönteminde, elektroliz potansiyeli genellikle, örneğin oksitlenen bir türün $E_{1/2}$ değerinden biraz daha pozitif veya indirgenmekte olan bir türün $E_{1/2}$ değerinden biraz daha negatif olacak şekilde seçilir. Böylece, kararlı durum voltamogramının sadece sınırlayıcı akım bölgesi içinde olacak şekilde ayarlanmış olur. Örneğin, çözeltide başlangıçta yalnızca oksitlenmiş moleküler türler varsa, çalışma elektrodunun potansiyeli, hızlı indirgemeye neden olacak kadar negatif bir değere ayarlanır ve çözeltide yalnızca indirgenmiş türler bulunana kadar bu değerde tutulur. Genel olarak, oran % 1'e (arka plan akımı olan artık akım) ulaştığında elektrolizin bitmiş olduğu kabul edilir. Nihai akım oranı da kullanıcı tarafından ayarlanabilir (% 1 varsayılan değerdir). Sonuçlar, şarj-zaman (Q-t) grafiğinde veya akım-zaman grafiğinde (I-t) görüntülenir. Elektrolizin hızı geniş yüzey alanına sahip çalışma elektrodu (platin tel örgü veya civa havuzu vb.) ve karşıt elektrot (platin bobin veya tel örgü vb.) kullanılarak artırılabilir. Faraday elektroliz ile ilgili yaptığı çalışmalarda kimyasal reaksiyon sırasında aktarılan yük miktarı ile elektrotlarda biriken madde miktarı arasında doğru orantı olduğunu ortaya koymuştur [111], [112], [113]. Faraday yasasına göre, elektroliz deneyi sırasında sistemden geçen toplam yük (Q), maddenin oksitlenmiş halinin başlangıçta mevcut moleküllerinin mol sayısı (N) ve elektron transfer sayısı (n) ile ilişkilidir. Burada F, Faraday sabitidir (96,500 C/mol). Böylece, n veya N biliniyorsa, bir diğeri kolaylıkla hesaplanabilir (Eşitlik 2.3) [114].

$$Q = nFN \quad (2.3)$$

2.7.2. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal süreçlerle ilgili bilgi edinmek amacıyla ilk olarak başvurulan en yaygın yöntemdir. Öncelikli ve yaygın bir yöntem olmasının sebebi birçok kimyasal sistemin hem kinetik hem de termodinamik detaylarına dair geniş deneysel bilgi ve kavrayış sunmasından ileri gelmektedir. CV, elektrokimyasal bir hücrede destek elektrolit içerisinde yer alan çalışma-referans elektrotlar arasında uygulanan gerilim sonucunda açığa çıkan akımın ölçülmesini temel alan bir yöntemdir. Dönüşümlü voltamogramları kaydetmek için en yaygın deneysel konfigürasyon, üçlü elektrot sistemine sahip bir elektrokimyasal hücreden oluşur. Üçlü elektrot sistemi bir karşıt veya yardımcı elektrot (C), referans elektrot (R) ve çalışma elektrodundan oluşur (W) ve tüm elektrotlar sıvıya daldırıldıktan sonra bir potansiyostata bağlanır. Potansiyostat, referans ve çalışma elektrodu arasındaki potansiyel farkın, IR (ohmik) düşüşünden kaynaklanan minimum girişim etkisi ile kontrol edilmesini sağlar. Bu konfigürasyonda referans elektrottan geçen akım da en aza indirilerek referans elektrotun polarizasyonu önlenir. Böylece çalışma ve referans elektrot arasında uygulanan potansiyel dağılımının sabit tutulması sağlanır. Bu yöntemde sisteme uygulanan uyarma gerilimi üçgensel dalga formundadır ve ölçümler sonrası kaydedilen akım-gerilim eğrilerine dönüşümlü voltammogram adı verilir [111] (Şekil 2.15). Üçgensel dalga formunda başlangıç potansiyelinden bitiş potansiyeline doğru ileri tarama gerçekleştirilir ve tarama bitiş potansiyelinden tekrar başlangıç potansiyele ulaşınca (geri tarama) bir döngü tamamlanmış olur. CV deneylerinde elde edilen voltamogramların Amerikan ve IUPAC olmak üzere ait iki farklı gösterimi vardır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Dönüşümlü Voltamogram Gösterimi [115].

Dönüşümlü voltametri katıların yanı sıra çözeltilerin, destek elektrolit eklenmiş veya eklenmemiş ortamların, emülsiyonların ve süspansiyonların, donmuş çözeltilerin, polimerlerin, membran ve sıvı/sıvı sistemlerinin ve enzimler veya bakteri kültürleri gibi biyolojik sistemlerin analizleri başarıyla gerçekleştirilebilir [116]. Ayrıca bu yöntemle çeşitli yüzeylerin karakterizasyonları, elektrokimyasal süreçlerin araştırılması, nitel-nicel analizlerin gerçekleştirilmesi mümkündür. Bu yöntem çeşitli yüzeylerin karakterizasyonları ve nicel araştırmalarının yanında başarılı bir yüzey modifikasyon yaklaşımı olarak da kullanılmaktadır [117]. Tüm bu araştırmalarda CV yöntemi organik/inorganik, polimerler, iletken filmler ve yarıiletkenler dâhil olmak üzere çok çeşitli bileşiklerle etkin bir şekilde çalışabilmektedir. Tez çalışmasında UPD özelliğinin incelenmesi dönüşümlü voltmetri (CV) tekniği ile incelenmiştir.

2.8. Karakterizasyon Metotları

2.8.1. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS, katı bir malzemenin yüzeyi hakkında atomik ve moleküler bilgi sağlayabilen spektroskopik bir tekniktir. Yüzeğe X-ışını gönderilmesi sonucunda yüzeyden kopan fotoelektronların ölçülmesi prensibine dayanan bir spektroskopik tekniktir. Yüzey, kendisini oluşturan atomların elektronlarından oluşur. X-ışını ile etkileşimden dolayı yüzeyden kopan fotoelektronlar, yüzeydeki atomlar ve dolayısıyla kimyasal birleşim hakkında bilgi verir. Fotoelektronlar derinlerden saçılmazlar, sadece yüzeyden saçılırlar dolayısıyla elde edilen sinyaller yüzey hakkındadır [118]. X-ışınları yüksek enerjili elektromagnetik dalgalardır bu nedenle malzemelerin katmanlarını geçerek derinlere nüfuz ederler ve X-ışınlarının yüzeyden kopardıkları fotoelektronlar ölçülür (Şekil 2.16). Ölçümler yüksek vakumlu ortamda gerçekleşir, bu sebepten dolayı vakum pompalama sistemi kullanılır ve numune ultra yüksek vakum odasına konularak deneyler burada gerçekleşir. X-ışınlarının yüzeye gönderilmesi sonucunda yüzeyden kopan fotoelektronların enerjileri elektron analizörü ile ölçülür. Böylece belli enerjilerdeki fotoelektronların sayısı ölçülür [111], [119], [120]. Ölçülen fotoelektronlar yüzeyin üzerindeki kimyasal bileşikten kopan değerlik elektronlarıdır. Kopan fotoelektronların enerjisi, üzerlerine gelen X-ışınının enerjisine ve yüzeydeki kimyasal bileşime bağlıdır [119], [120].

Bu teknikte elektronları iç kabukta bulunan ve çekirdeğe güçlü bir şekilde bağlı iç kabuk elektronları, yörüngelerde çekirdeğin etkisiyle dolaşan yörünge elektroları ve en dış kabuklarda bulunan serbest elektronlar şeklinde düşünülebilir. Genelde X-ışını ile etkileştikten sonra kopan yüzey fotoelektronları serbest elektronlardır. Yörüngedeki bu elektronların farklı bağlanma enerjileri (E_b) vardır. Bağlanma enerjileri, X-ışınına maruziyet ve malzemedeki özel elektron dizilimi gibi çeşitli etkilere bağlıdır. Her elementin bağlanma enerjisi kendine özgüdür bu sebepten dolayı XPS tekniği belirleyici bir tekniktir. Birçok elementin bağlanma enerjileri ölçülmüştür ve bilinmektedir. Fotoelektronların pikleri bu bağlanma enerjilerinden gelir.

$$E_b = h \cdot f - E_{kin} - W_f \quad (2.4)$$

$h \cdot f$: Gelen X-ışını Enerjisi

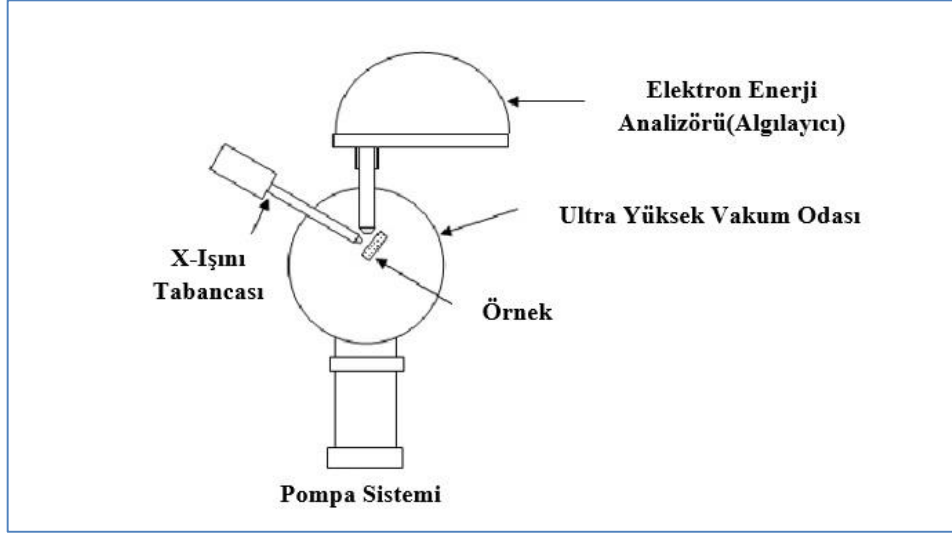
E_{kin} : Saçılan elektronların Kinetik Enerjisi

W_f : İş Fonksiyonu

XPS, numune yüzeyindeki atomların yükseltgenme durumu/basamağı hakkında bilgi elde etmek için de kullanılabilir. Çekirdek düzeyinde bağlanma enerjileri ve bağlı yoğunlukları, atomik tanımlama ve bağlı konsantrasyonun belirlenmesini sağlar. Ek olarak, tam çekirdek seviyesi E_b , kimyasal bağın doğasına ve E_b 'yi etkileyen ve kimyasal kaymayı üreten komşu atomların varlığına bağlı olarak değişir. E_b , başlangıç durumu atomunun ve son durum iyonunun toplam enerjileri arasındaki farkla belirlenir: kimyasal bağın hem atomun başlangıç durum enerjisi hem de iyonun oluşturduğu nihai durum fotoelektronun emisyon enerjisi üzerinde açıkça bir etkisi oluşur. Bileşikteki elementler farklı stokiyometrilere olduğu için bağlanma enerjilerinde kimyasal kayma meydana gelir. Belli bir bölgede oluşan piklerin varlığı o elementin varlığını gösterir. Piklerin şiddeti ise o elementin yüzeyde bulunma oranlarını gösterir.

İncelenecek olan numunenin yüzey kimyasının karakterize edilmesinde elde edilebilecek ilk bilgi, mevcut elementlerin tanımlanmasıdır. Bunu başarmak için, periyodik tablodaki tüm elementlere ait pik oluşturmayı sağlayacak bir enerji bölgesi üzerinde geniş tarama spektrumu kaydedilir. Genellikle yazılıma dahil edilen bir veri tabanı sayesinde her bir pik belirlenebilir. Bu pikler elementin sembolünü ve piki oluşturan çekirdek seviyesini

(O1s, C1s ve N1s gibi) gösterir. Sembolün ardından üç harfli etiketlenmiş pik, bir Auger pikine denk gelir. Bu nedenle, yüzey bileşimi (elementel) analizi, atomların spesifik pik noktaları tanımlanarak gerçekleştirilebilir. Fotoelektron piklerine ait bağıl alanlarının ölçülmesi yoluyla nicel bilgi de elde edilebilir, böylece numunenin bileşiminin belirlenmesine izin verilir.



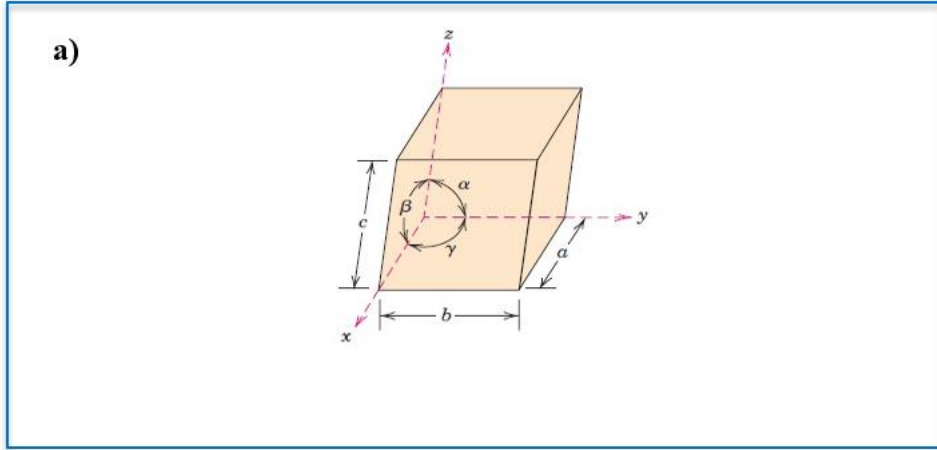
Şekil 2.16. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi [121].






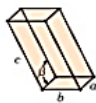
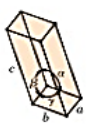
2.8.2. X- Işını Kırınımı

Katılar, maddeyi oluşturan atom, iyon ve moleküllerin bir arada bulunduğu ve bundan dolayı belli bir hacmi bulunan yapılardır. Katılar genel olarak amorf katılar ve kristal katılar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bu ayrım yapılırken atomlar, iyonlar ve moleküllerin geometrik düzeni temel alınmıştır. Amorf katılarda atomlar, iyonlar ve moleküller bir aradadır, ancak herhangi bir geometrik düzene sahip değildirler. Kristal katılarda atomlar, iyonlar ve moleküller arasında geometrik bir düzen bulunur [13,14,122]. Doğadaki birçok madde kayalar, mineraller, ilaç molekülleri, üretilen çeşitli özellikteki malzemelerin hepsi kristal yapıdadır. Kristal yapıdaki bilinmesi gereken en önemli kavram polikristal ve monokristal kavramıdır. Geometrik yapıdaki bir kristal düzeninde birden fazla geometrik kristal düzeni var ise buna polikristal adı verilir ancak, tek bir düzen var ise buna monokristal adı verilir [14], [13], [122].

Birkaç birim hücreden oluşan kristal çekirdeği kristal büyütme yöntemleri ile bitişik duruma gelir. Katılaşmanın tamamlanması ile düzgün olmayan bir form haline gelirler. Tanecikli yapıdadırlar. Sahip oldukları bu tanecikli yapılar birleşerek tam bir katman haline gelir. Kristallerin oluşturduğu bu geometrik düzene örgü adı verilir. Örgü üzerine atomlar, iyonlar ve moleküller her biri bir nokta gelecek şekilde yerleşerek kristalin yapısını oluştururlar. Örgü üzerindeki bu noktalara yerleşen atom, iyonlar ve moleküllere ise baz adı verilir, dolayısıyla kristal baz olan atomlar, iyonlar ve moleküllerin örgü boyunca yerleşmesi ile oluşurlar [14], [13], [122].

Kristal yapı çok detaylı ve karmaşık bir yapı olduğu için daha iyi anlaşılması için çeşitli metodik yaklaşımlar oluşturulmuştur. Bunlardan en önemlisi birim hücre yaklaşımıdır. Birim hücreye göre örgü adı verilen geometrik düzen 6 adet parametre ile ifade edilir. 3 adet her bir geometrik boyutu belirten parametre a , b , c ve 3 adette bu geometrik boyutların açılarını belirten α , β , γ parametreleri ile belirlenir (Şekil 2.17.a). Kendisini tekrar eden birim hücrelerde 7 kristal sistemi bulunur (Şekil 2.17.b).



b)	Kristal Sistemi	Eksenlerarası İlişki	Eksenlerarası Açılar	Birim Hücre Geometrisi
	Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
	Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	Rhombohedral (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
	Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
	Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

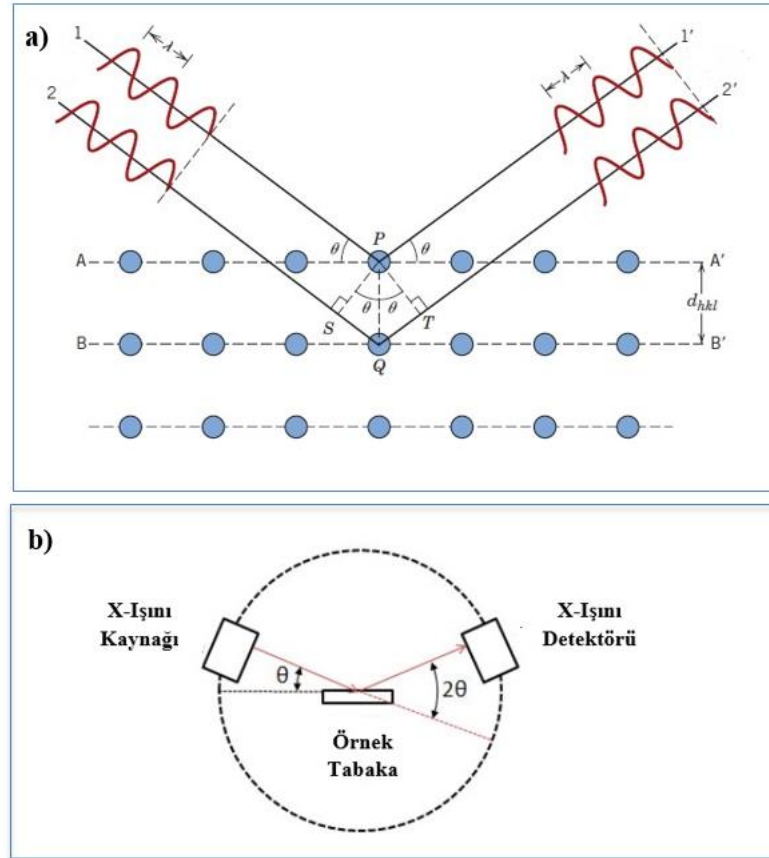
Şekil 2.17. a) Birim Hücre ve b) Kristal Sistemleri ve Bravais Kafesi [14].

Atomlar moleküller ve iyonlar kristal içerisinde özel olarak konumlanırlar. Kristalin birim hücresindeki atom konumları x, y, z şeklinde yazılarak ifade edilirler. Atom konumlarının oluşturduğu düzlemler (hkl) şeklinde miller indisleri denilen değerler ile ifade edilirler. Konum değerlerinin tersi alınır ve tam bir sayı elde etmek amacıyla bir katsayı ile çarpılır bu şekilde miller indisleri belirlenir.

Kristal yapısı ve birim hücreleri belirlenen bir kristal yapıda artık tek olay sadece bu yapının tekrarı kalmıştır. Yapı simetrik, yansıma, dönme ve kayma desenlerinde hareket ederek kendisini tekrar eder. Tekrar bazen bunların dışında kayma örüntüleri olarak tekrar edebilir, burada bunu ifade eden öteleme vektörüdür.

X-Işınları doğaları gereği dalgalı boyları düşük ve frekansları yüksek elektromanyetik dalgalar oldukları için son derece enerjileri yüksektir. Bu nedenle her türlü malzemenin içerisinde girişim yapabilme özellikleri bulunmaktadır. Kristal yapılar ile etkileştiklerinde iç katmanlara doğru kristalin geometrik olarak düzgün sıralanmış atomları, iyonları ve molekülleri ile karşılaşarak girişim yaparlar. Bu özelliklerinden dolayı insan yaşamı için gerekli birçok maddeyi analiz etmek şansı ortaya çıkmıştır zira minerallerden, çeliğe ve hatta ilaçlara kadar katı halde bulunabilen her maddenin yapısı X-ışınlarının oluşturduğu bu girişim sayesinde çözülebilmektedir [123], [124], [125].

X-Işınları kristalin derin yerlerine nüfuz ederek kırınım deseni oluştururken Bragg yasası ile hareket ederler (Şekil 2.18.a). Gelen X-ışınları kristal ile etkileştiklerinde kırınımına uğrayarak detektörler tarafından algılanırlar (Şekil 2.18.b). Kırınım olayı miller indislerinin oluşturduğu düzlem ile gerçekleşir.



Şekil 2.18. a) Bragg Yasası Gösterimi [19] ve b) XRD Difraktometresi.

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta \quad (2.5)$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.6)$$

Kristal yapıda olmayan maddeler çeşitli aşamalar ile kristallendirilerek XRD analizi yapılır.

X-Işınları aynı fazda olan elektromanyetik dalgalardır. Burada Aynı fazda ancak kristalin farklı konumlarındaki atom, iyon ve moleküllere çarpar ancak burada uğradıkları kırınım sonucu faz kayması meydana gelir.

d_{hkl} mesafesi aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.7)$$

a: örgü parametresidir.

X-Işınları Co, Mo, Fe, Cr olan elektrot plakalara yüksek enerjili elektronların gönderilmesi sonucu bu plakalardan saçılan ışınların ters yüklü bir plaka tarafından çekilmesi prensibine dayanan X-Işını Tüpü ile üretilir. X-Işını Tüpü ile üretilen X-Işınları örneğe belli açılarla yollanarak detektör tarafından örnekten saçılan ışınlar tespit edilir.

2.8.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi

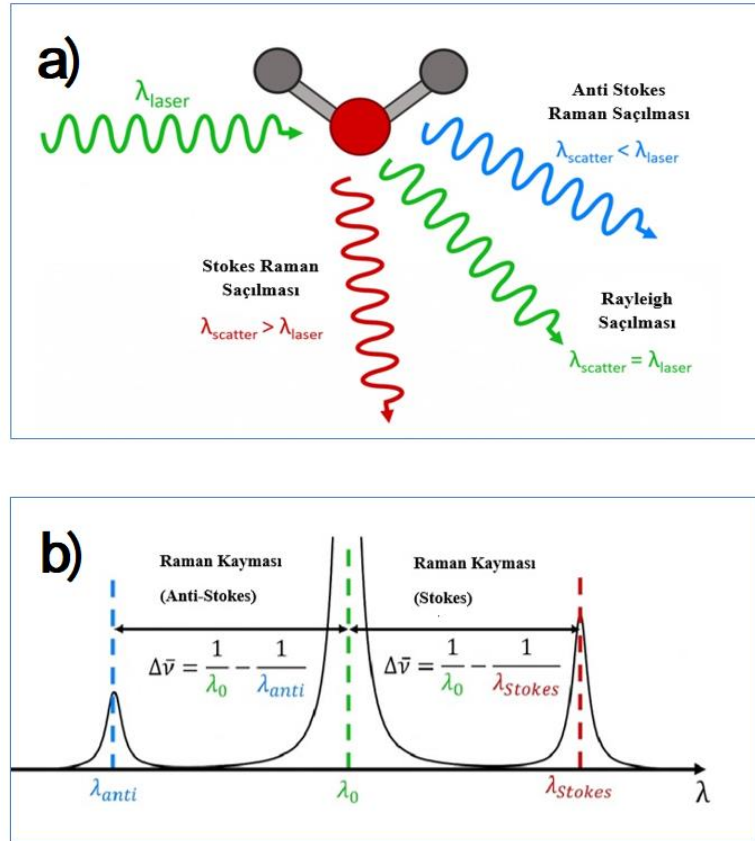
UV-Görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, sentezlenen yarıiletken ince filmlerin absorpsiyon yaptığı dalgaboyu aralığında optik özelliklerinin değerlendirilmesinde ve malzemenin bant genişliğinin karakterizasyonunda kullanılmaktadır [7,126,127]. Bu teknikte 200-800 nm dalgaboyu aralığında absorpsiyon spektrumu kaydedilir. Bir yarıiletken, uygun enerjili bir ışına ile uyarıldığında, değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçerken, geride boşluklar (delikler) bırakarak elektron-boşluk çiftlerinin oluşumuna neden olurlar. Elde edilen absorpsiyon spektrumu, elektronik geçişlere denk gelen farklı bantlardan oluşur. Malzemenin bant genişliği enerjisinin hesaplanmasında aşağıda verilen denkleme göre, sistemin UV-Görünür Bölge absorpsiyon spektrumlarından Tauc eğrisi yaklaşımı kullanılır:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g) \quad (2.8)$$

α ; absorpsiyon katsayısı, h ; Plank sabiti, B ; bant parametresi ile ilişkili bir sabit, E_g ; bant genişliği enerjisi, ν ; gelen ışığın frekansını belirtmektedir. Buradan indeks değeri n ; 0,5 olduğunda doğrudan geçişe, 2 olduğunda ise izin verilen dolaylı geçişe karşılık gelir [7,128–130]. Mevcut sistemin doğrudan bant genişliği, $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ grafiği çizilerek ve absorpsiyon kenarının başlangıcına yakın lineer kısmın enerji eksenine ekstrapolasyonu yapılarak tahmin edilir.

2.8.4. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisinin genel mantığı monokromatik bir ışık kaynağından gelen elektromanyetik dalganın numune ile etkileşerek numuneden saçılan elektromanyetik dalgaların ölçülmesidir. Numuneden saçılan bu elektromanyetik dalgalar farklı dalgalarda dolayısıyla frekanslarda olabilirler. Bu nedenden dolayı numune hakkında numuneye özel bilgiler içerirler [111], [131], [132].



Şekil 2.19. a) Raman Saçılması ve b) Stokes, Anti Stokes Hatları ve Frekans İlişkisi.

Raman spektroskopisi tekniğinde saçılan ve detektör tarafından algılanarak bir sinyale dönüştürülüp grafikteki pikler hakkında bilgi veren saçılma türleri şekilde belirtilmiştir. Moleküler ve atomik düzeydeki saçılma olayları numuneye gelen elektromanyetik dalganın soğurulmadığı zaman meydana gelir. Bu olayda elektronların elektromanyetik dalga yapısındaki fotonları soğurarak daha yüksek enerji seviyelerine geçmesi gerekirken gelen elektromanyetik dalgayı alarak saçılma yaparlar (Şekil 2.19.a). Rayleigh saçılmalarında numune üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın dalga boyu ile numuneden saçılan elektromanyetik dalganın dalgaboyu birbirine eşittir. Bu olay yorumlandığında her iki elektromanyetik dalgasında enerji değerlerinin birbirine eşit olduğu gözlemlenir. Dolayısıyla gerçekleşen bu saçılma mekaniksel olarak elastik bir saçılmadır çünkü enerji değeri korunmuştur, kayıp olmamıştır. Enerjinin korunduğu dalgaboylarının değişmediği saçılmaların yanında elastik olmayan saçılmalar da bulunmaktadır. Saçılan elektromanyetik dalganın dalgaboyu, gelen elektromanyetik dalganın dalgaboyundan büyüktür. Bu olay elektromanyetik dalganın enerjisinde azalmanın olduğunu ifade eder. Bu durumda numunedeki kimyasal yapıya özel bir durum olduğunu ortaya çıkarır ve enerjide yaşanan bu şekildeki kaybın bir elastik olmayan saçılma nedeniyle gerçekleştiğini ifade eder.

Raman hatları aynı zamanda Stokes hatları olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.19.b). Floresans ve Raman spektroskopisi farklı olaylar olmasına rağmen temelde saçılmalar birbirlerine çok benzer bu nedenden dolayı bu şekilde adlandırılmıştır. Böyle bir olayın gerçekleşmesinin temel nedeni moleküllerin elektromanyetik dalganın foton yapısıyla etkileşmesi ile beraber farklı titreşim düzeylerine geçmeleri bu titreşim enerji düzeylerinde titreşim hareketi yapmalarıdır. Bu etkileşim genelde elektromanyetik dalganın enerjisinin soğurulması şeklinde olur. Bundan dolayı saçılan elektromanyetik dalganın dalgaboyu büyük ve enerjisi düşüktür. Ancak bu etkileşimde moleküllerin kimyasal bağ yapılarından dolayı çok az sayıda foton enerjisini aktarabilir. Bundan dolayı karakteristik bir özelliği vardır. Özetle etkileşimden sonra titreşim enerjisi artan moleküllerden saçılan elektromanyetik dalganın dalgaboyu büyüyerek enerjisi düşer çünkü gelen elektromanyetik dalganın enerjisi moleküllerin titreşim enerjisi olarak kullanılır. Raman-Stokes hatlarında moleküllerin titreşim enerjilerinden dolayı daha fazla şiddet ortaya çıkar. Düşük konsantrasyonlu moleküllerde Raman etkisinin zayıf olması söz konusudur. Elektromanyetik dalganın soğurulması ile oluşan geçişler kuantize

geçişlerin varlığını gösterir. Raman-Stokes hatlarının şiddeti gelen elektromanyetik dalga kaynağındakinden çoğu zaman oldukça düşüktür ancak çok iyi sinyaller alınır. Her Raman hattı kendisine yakın olan hatlar tarafından uyarılır.

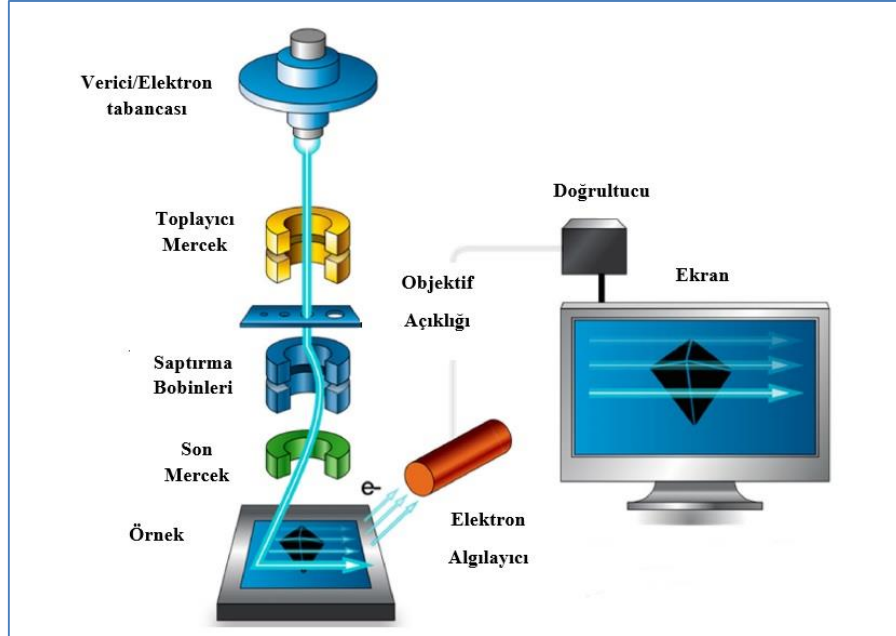
Anti-stokes saçılmasında gelen elektromanyetik dalganın moleküller tarafından daha az soğurulduğu gözlemlenir. Bu nedenle molekül titreşim enerji düzeyine geçemeyerek titreşim hareketi yapmaz dolayısıyla gelen elektromanyetik dalganın enerjisi azalmaz ve dalgaboyu büyümmez. Grafikte daima Raman-stokes hatlarından zayıftır. Anti-stokesda grafikteki şiddet düşer çünkü molekül enerjisi düşüktür. Enerji kaybı fazla olmadığından daha durgun bir yapı söz konusudur.

2.8.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, yüksek voltaj ile hızlandırılan elektronların inceleme yapılacak olan örnek üzerine mercekleme gibi odaklayıcı optik elemanlar ile odaklanarak numuneden saçılan elektronların detektörlerle algılanarak bu algılanan sinyallerin işlenmesi sonucu numunenin yapısına ait bilgi edinilmesidir. Elektronlar elektron tabancası adı verilen bir sistem ile üretilir. Bu sistem içerisinde bulunan filament yüksek voltaj ile ısıtılarak elektronlar elde edilir (Şekil 2.20). Saptırma bobini, elektron demetinin yüzeyde tarama yapabilmesi için elektron demetinin soldan sağa ve yukarıdan aşağıya taramasını sağlayarak elektron demetinin numunenin yüzeyi üzerinde gezmesini sağlar. Burada saçılmayı önlemek amacıyla bitiş merceği kullanılır. Numune yüzeyinden saçılan elektronlar detektörler tarafından algılanır, ancak sinyal yeterli değildir. Bunun için amplifikatör ile yükseltilerek görüntüye dönüştürülür [133], [134].

SEM analizi için numune hazırlanırken numune yüzeyi temiz ve numune vakuma karşı dirençli olmalıdır. Numune stab ile elektriksel olarak temaslı olmalıdır. SEM analizinde numune üzerine yönlendirilen elektronlar numune ile etkileştikten sonra çeşitli saçılmalar elde edilir. Auger elektronları numunenin atomlarının dış yörüngelerinde elastik olmayan girişim sonucu oluşur ve numune yüzeyi hakkında bilgi edinilir. Sekonder elektronlar yörünge elektronları ile yapılan girişim sonucu yörüngeden atılan veya enerjisi azalan elektronlar numune yüzeyine toplanır, yüzeyin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği

için yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntülerin elde edilmesi için kullanılır. Geri saçılan elektronlar elektron demeti ile 180° açı yaparak elastik olarak saçılırlar ve 300 nm kadar derin bölgelerden bilgi edilebilir sağlayabilir.



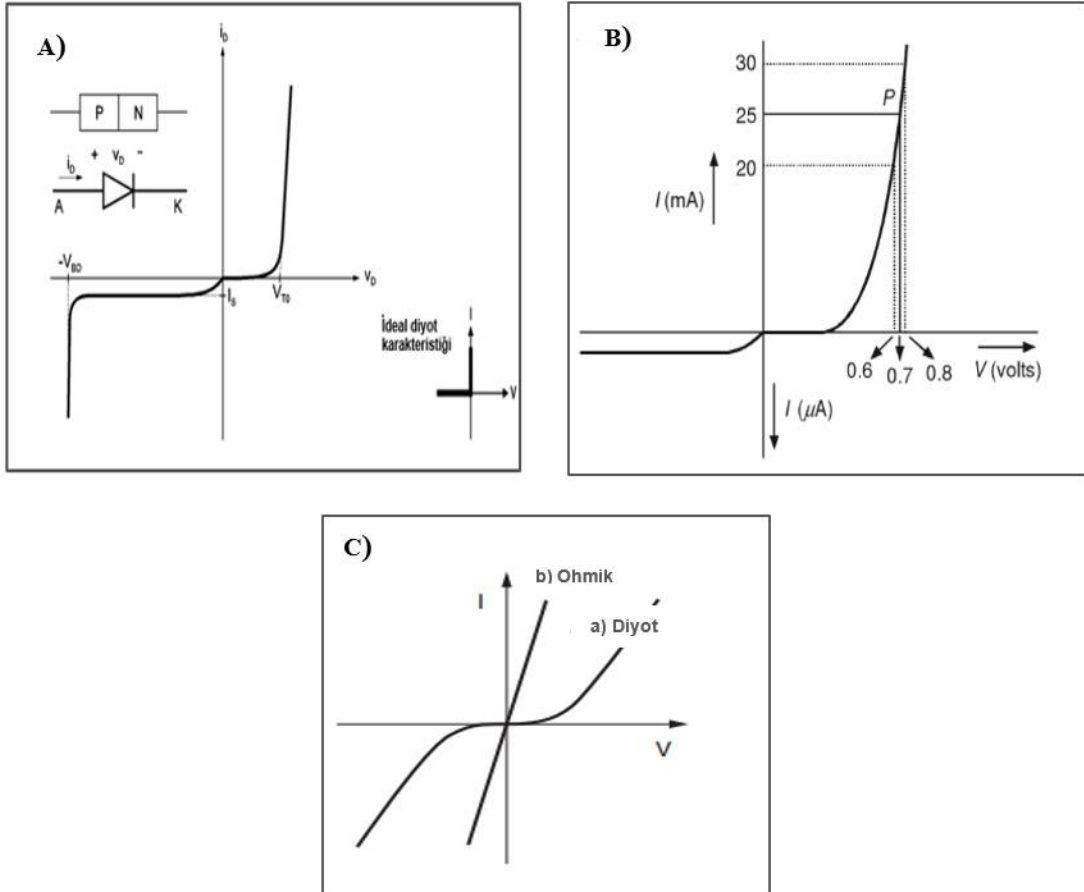
Şekil 2.20. Taramalı Elektron Mikroskobu Şematik Diyagramı [135].

2.8.6. Elektriksel Karakterizasyon (I-V)

Silikon gibi saf kristal yarıiletken bir malzemenin bir tarafına donör safsızlıkları ve diğer tarafına bir alıcı safsızlık verilirse, bir p-n bağlantısı oluşur. Devre bileşeni olarak bir p-n bağlantısının karakteristik bir özelliği, elektrik akımının bir yönde kolayca akmasına izin veren ancak ters yönde akışı engelleyen bir diyot oluşturmaktır [87]. p-tipi malzemede, başlıca akım taşıyıcı olan delikler, n-tipi yarıiletkenlerde taşıyıcı olan elektronlardır. Bu delikler ve elektronların daha fazla difüzyonuna karşı potansiyel bir enerji bariyeri oluşturulur. Akım-gerilim, (I-V) eğrileri, bir elektronik cihazdan geçen akım ile iki ucu boyunca uygulanan voltaj arasındaki ilişkiyi gösterir, dolayısıyla bir elektronik cihazın çalışma özelliklerini tanımlar.

Diyotlar doğrusal olmayan cihazlardır (I-V karakteristik eğrileri düz bir çizgi değildir). Bir yarıiletken diyot temel olarak uçlarında harici voltajın uygulanması için sağlanan

metalik kontaklara sahip bir p-n bağlantısıdır. Bir p-n bağlantı diyotu için devre sembolü Şekil 2.21.A’da gösterilmiştir. İçteki ok cihazın p-tipi ucuna karşılık gelir ve n-bölgesine doğru akımın akış yönünü gösterir. p-n eklemi ile yapılmış malzeme olan diyotlar akımı tek yönlü olarak iletirler. Burada V_{T0} diyodun akım geçirmeye başladığı gerilimdir, I_s ise ters yöndeki doyma akımıdır. İdeal bir diyot, yalnızca diyot ileri doğru eğilimli olduğunda gerçekleşir ve diyot boyunca voltaj düşüşü sıfırdır. Farklı voltajlarda çalıştırıldıklarında aynı direnci gösterirler. Şekil 2.21.B, diyot voltajının bir fonksiyonu olarak (doğrusal olmayan) diyot akımının bir grafiğini göstermektedir. Bir diyodun R direnci, voltajın akıma oranı olarak tanımlanır. Bir diyodun I-V karakteristiği üzerindeki herhangi bir noktada, direnç R , çalışma noktasını orijine birleştiren bir çizginin eğiminin tersine eşittir.



Şekil 2.21. A) Bir diyodun I-V karakteristiği ve diyot sembolü [136]. B) Bir P noktasındaki diyot direnci. C) Diyot davranışı ile ohmik kontak davranışının karşılaştırılması.

Bir cihazın çalışması için gereken elektrik akımı yarıiletken üzerine uygulanır ve yarıiletken içinde üretilen sinyal bu elektrotlar aracılığıyla dış devreye iletilir. Bununla birlikte, bir metal ile yarıiletken arasındaki temas, Fermi seviyesi hizalaması nedeniyle temas arayüzünde bir taşıyıcı kaymasına neden olur, yarıiletken yüzeyinde bir taşıyıcı eksikliği meydana gelir ve arayüzde bir enerji bariyeri oluşturur. Sonuç olarak metal ve yarıiletken arasında diyot benzeri doğrultma karakteristikleri oluşur ve cihazın çalışmasını kesintiye uğratan ekstra potansiyel üretilir. Yarıiletken ve metal elektrotlar arasında istenen özellikleri elde etmek için elektrik akımının serbest akışı gereklidir ve Ohm yasası uygulanabilir olmalıdır; Ohm yasasını izleyen böyle bir temas ohmik kontak denir (Şekil 2.21.C). Dirençlerdeki doğrusallık ohm kanunu adı verilen yasa ile açıklanır. Akım değerinin gerilim değeri ile beraber değişimini ifade eder. Bir ohmik kontak, bir cihazın önemli bir parçasıdır, çünkü yarıiletken kristal kalitesi ve yapıları mükemmel olsa bile, ohmik kontak zayıf özelliklere sahipse cihaz karakteristiği elde edilemez.

Yarıiletken ince filmlerin elektriksel özellikleri, mikroelektronik endüstrisinde büyük pratik ilgi görmektedir. Yarıiletkenlerin iletkenlik tipi (n-tipi veya p-tipi) Hall ölçümleri yapılarak ve taşıyıcı konsantrasyonunun işaretine göre değerlendirilir [137]. Dört nokta prob karakterizasyonu, ince filmlerin ve yarıiletken malzemelerin öz dirençlerinin ölçülmesinde standart bir yöntemdir. Bu yöntem, numune, bir substrat üzerine biriktirilmiş ince bir yarıiletken malzeme formunda olduğunda kullanılır. Numunenin boyutu milimetredir ve belirli bir kalınlığına sahiptir. Birbirinden eşit mesafede düz bir çizgide doğrusal olarak düzenlenmiş dört probdan oluşur. Temel olarak, malzeme üzerinde iki probun ucu arasından akım geçirildiğinde, diğer iki prob boyunca oluşan elektriksel potansiyel farkın ölçülmesine dayanır. Ohm yasasına bağlı olarak ölçülen iletkenlik değeri, malzemenin film kalınlığına, numunenin şekline ve boyutuna ve probların konumlarına bağlı olarak değişmektedir.

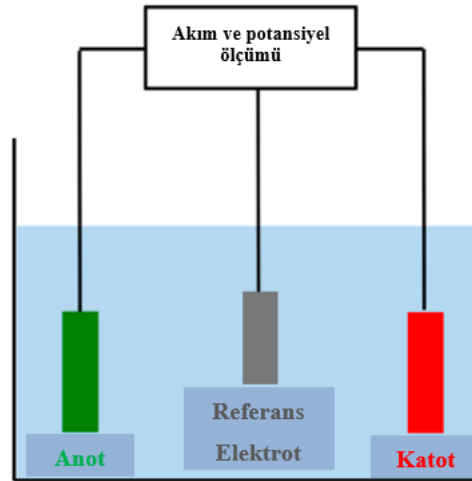
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan reaktif ve çözeltiler

Bileşiği oluşturan elementlerin kaynağı olarak $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ (1461,99 g/mol) CuSO_4 (249,68 g/mol), TeO_2 (159,60 g/mol) ve ayrıca çözücü ve destek elektrolit ortamı için kullanılan HCl , HNO_3 ve KCl (74,55 g/mol) reaktifleri Merck'ten (Almanya) temin edilmiştir. 0,1 M CuSO_4 stok çözeltisi deiyonize suda hazırlanmıştır. Tellürün 0,1 M sulu çözeltisini hazırlamak için TeO_2 3 mL derişik HNO_3 çözeltisi içinde çözüldükten sonra 25 mL'lik bir hacme balon jodede seyreltilmiştir. Destek elektrolit çözeltisi olarak ise 0,05 M KCl içeren 0,4 M HCl sulu çözeltisi ($\text{pH}<1$) kullanılmıştır. UPD ile kodepozisyon çözeltisi; 0,05 M $\text{KCl}/0,4$ M HCl çözeltisinde 1 mM Cu , 1 mM Bi ve 0,5 mM Te içerecek şekilde taze olarak hazırlanmıştır. Deneylelerden önce, tüm çözeltilerden 10 dk boyunca N_2 gazı geçirilerek ortamdaki O_2 uzaklaştırılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

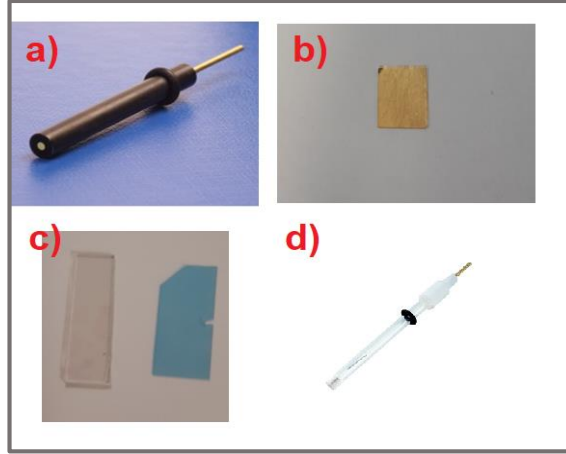
Dönüşümlü voltametri ve sabit gerilimde elektroliz çalışmaları CHI 660C model (CH Instruments, ABD) potansiyostat/galvanostat ile klasik üçlü elektrot sistemde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Üçlü Elektrot Sistemi Şematik Gösterimi [138].

Element ve bileşiklerin UPD gerilimlerinin araştırılması, kodepozisyon ile sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu için yapılan çalışmalarda çalışma elektrodu olarak polikristalin Au (0,0314 cm²) (Şekil 3.2-a), referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) (Şekil 3.2-d) ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Ayrıca karakterizasyon çalışmaları için gerçekleştirilen kaplamalarda çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit kaplı polietilen tereftalat (ITO-PET), ITO-cam elektrotlar (Şekil 3.2-c) ve Au plaka (Şekil 3.2-d) uygulanmıştır. Tüm ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

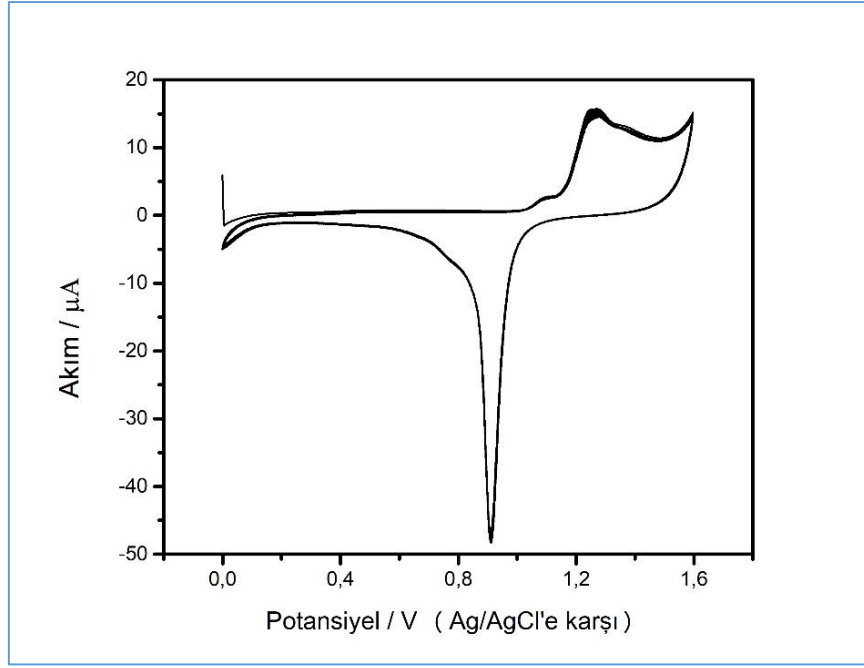
Sentezlenen nanofilmin morfolojik analizi, 10 keV'lik bir elektron ışını enerjisi ile çalıştırılan EVO 50 EP SEM mikroskopu (Carl Zeiss, Oberkochen, Almanya) ile gerçekleştirilmiştir. Yarıiletkenlerin optik karakterizasyonunda 200–800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis-NIR spektrofotometresi (Shimadzu/Japan) kullanılmıştır. Sentezlenen yarıiletkenlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) (Tescan GAIA 3 FIB-SEM/Çek Cumhuriyeti) kullanılarak aydınlatılmıştır. Yarıiletken filmlerin yapısal karakterizasyonu, X-ışını difraktometresi (XRD, The PANalytical X'Pert Pro MPD, Multi-Purpose Diffractometer, monokromatize bir Cu Ka radyasyon kaynağı $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ile donatılmış) ile difraksiyon açısı (2θ) $10^\circ - 80^\circ$ arasında analiz edilmiştir. Sentezlenen filmin yapısal karakterizasyonu için WITEC Alpha 300S SNOM taramalı yakın alan optik mikroskopi sistemi (Scanning Near Field Optical Microscopy)-konfokal Raman mikroskop (Alpha300R) cihazıyla Raman spektrumu kaydedilmiştir (uyarma dalgaboyu; 532 nm, lazer gücü; 10 mW). Filmlerin elementel bileşimini ve yükseltgenme basamaklarını belirlemek için “K-Alpha monokromatik yüksek performanslı X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) (K-Alpha, Thermo, İngiltere) kullanılmıştır. Elektriksel karakterizasyon ile bileşiğin direnç, diyot davranışı ve n-tipi veya p-tipi iletken özelliğinin belirlenmesi için filmlerin akım-voltaj karakteristiği (I-V eğrisi, 6430 Keithley alt femtoamper uzak kaynak ölçer) ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.2. Kullanılan elektrotlar a) Au disk, b) Au levha, c) ITO ve d) referans elektrot.

3.3. Elektrokimyasal Prosedür

Tüm elektrokimyasal deneylerden önce Au elektrotlar 1,0; 0,3 ve 0,05 mikronluk gamma alümina tozları ile zımparada mekanik olarak temizlenmiştir. Daha sonra, 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 0,0 V ile + 1,6 V (Ag/AgCl'ye karşı) potansiyel aralığında sabit bir voltamogram elde edilinceye kadar dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 3.3). Böylece elektrot, elektrokimyasal olarak da temizlenmiş ve yüzey temizliği kontrol edilmiştir. Ayrıca mekanik ve elektrokimyasal olarak yüzey temizliğinin yeterli olmadığı durumlarda saf etanol ile de sonikatörde en az 10 dk temizleme işlemine tabi tutulmuş ve yüzeylerdeki bütün kirliliklerin yok olduğu elektrokimyasal olarak tespit edilmeden yeni çalışmaya başlanmamıştır.



Şekil 3.3. Au elektrot ile 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen 50 döngü dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 100 mV/s).

Literatürde Cu, Bi ve Te'nin aynı çözeltide UPD bölgelerindeki elektrokimyasal davranışlarının belirlendiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. UPCD çalışmalarına başlamadan önce ilk olarak UPD potansiyellerini belirlemek için farklı potansiyel aralıklarında Cu, Bi ve Te elementlerinin elektrokimyasal davranışları CV ile incelenmiştir. Ancak bu potansiyel değerleri üçlü bileşik sentezi için sadece bir önfikir verdiğinden kodepozisyon için elektroliz potansiyelleri yeniden belirlenmiştir.

UPD tabanlı kodepozisyon ile biriktirme için Au substratlar üzerinde potansiyel kontrollü elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda dönüşümlü voltametrinin yanı sıra, potansiyel kontrollü elektroliz tekniği de kullanılarak her bir element için en uygun ortamı bulmak amacıyla literatürde yer alan bilgiler ışığında pek çok ön deneme çalışmaları yapılmıştır. En uygun biriktirme potansiyelini ve bileşenlerin konsantrasyonlarını belirlemek için farklı konsantrasyonlar ve potansiyeller çalışılmıştır. Bileşenlerin UPD ile yığın depozisyon potansiyelleri arasındaki bir bölgede Cu, Bi ve Te'nin elektrot yüzeyinde birlikte depozit olması için uygun depozisyon potansiyelinin belirlenmesi için ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elektroliz sonrası kaplanan film, boş elektrolit ortamı ve ardından saf suya daldırılarak yıkanıp saf azot gazında kurutulduktan

sonra tanık çözeltide (0,4 M HCl - 0,05 M KCl) dönüşümlü voltamogramları incelenmiştir.

Böylece, üç elementin de UPD pik potansiyellerinin gözlemlenebildiği -0,6 V ile -0,8 V potansiyel aralığında (Ag/AgCl'ye karşı) destek elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. Au elektrotta $Cu_xBi_yTe_z$ 'nin elektrokimyasal davranışının araştırılması için destek elektrolit çözeltisi içerisinde 1 mM Cu, 1 mM Bi ve 0,5 mM Te olacak ayarlanan çözelti her deney öncesi taze bir şekilde hazırlanmıştır. Çalışılan şartlarda Cu, Bi ve Te'nin eşzamanlı biriktirilmesi için 0,075 V'lik biriktirme potansiyeli (Ag/AgCl'ye karşı) tespit edilmiştir. 2 boyutlu bileşik büyümesini belirlemek için elde edilen filmde her bir element için sadece UPD piklerinin varlığı izlenmiştir [83], böylece yığın birikiminin engellenmesi amaçlanmıştır. En uygun UPD biriktirme potansiyeli 0,075 V (Ag/AgCl'ye karşı) olarak bulunmuştur. Her deneyden önce elektrokimyasal ortam 10 dk azot gazına maruz bırakılarak kontrol edilmiştir. Tüm elektrokimyasal işlemler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.4. Güneş Hücresi Düzeneginin Hazırlanması

Yarıiletken bileşiklerin biriktirilmesinde alttaş olarak uygulanan ITO-PET esnek bir yarıiletken malzemedir. Transistörlerde [139], OLED uygulamalarında [140] ve birçok elektronik uygulamalarda kullanılır. PET esnek ve şeffaf görünümlü bir yalıtkan malzemedir. Bükülebilir özelliğinden dolayı esnek elektronik uygulamaları için uygundur. Prototip hazırlanması için yapılan çalışmalarda Merck firmasının ITO kaplı PET malzemesi elektrot olarak kullanılmıştır. Bu malzemenin yüzeyi iletken ITO'dur ve yüzey direnci yaklaşık 60 ohm'dur.

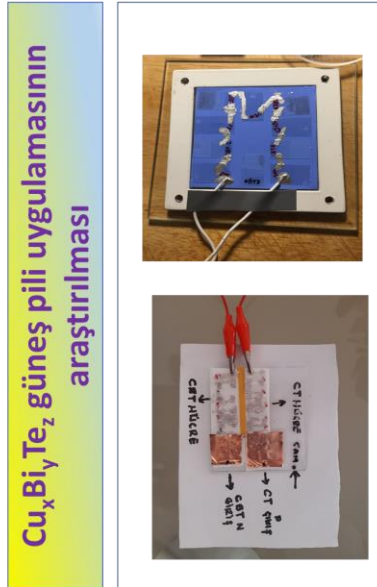
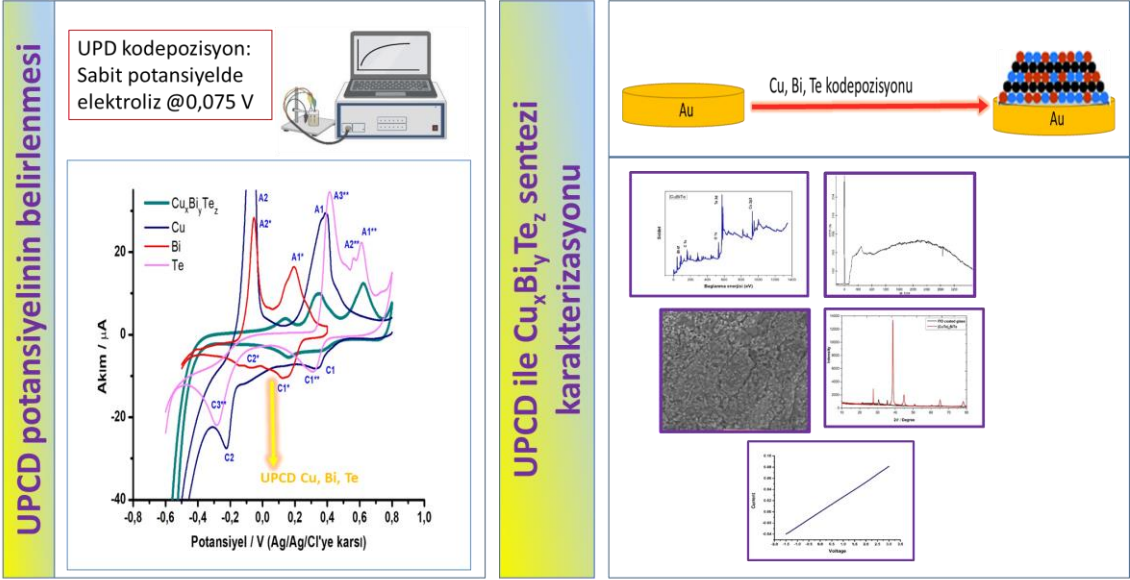
$Cu_xBi_yTe_z$ bileşiği ITO üzerine (0 V Ag/AgCl'ye karşı, 60 dk) biriktirilerek eklem yapıları oluşturulmuştur. Bu örneklerde direnç değerleri multimetre ile tespit edilerek iletken boya ile işaretlenmiştir. CuTe bileşiği literatürde daha önce UPD kontrollü kodepozisyon ile elektrosentezlenmiş bir bileşiktir. CuTe bileşiği ile PET-ITO alttaş üzerine UPD kontrollü olarak (0 V Ag/AgCl'ye karşı, 30 dk) sentezlenerek multimetre

yardımı ile direnç değerleri okunmuş ve alınan noktalar iletken boya yardımı ile işaretlenmiştir.

1 numaralı prototipte direnç değerleri büyükten küçüğe doğru olacak şekilde bir adet $Cu_xBi_yTe_z$ kaplı PET-ITO ile ve bir adet CuTe kaplı PET-ITO örnekler yan yana gelecek şekilde sıralanmıştır. Sıralanan örneklerde işaretli noktalar iletken boya yardımı ile dikkatlice birleştirilerek güneş hücresi oluşturulmuştur. Giriş ve çıkış kabloları eklendikten sonra fotovoltaiik hücre oluşturulması için cam levhalar arasına yerleştirilmiştir. Oluşturulan prototip üzerinde multimetre yardımı ile voltaj çıkışı ölçülmüştür. Ayrıca ölçümler ortamdaki doğal ışık kaynakları ile tekrarlanmıştır.

2 numaralı prototipte ise, $Cu_xBi_yTe_z$ kaplı PET-ITO örnekler kendi aralarında iletken boya ile ve CuTe kaplı PET-ITO örnekler kendi aralarında iletken boya ile birleştirilerek oluşturulan prototip üzerinde multimetre yardımı ile voltaj çıkışı ölçülmüştür ve ölçümler ortamdaki doğal ışık kaynakları ile tekrarlanmıştır.

Tez çalışmasında yapılan elektrosentez, karakterizasyon ve uygulama araştırmalarına ait deneysel deneysel çalışmalar Şekil 3.4'te özetlenmiştir:



Şekil 3.4. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerin şematik gösterimi.

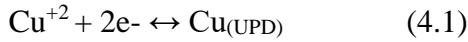
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Üçlü bileşiklerin çeşitli yüzeyler üzerinde farklı yöntemlerle üretilmesine dayanan araştırmalar son yıllarda giderek yaygınlaşmaktadır. Ancak, elektrokimyasal UPD yöntemiyle üretilen az sayıda üçlü yarıiletken bileşik rapor edilmiştir. Sunulan tez çalışması kapsamında, UPD temelli elektrokimyasal kodepozisyon tekniği kullanılarak oda sıcaklığı koşullarında iki boyutlu ince film yapısında $Cu_xBi_yTe_z$ yarıiletken sentezi ve ardından karakterizasyonuna ait sonuçlar ortaya konmuştur. Çalışmanın son basamağında ise, üçlü $Cu_xBi_yTe_z$ filmlerin güneş hücresi uygulamalarında kullanımını araştırmak üzere esnek substratlar üzerine biriktirilmesi ile çoklu p-n eklem yapıları oluşturularak fotovoltaik özelliği incelenmiştir.

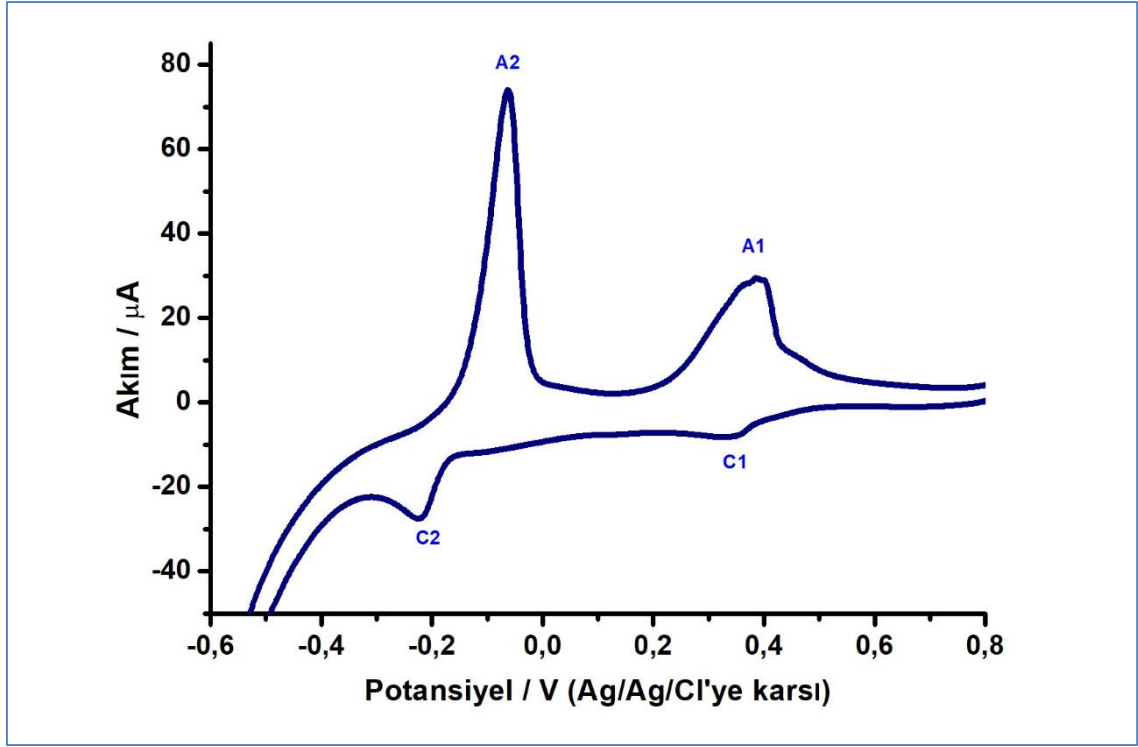
Bu çalışmada kullanılan genel deneysel strateji, her bir elementin UPD'sini kullanarak $Cu_xBi_yTe_z$ nanoyapılarının atom-atom büyümesini sağlamaktır. Prensip olarak, bir metalin yabancı bir alttaş üzerine Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde elektrokimyasal biriktirilmesi olan UPD olayında, genellikle biriktirilen atomlar yalnızca alttaş yüzeyi üzerine adsorbe olurlar ve büyüme bir atomik tabaka oluşumuyla sınırlıdır [141–143]. Depozitlerin büyümesi için uygulanan potansiyel yığın depozisyonu için gerekli Nernst potansiyelinden daha düşüktür [143]. Bu yüzden atomlar yüzeyde tek tek depozit olurlar ve bu süreçte büyüme iki boyutludur (2-D) ve kuantum sınırlandırma etkisi olarak bilinen boyut sınırlandırılması yapılmaktadır. Yığın depozisyonda ise, UPD olayının aksine metalin Nernst potansiyeline göre negatif bir potansiyel uygulanır böylece atomlar difüzyon kontrollü bir mekanizma ile 3-D büyür. Bu nedenle, tek seferde UPD olarak tek atomik tabaka elektrobiriktirmek için, çözelti fazında küçük miktarlarda çözülmüş Cu^{2+} , Bi^{3+} ve Te^{4+} türlerine ihtiyaç vardır. Bu teknikte en dikkat çekici nokta, uygun biriktirme potansiyeli ve çözelti bileşiminin seçilmesi olmuştur [144]. Çünkü bu parametreler üretilen yarıiletken bileşiklerin elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Film sentezi aşamasında UPD temelli teknikleri kullanabilmek için önce, yarıiletkeni oluşturacak bileşenlerin UPD pik potansiyellerinin belirlenmesi gerekmektedir. Uygun elektrokimyasal ortamın (destek elektrolit) tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen ön çalışmalarda, asidik 0,4 M HCl- 0,05 M KCl ortamının uygun olduğu anlaşılmıştır. Böylece bileşiğin elektrodepozisyon aşamasından önce, ilk olarak bu destek elektrolit içerisinde Cu, Bi ve Te kaynaklarını içeren çözeltilerin UPD ve yığın bölgesindeki elektrokimyasal davranışı belirlenmiştir.

4.1. Polikristalin Au elektrot yüzeyinde Bakır (Cu), Bizmut (Bi) ve Tellür (Te) elementlerinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve UPD gerilimlerinin belirlenmesi

Üçlü yarıiletken bileşiğin yapısını oluşturan Cu, Bi ve Te elementlerinin yığın ve UPD pik potansiyellerini ortaya çıkarmak için farklı potansiyel aralıklarında Ag/AgCl'ye karşı CV ile incelenmiştir. Bakırın UPD ve yığın depozisyon davranışlarını tespit etmek için Au disk elektrot kullanılarak çeşitli potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.1, 0,8 V ile -0,6 V aralığında (Ag/AgCl'ye karşı) Au elektrotta 2 mM CuSO₄ için elde edilen dönüşümlü voltamogramı göstermektedir. Burada iki katodik (C1 ve C2) ve iki anodik (A1 ve A2) pik kaydedilmiştir. Yaklaşık olarak 0,350 V'de beliren C1 piki, bakırın tek tabakalı birikimine denk gelen UPD pikidir [8]. Aksine, katodik C2 piki, bakırın düzensiz yığın birikimine karşılık gelmektedir. Bu piklerin her ikisi de literatürde bahsedildiği gibi Cu²⁺'nın Cu'ya indirgenmesine aittir [83]. UPD pikine (C1) ait olan indirgenme tepkimesi aşağıda verilen eşitlik 4.1'deki gibi gösterilebilir [145]:



C2 piki, yığın halde bakırın indirgenmesini, anodik A2 piki ise, yığın halde depozit olan bakırın yüzeyden sıyrılmasını göstermektedir. Elde edilen bulgular daha önceki çalışmalarla paraleldir [146]. Ayrıca, Cu için elde edilen UPD pikinin (C1) akım yoğunluğu, yığın olarak biriktirilen Cu için elde edilen pik (C2) akım yoğunluğundan daha düşük bir şiddette gözlenmiştir. Bu davranış önceki çalışmalarla iyi bir uyum içindedir [8,147,148]. A1 olarak işaretlenen yükseltgenme piki, oluşan Cu atomik tabakasının elektrot yüzeyinden sıyrılmasına; A2 piki ise yığın Cu birikintisinin elektrot yüzeyinden sıyrılmasına aittir. Bu yükseltgenme pikleri ise, Cu'nun Cu²⁺'ye yükseltgenmesi reaksiyonuna aittir. Böylece yapılan CV çalışmaları ile Cu'nun UPD davranışı başarıyla ortaya konmuştur. Bunun yanında A1 ise depozit edilen atomik tabakanın elektrot yüzeyinden sıyrılmasına aittir.



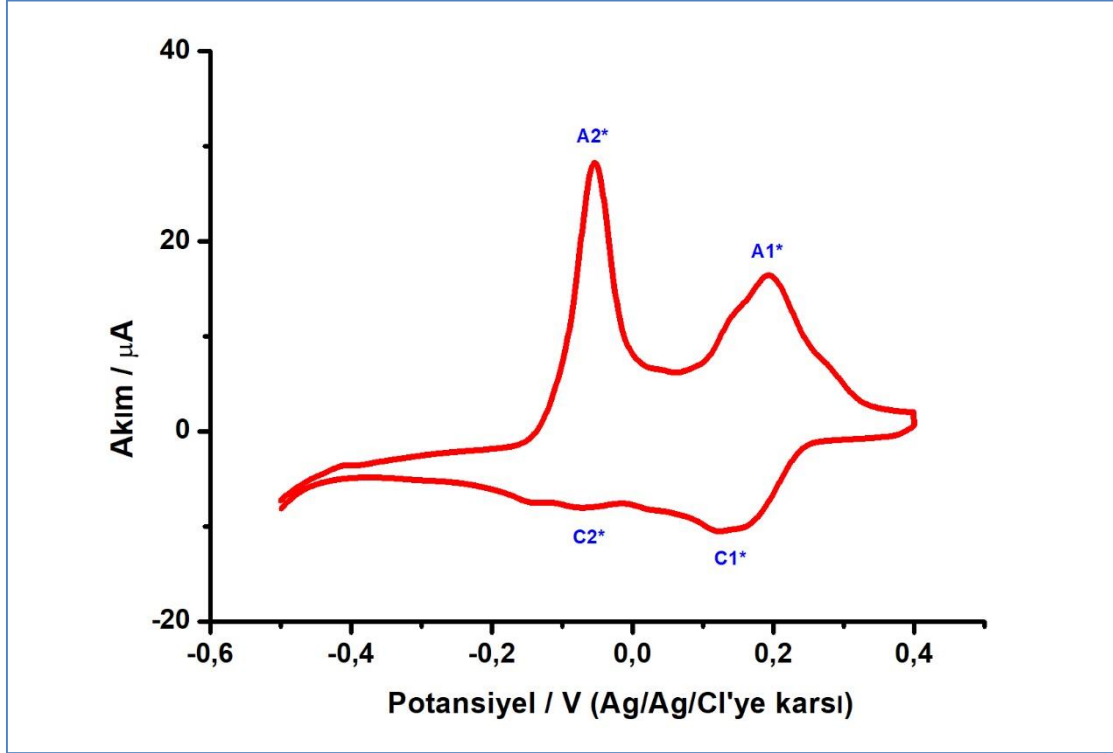
Şekil 4.1. 2 mM CuSO₄'ün 0,4 M HCl -0,05 M KCl destek elektrolitinde Au elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 100 mV/s).

Bizmutun farklı altaşlar üzerinde UPD ve yığın bölgelerdeki elektrokimyasal davranışı daha önce literatürde de çalışılmıştır [73,149–151]. Bizmutun UPD ve yığın piklerinin kaydedilmesinde 0,4 M HCl-0.05 M KCl ortamının daha iyi sonuç verdiği gözlemlendiği için bu ortamda çalışmalara devam edilmiştir. Şekil 4.2’de bizmutun Au yüzey üzerindeki elektrokimyasal davranışının incelenmesi sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogram gösterilmiştir. Yaklaşık 0,200 V’da (Ag/AgCl’ye karşı) gözlenen indirgenme/yükseltgenme pikleri (C1* ve A1*), Bi⁺³’ün UPD pikine ve onun yüzeyden sıyrılmasına aittir. Yüzeydeki oluşum aşağıdaki eşitlikteki gibi gösterilebilir:



Bu voltamogramda yığın biriktirme yaklaşık 0,000 V’de başlamıştır ve Bi’nin yığın biriktirmesine (OPD) karşılık gelen pik C2* olarak işaretlenmiştir. Geri döngüde A2* olarak işaretlenen oksidatif piki ise yığın halde indirgenen Bi tabakasının sıyrılmasına aittir. Elde edilen voltamogramdaki Bi’ye ait UPD pikinin maksimumu ile yığın depozisyonun başlangıcı arasındaki potansiyel aralığı olan 0,2 V ile 0 V arasındaki bölgede yapılacak elektroliz sonucunda elektrot yüzeyinde bizmutun yalnızca tek atomik

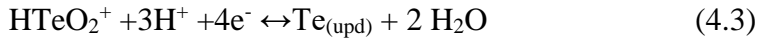
tabaka halinde depozit edilebileceği anlaşılmıştır. Elde edilen elektrokimyasal davranış literatürde daha önce bizmut için bildirilen davranışı ile örtüşmektedir [105].



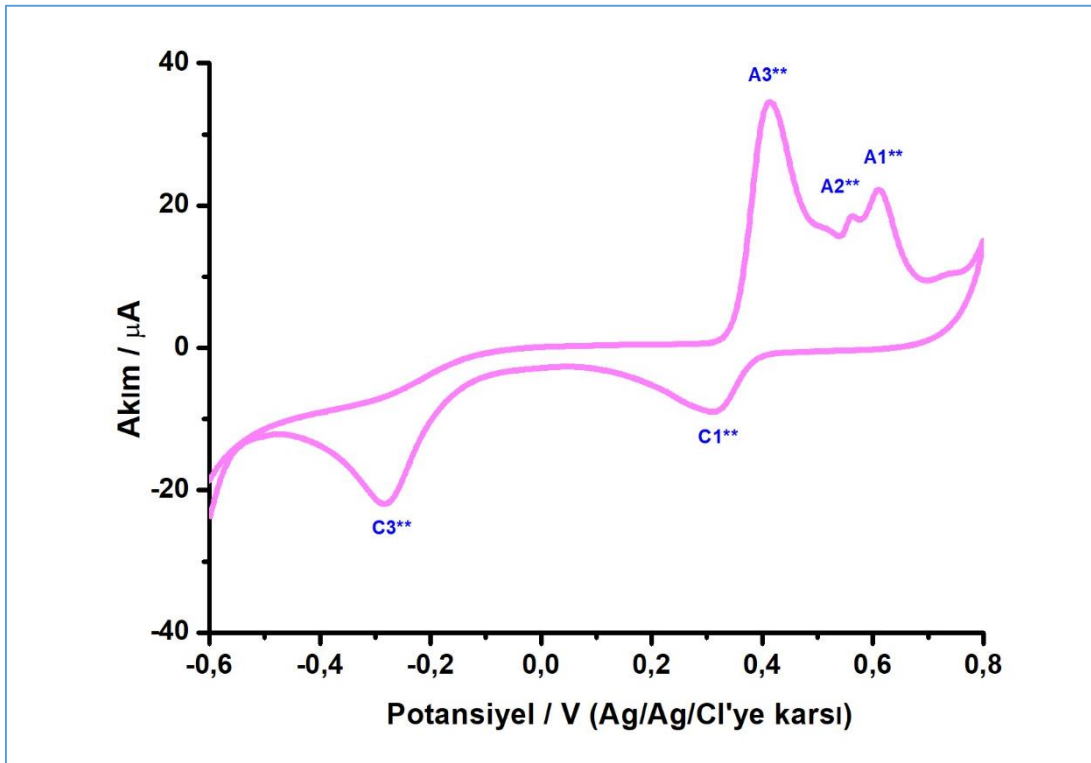
Şekil 4.2. 1 mM Bi(NO₃)₃ içeren 0,4 M HCl -0,05 M KCl destek elektrolitinde Au elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 100 mV/s).

Daha sonra üçüncü element olarak belirlenen Te'nin elektrokimyasal davranışının araştırılması ve UPD pik potansiyelinin belirlenmesi aşamasına geçilmiştir. Bu elementin çeşitli destek elektrolit ortamlarında kaydedilen UPD davranışının ortam pH değerinden oldukça etkilendiği tespit edilmiştir. Elementel Te, pH'sı 7,0 ve üzerindeki çözeltilerde kararsızdır, ancak pH 7,0 ve altındaki çözeltilerde kararlıdır. Te, pH 1,9'un altındaki sulu çözeltilerde HTeO₂⁺ olarak çözüldüğünden, bu çalışmada kullanılan destek elektrolit ortamı Te'nin elektrokimyasal davranışını araştırmak için uygundur [152,153]. Şekil 4.3'te Au elektrot üzerinde destek elektrolit içerisinde HTeO₂⁺/Te sisteminin CV davranışı gösterilmiştir. Üç indirgeme piki – iki adet yükseltgenme piki, konjugatif biriktirme ve sıyırma pikleri olarak kaydedilmiştir. Buradaki Te'nin UPD ve yığın depozisyon davranışları literatür ile uyumludur. 0,320 V potansiyelinde (Ag/AgCl'ye karşı) gözlenen C1** piki Te için yüzey sınırlı reaksiyon neticesinde tek atomik tabaka oluşumuna denk gelen UPD pikine karşılık gelmektedir. Yükseltgenme bölgesinde

yaklaşık 0,600 V'de (Ag/AgCl'ye karşı) gözlenen A1** piki, UPD ile elde edilen Te'nin sıyrılmasını göstermiştir ve hemen ardından gözlenen küçük bir yükseltgenme piki (A2**) bu Te iyonu derişiminde oluşan yavaş kinetik nedeniyle kaydedilmiştir [66]. Voltamogramda C3** olarak işaretlenen ve yaklaşık -0,10 V'de başlayan pik, Te'nin yığın indirgemesine ve ayrıca 0,40 V civarındaki A3** piki ise, yığın halde depozit edilen Te'nin sıyrılmasına atfedilmiştir. C3** indirgenme pikinden önce yapılan depozisyonlarda yüzeyde sadece Te_(upd) tabakası oluşur ve indirgenme reaksiyonu aşağıdaki eşitlikteki gibi ifade edilir [154]:



Böylece Cu, Bi ve Te için UPD pikleri dönüşümlü voltametri çalışmaları ile başarıyla elde edilmiştir.



Şekil 4.3. 1 mM TeO₂ içeren 0,4 M HCl - 0,05 M KCl destek elektrolitinde Au elektrot ile kaydedilen dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı 100 mV/s).

4.2. $Cu_xBi_yTe_z$ Nanofilmin UPCD ile Sentezi ve Karakterizasyonu

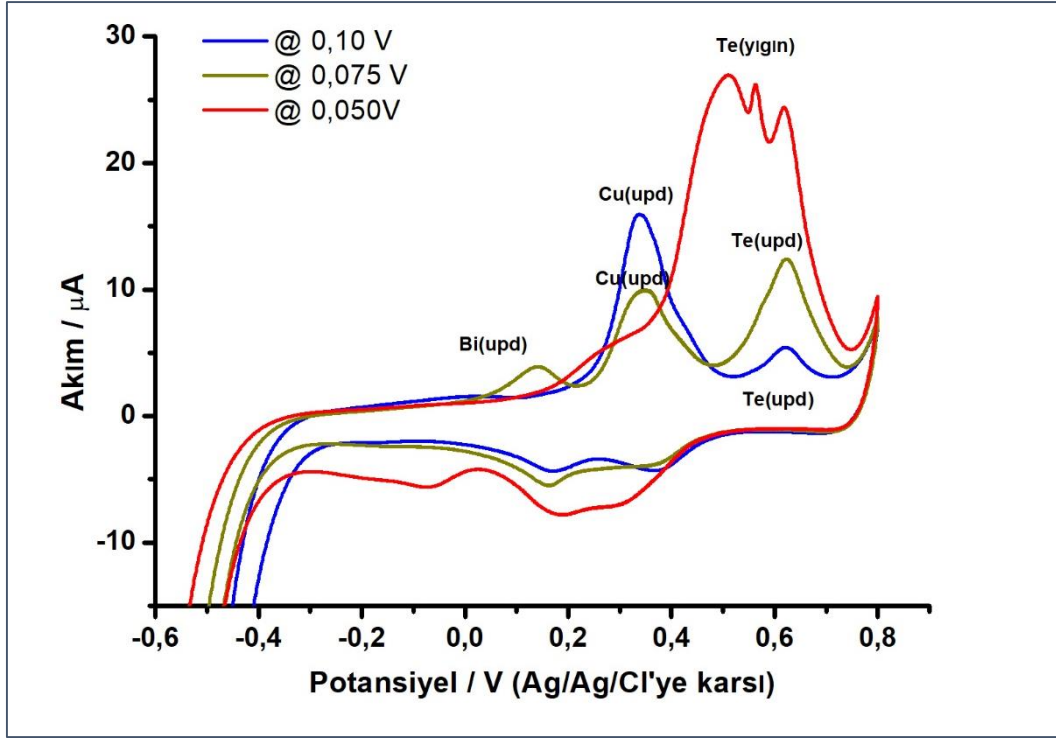
Bölüm 4.1’de belirlenen üç elementin ayrı ayrı olarak belirlenen UPD pik potansiyelleri, üçlü bileşik oluşturmadan önce ortak depozisyon potansiyeline karar vermek için yön göstericidir. UPD temelli kodepozisyonda, tek bir çözeltiden iyonların elementel hale geçeceği ortak sabit bir UPD potansiyelinde, bileşiklerin iki boyutlu olarak büyümeleri sağlanmalıdır [155–157]. Bu sayede, yüzeyde depozit edilecek elementlerin ortak UPD potansiyelinde elektroliz yapıldığında her bir atom biraraya gelerek bileşik oluşumunu gerçekleştirir [158]. Bu nedenle $Cu_xBi_yTe_z$ ’nin sentez çalışmalarında elementlerin ortak elektroliz potansiyelleri yeniden belirlenmiştir.

4.2.1. $Cu_xBi_yTe_z$ sisteminin elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve sentezi

Literatürde daha önce $Cu_xBi_yTe_z$ ’nin UPD temelli elektrokimyasal kodepozisyon tekniğiyle üretimine ait bir çalışma bildirilmemiştir. UPCD tekniğindeki en önemli kısım, tek tabaka oluşumunu elde etmek için uygun UPD biriktirme potansiyelini ve çözeltinin bileşimini seçmektir [144]. Bu parametreler, yarıiletken bileşiklerinin elektriksel özelliklerini de önemli ölçüde etkiler. Bölüm 4.1’de bahsedildiği gibi, Bi ve Te’nin çözümlülüğünün düşük olması nedeniyle elektrodepozisyon çalışmaları pH 1’in altındaki KCl-HCl ortamında gerçekleştirilmiştir ve kaplama çözeltisi 1 mM $CuSO_4$, 1 mM $Bi(NO)_3$ ve 0,5 mM TeO_2 içerecek şekilde hazırlanmıştır. Üçlü bileşik oluşumunu gerçekleştirecek kodepozisyon potansiyeli ve elementlerin derişim oranlarının tespit edilmesi için farklı derişim oranlarında Cu, Bi ve Te’nin mevcut olduğu bir çözeltide ve farklı elektrodepozisyon potansiyelleri ayarlanmış (elementlerin UPD ve yığın potansiyelleri arasındaki bir bölgede) ardından kısa süreli elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu elektrolizler sonucunda üçlü bileşik elde etmek için hangi biriktirme potansiyelinin uygun olduğu araştırılmıştır [126,151]. 1 mM $CuSO_4$, 1 mM $Bi(NO)_3$, 0,5 mM TeO_2 içeren 0,4 M HCl -0,05 M KCl destek elektrolitinde elde edilen kaplamalar neticesinde elde edilen filme ait elektrokimyasal yanıt izlenmiştir. Bu amaçla, aynı voltamogramda her üç bileşenin de sadece UPD piklerinin kaydedilebildiği depozisyon potansiyelini tespit etmek amacıyla deneysel olarak belirlenen UPD potansiyelleri civarında (küçük potansiyel değişimleri uygulanarak) önce $Cu_xBi_yTe_z$ depozisyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise, başlangıç-bitiş potansiyelleri değiştirilerek destek elektrolit ortamının voltamogramları alınmış ve Cu, Bi, Te’ye ait UPD piklerinin varlığı izlenmiştir. Daha önceki Cu, Bi, Te türlerinin aynı çözelti

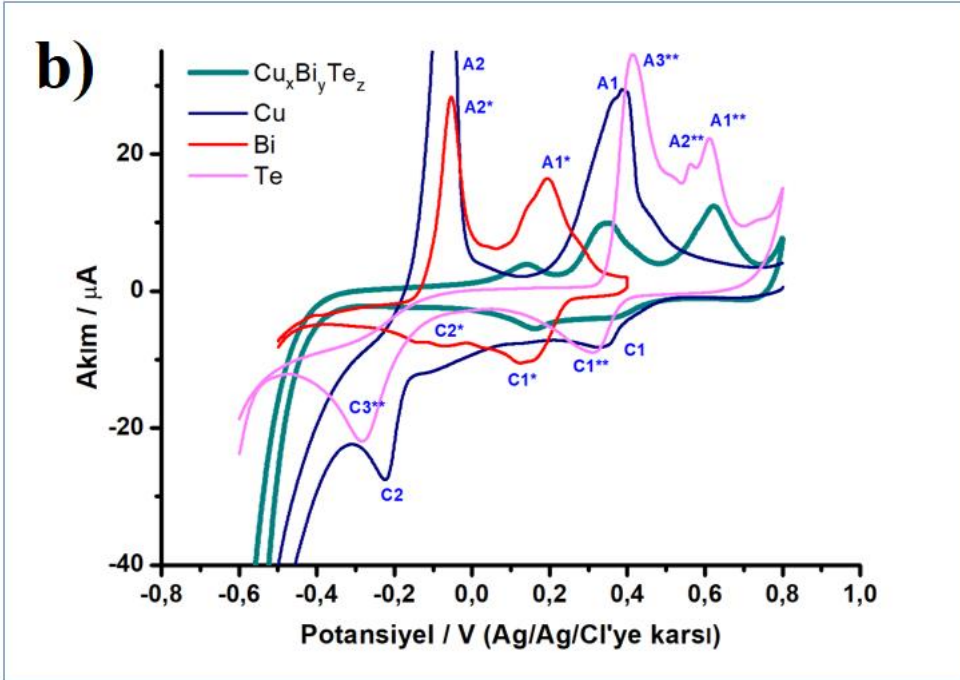
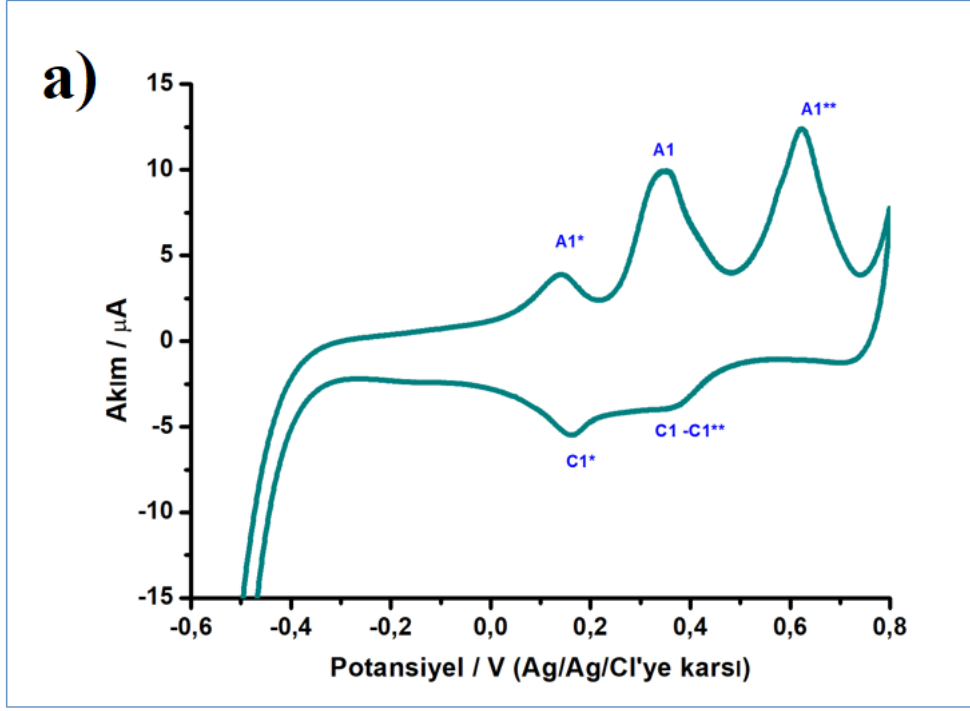
içerisinde UPD bölgelerindeki elektrokimyasal davranışlarının araştırıldığı ve rapor edildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bölüm 4.1'deki sonuçlara göre, Cu, Bi ve Te için yığın piklerinin kaydedilmeye başladığı potansiyel değerleri sınır alınarak biriktirme potansiyelleri belirlenmeye çalışılmıştır. Buna göre, 0,0 V'ye kadar her üç elemente ait yığın pikleri kaydedilmemiştir ve elementlere ait yığın pikleri 0,0 V'den daha negatif potansiyel değerlerinde gözlenmeye başlamıştır. Bundan dolayı çalışılan şartlarda $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğinin Au üzerinde UPD kontrollü (ve yığın depozisyonu engelleyecek şekilde) sentezlenebilmesi için 0,0 V değerinden daha pozitif bir potansiyel değerinde kaplanması gerektiği öngörülmüştür. Bu nedenle birbirine yakın farklı potansiyel değerlerinde (0,05 V; 0,06 V; 0,075 V ve 0,1 V) 5'er dakika elektroliz yapıldıktan sonra tanık çözeltide (0,4 M HCl - 0,05 M KCl) -0,6 V ile 0,8 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları incelenmiştir. Şekil 4.4'te elektroliz için uygulanan potansiyelin, elde edilen voltamogramların elementlere ait UPD ve yığın pikleri içerip içermediğinin bir kıyaslaması sunulmuştur. Buna göre, 0,1 V'da kaplama sonrasında boş çözeltide alınan voltamogramda, Cu ve Te'ye ait UPD pikleri elde edilirken, Bi tabakasına ait UPD pikinin varlığı gösterilememiştir. 0,05 V ve 0,075 V'da kaplama sonucu boş çözeltide alınan voltamogramlarda Cu, Bi ve Te'nin UPD pikleri kaydedilmiştir. Ancak, 0,05 V kaplama sonrası bu piklere ek olarak Te'ye ait 0,5 V civarında gözlenen piklerin varlığı Te'nin yığın şekilde depozit edildiğinin bir göstergesi olmuştur.



Şekil 4.4. 1 mM Cu, 1 mM Bi, 0,5 mM Te içeren destek elektrolitinde (0,4 M HCl -0,05 M KCl) (Ag/AgCl'ye karşı) a) 0,1 V, b) 0,075 V ve c) 0,05 V'da 5'er dk elektrolizi sonrası 0,05 M KCl-HCl çözeltisinde (tanık çözeltide) - 0,6 V ile 0,8 V aralığında alınan CV'ler (Tarama hızı: 100 mV/s).

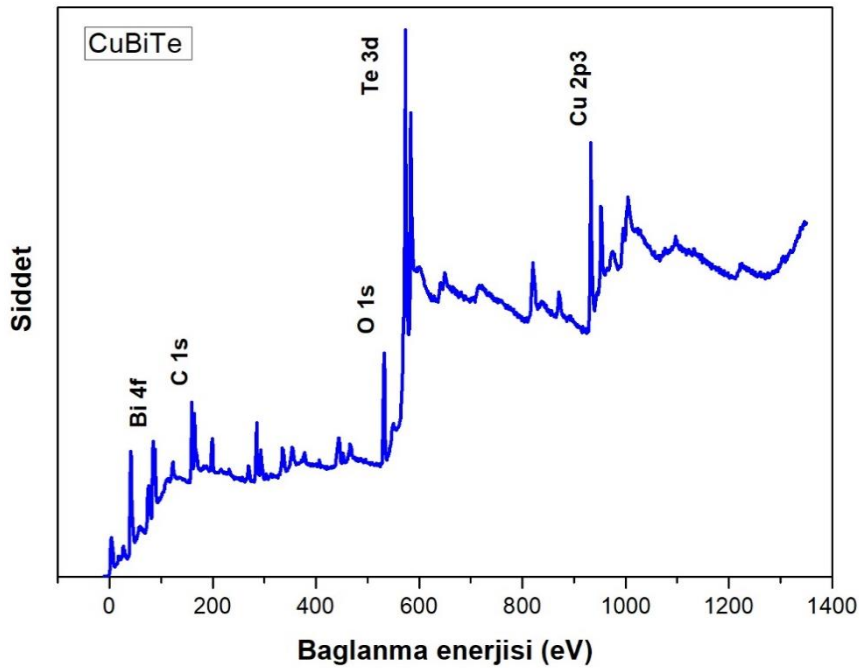
Dönüşümlü voltamogram ölçümlerinde elde edilen bu bilgiler neticesinde, ilgili elementlerin sadece UPD pikleri kaydedildiğinden 0,075 V'de bir kaplama potansiyelinin Cu, Bi ve Te'nin UPD'lerinin birlikte depozisyonu için uygun olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.5.a). Çünkü burada yığın halde Cu, Bi ve Te oluşumuna ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. C1-C1* pikleri Cu ve Bi'nin UPD'lerinin örtüşmesinden ve C1** ile işaretlenen katodik pik ise, Te'nin UPD oluşmasından kaynaklanmaktadır. A1, A1* ve A1** ile işaretlenen anodik pikler ise sırasıyla Cu, Bi ve Te UPD'lerinin sıyrılmalarını göstermektedir. Şekil 4.5.b'de ayrı ayrı elementlerin UPD ve yığın bölge davranışları ile sentezlenen $Cu_xBi_yTe_z$ için elde edilen voltamogramda gözlenen UPD piklerinin pozisyonları kıyaslamalı olarak gösterilmiştir. Pik potansiyellerindeki ufak kaymalar, alttaş yüzeyinde bileşik veya alaşım oluşumuna ait serbest enerjinin bir ölçüsüdür [110]. Bu sonuç, oda sıcaklığı koşullarında $Cu_xBi_yTe_z$ 'nin tek seferde atomik seviyede kontrollü bir şekilde UPCD ile biriktirildiğini elektrokimyasal olarak kanıtlamıştır.



Şekil 4.5. a) 1 mM Cu, 1 mM Bi, 0,5 mM Te içeren destek elektrolitinde (0,4 M HCl - 0,05 M KCl) (Ag/AgCl'ye karşı) 0,075 V 'da 5 dk elektrolizi sonrası $Cu_xBi_yTe_z$ için 0,05 M KCl-HCl ortamında -0,6 V ile 0,8 V aralığında alınan CV. (Tarama hızı: 100 mV/s) ve b) Elektroliz sonrası $Cu_xBi_yTe_z$ için boş çözelti davranışı (yeşil çizgi) ile her bir elementin elektrokimyasal davranışının (Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te gösterilen); Cu (lacivert çizgi), Bi (kırmızı çizgi) ve Te (pembe çizgi) üst üste çakıştırılmış voltamogramları.

4.2.2. $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ ince filmin XPS karakterizasyonu

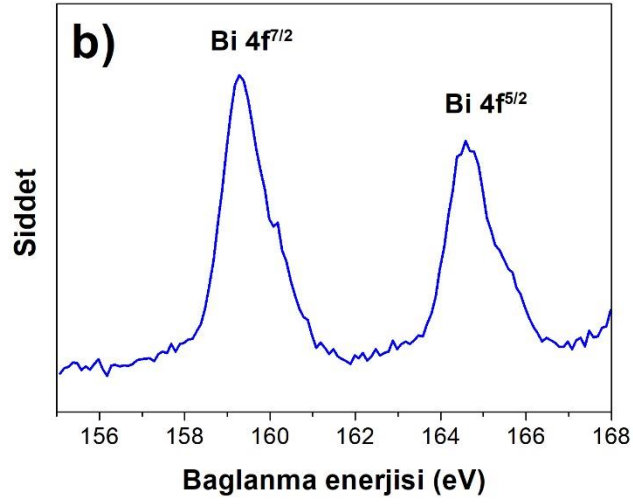
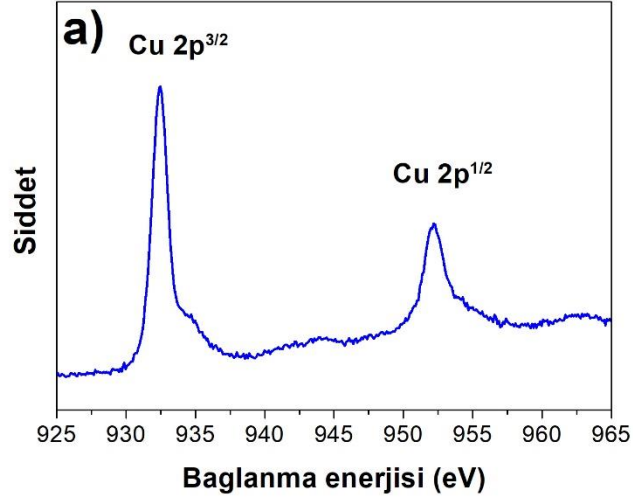
XPS, elementlerin yükseltgenme basamağı ve stokiyometri hakkında kantitatif ve doğrudan analiz sağlayabilir ve ilgili elementlerin elektronik yapısının kimyasal kaymasını inceleyerek elektron transferinin incelenmesine izin verebilir. Bu nedenle Au levha üzerinde UPCD ile büyütülen $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ filminin XPS ile incelenmesine ait geniş spektrumu Şekil 4.6'da sunulmuştur. Şekil 4.6a-c'de gösterilen Cu 2p, Te 3d, Bi 4f, C 1s ve O 1s çekirdek seviyelerinin fotoemisyonu, $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ filmin bileşimini oluşturan elementlerin oksidasyon durumlarına duyarlıdır. Elde edilen pikler nanofilmin yapısında Cu, Bi, Te, C ve O varlığını göstermiştir. Bu değerler Cu 2p, Bi 4f ve Te 3d için bildirilen bağlanma enerjisi (E_b) değerlerine çok yakındır [159]. Bileşik yapısında bulunan elementlerin tam çekirdek seviyesi E_b pozisyonları bileşik oluşumuna bağlı kimyasal bağın doğasına ve komşu atomların varlığına bağlı kimyasal kayma olarak bilinen ufak değişiklikler gözlenmiştir. Karbon ve oksijenin varlığı, filmin atmosferik maruziyetine bağlı olarak oluşmuştur [30,160].

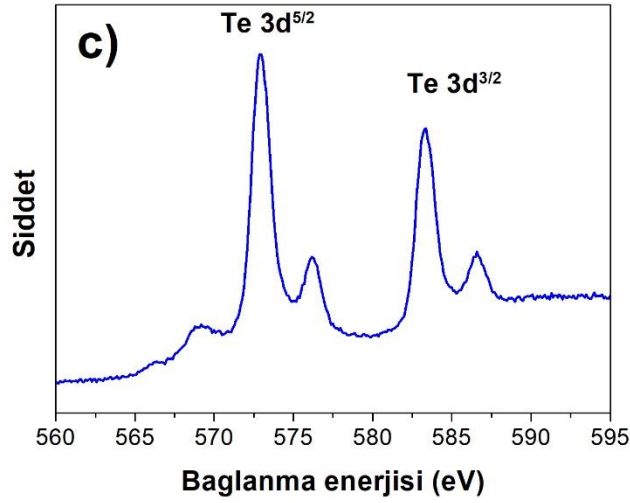


Şekil 4.6. UPD potansiyelinde depozit edilen $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ ince filmin geniş aralıktaki XPS spektrumu.

$Cu_xBi_yTe_z$ bileşimini oluşturan elementlerin değerlik durumu bilgilerini elde etmek için çekirdek seviyesinde fotoemiyon spektrumları da kaydedilmiştir. E_b değerlerine ait pikler, dar enerji aralıkları üzerinden tekrar tekrar taranarak ve orta dalgalarda ölçülerek elde edilmiştir. Şekil 4.7.a, b ve c'de $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmine ait Cu 2p, Bi 4f ve Te 3d'nin dar spektrumları gösterilmektedir. Sentezlenen üçlü bileşikteki Cu 2p çekirdek seviye pikleri için kaydedilen bağlanma enerjilerinin konumları sırasıyla Cu 2p^{1/2}; 952,5 eV ve Cu 2p^{3/2}; 932,6 eV olarak belirlenmiştir (Şekil 4.7.a). Literatürde bildirilen elementel Cu 2p^{1/2}; 953 eV ve Cu 2p^{3/2}; 933 eV'lık bağlanma enerjilerine [8,161] göre yaklaşık 0,5 eV'lık bir kimyasal kayma tespit edilmiştir. Bu enerjilerin pozisyonuna dayanarak, bakırın 2+ değerlik durumunda olduğu sonucuna varılmıştır ve böylece yapıda Cu⁺²'nin varlığı kanıtlanmıştır. Şekil 4.7.b'de gösterilen çekirdek seviyesindeki Bi 4f XPS spektrumunda ise, Bi 4f^{7/2} ve Bi 4f^{5/2} bağlanma enerjilerinin pozisyonları sırasıyla 159,4 ve 164,7 eV'de gözlenmiştir. Bu sonuç, literatürde Bi-Te-bazlı nanoyapılı malzemede gözlemlenen verilerle iyi bir uyum içindedir [162]. Sentezlenen $Cu_xBi_yTe_z$ için Bi 4f çekirdek seviyelerinin spin-yörünge ayrımı 5,3 eV'dir. Metalik bizmut 4f^{7/2} ve 4f^{5/2} çekirdek seviyelerinin bağlanma enerjisi konumları, 158 eV ve 163,2 eV olarak bildirilmiştir [163]. Elde edilen spektruma göre, 159,4 eV ve 164,7 eV'de gözlenen Bi 4f pikleri Bi'nin +3 yükseltgenme basamağında olduğu göstermiştir. Literatürde bazı çalışmalar, Bi 4f^{7/2} ve Bi 4f^{5/2} piklerinin dekonvolusyonunda ayrıca Bi₂O₃'ün spin-yörünge bölünmesine karşılık gelen iki pike ayrıldığı açıklanmıştır [8,164]. Jovalekić ve grubu, Bi 4f pikinde görülen omuza karşılık gelen Ar iyonları tarafından indüklenen O-Bi bağlarının tercihli bölünmesi ve ardından oksijen ayrışması nedeniyle metalik duruma indirgenmiş bizmutun katkısına atfedilmiştir [165]. Şekil 4.7.c'de sunulan Te 3d çekirdek seviyesi fotoemiyonunun 5/2 ve 3/2 spin-yörünge ikili bileşenleri ise 573,1 eV ve 583,4 eV'de ölçülmüştür. Cu-Te ve Bi-Te tabakalarının oluşumunu gösteren bu ikili pikler literatürde Bi₂Te₃ tek fazlı malzemede ve CuTe nanofilmlerde gözlenen Te 3d spektrumlarında görülen bağlanma enerjileriyle uyumludur [8,166]. Yine literatürde elementel Te için bağlanma enerjileri Te 3d^{3/2}; 583 eV ve Te 3 d^{5/2}; 573 eV iken, tellür bileşiklerinde Te 3 d^{5/2}; 572,5 eV olarak rapor edilmiştir [167]. Ek olarak, Te 3d bölgesindeki yaklaşık 586,8 ve 576,4 eV'deki eV'larda kaydedilen pikler TeO₂ oluşumunu göstermiştir [128,168]. Literatürdeki önceki raporlarda, yüzey oksidasyonu olmadan Bi-Te nanoyapılarının oluşumunun zor bir süreç olduğu gösterilmiştir [162]. Bu bağlanma enerjilerinin pozisyonuna dayanarak, tellürün 2- değerlik durumunda olduğu sonucuna varılmıştır. XPS verilerinden elde edilen bu sonuçlara göre, yüzeyde $Cu_xBi_yTe_z$

bileşiminin oluştuğu anlaşılmaktadır. Spektrumdan elde edilen temel piklerin altında kalan alanlar, yüzeydeki bileşiği oluşturan atomların kimyasal olarak miktarlarıyla orantılı olduğundan, yapılan hesaplamalarda Cu, Bi ve Te oranı yaklaşık olarak 8:1:9 olarak bulunmuştur. Böylece, gerçekleştirilen XPS çalışmalarıyla bileşikte yer alan elementlerin stokiyometrik oranları gösterilmiştir.





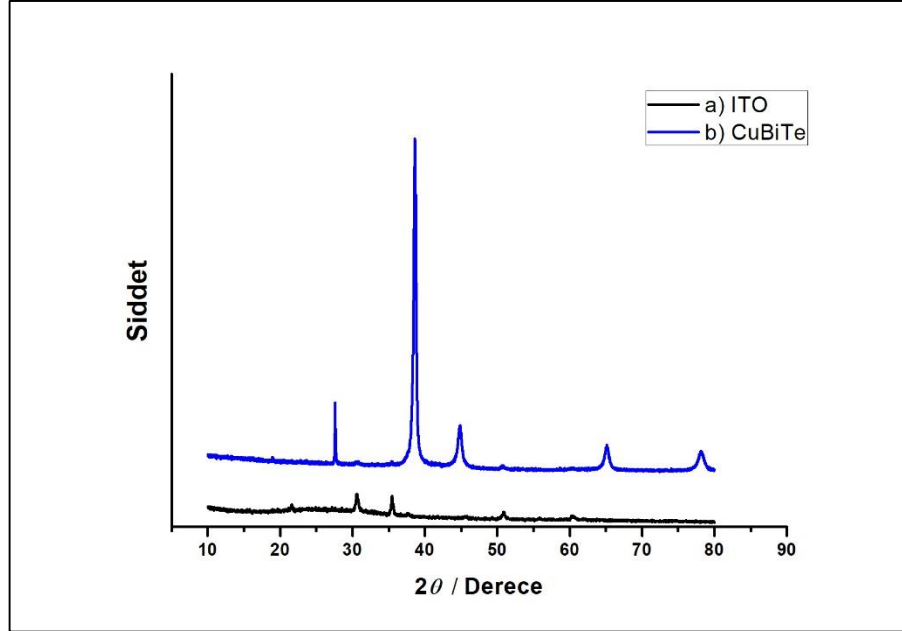
Şekil 4.7. $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ ince filmin XPS çekirdek seviyesi spektrumları a) Cu 2p, b) Bi 4f ve c) Te 3d.

4.2.3. $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ ince filmin XRD karakterizasyonu

Üçlü bileşik $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ filminin kristal yapısını aydınlatmak amacıyla XRD tekniği kullanılmıştır. ITO-cam substrat üzerinde hazırlanan $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ bileşiğinin $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ derece aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi siyah çizgilerle gösterilen spektrumda ITO-cam substrata ait kırınım pikleri görülmektedir. Gösterildiği gibi, ITO film kaplı substrat, rapor edilen (222), (400), (440) ve (622) düzlemleriyle ilişkili 2θ açılarını sergilemiştir [169]. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla ITO-cam substrat üzerinde büyütülen filmlere ait XRD spektrumu birlikte verilmiştir.

Elde edilen difraksiyon desenlerinde piklerin keskin ve dar özellikte olması sentezlenen $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ filmlerin kristal kalitesinin yüksek olduğunun bir göstergesidir. XRD profilinde Bi_2Te_3 ’ün $2\theta = 27^\circ$ ölçeğinde (015) yönelimine ait difraksiyon piki kaydedilmiştir [100]. Spektrumda 37° ’de en şiddetli pik kaydedilmiştir. Bu pik, 1010 yönelimine aittir. XRD desenleri, elde edilen bileşiğin rhombohedral kristal yapı sergilediğini ortaya koymaktadır (Bi_2Te_3 için JCPDS 89-2009) ve daha önce literatürde CuBiTe alaşımları için rapor edilen sonuçlar ile paralellik göstermektedir [97,98,170]. 43.71° ’de gözlenen pik ise (110) kristal yönelimine sahip CuTe için endekslenmiştir [171,172]. Elde edilen tüm pikler ayrıca Padmanathan ve grubunun elektrosentezlediği

CuBiTe için rapor edilen XRD deseniyle uyum içindedir [101]. Ayrıca spektrumda Cu, Bi ve Te elementlerine ait piklerin kaydedilmemiş olması tek fazlı $Cu_xBi_yTe_z$ oluşumunu sağlayabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.8. $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmin XRD spektrumu.

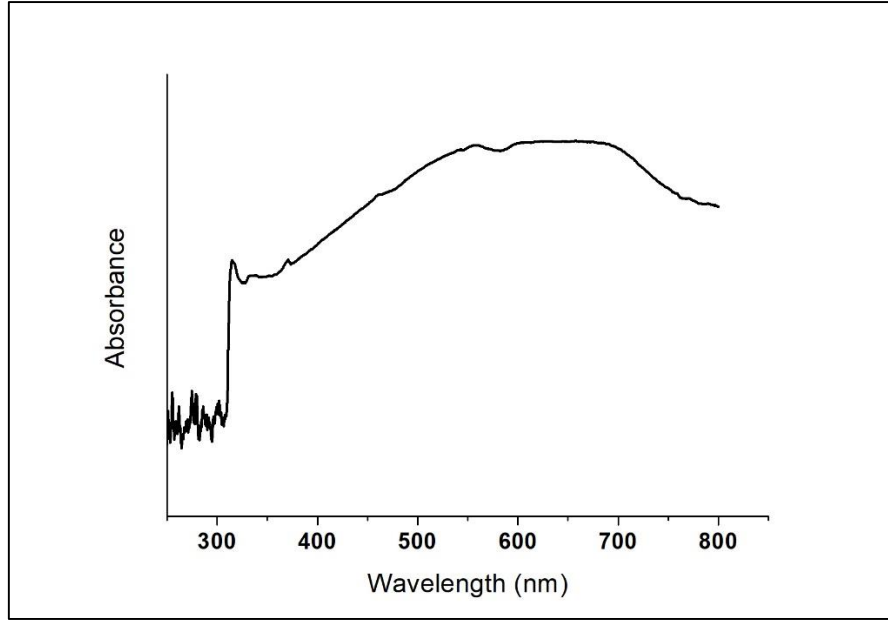
4.2.4. Optik Absorpsiyon ve Bant Genişliği

Kullanılan yarıiletkenin, güneş spektrumunu etkili bir şekilde absorplaması ve enerji dönüşümünde yer alan elektriksel süreçleri kontrol etmesi için yeterince düşük bir enerji bandı aralığına sahip olması gerekir. Bu nedenle fotovoltaik hücrelerde kullanılan malzemenin işleyişinde önemli bir rol oynar. Malzemelerin bant genişliğinin ölçümü yarıiletken, nanomalzeme ve güneş enerjisi endüstrilerinde önem arz etmektedir. Bant genişliği terimi, değerlik bandının ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkını ifade eder. Bir elektronun bir değerlik bandından iletkenlik bandına geçişi için belirli bir minimum miktarda enerjiye, bant genişliği enerjisine ihtiyaç duyar.

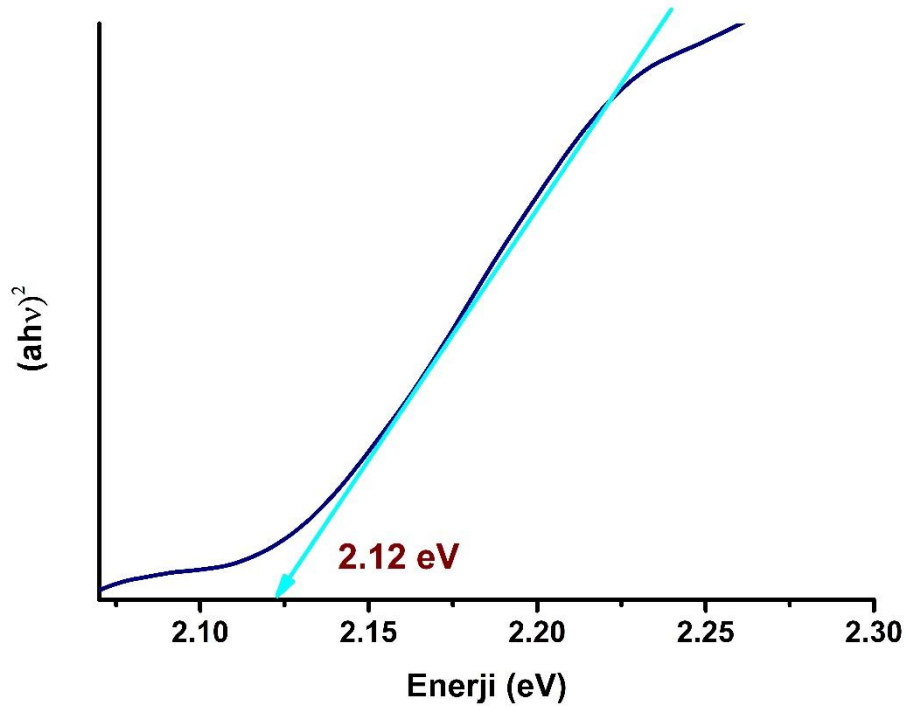
Sentezlenen $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmin optik özellikleri ve enerji bant genişliğinin incelenmesi için UV-Vis moleküler absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır [173,174]. ITO-PET substratlar üzerinde biriktirilen $Cu_xBi_yTe_z$ film için absorpsiyon spektrumu

200-800 nm aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.9'da $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmin absorpsiyonu kuantum sınırlama etkisine bağlı 340 nm'de bir absorpsiyon bölgesi göstermiştir. Hem metal hem yarıiletkenlerin küresel nanopartiküllerinin absorpsiyonunun artırılacağı ve absorpsiyon bantlarının daha küçük parçacık boyutunda kısa dalga boylarına kaydığı bildirilmiştir [175].

Elde edilen spektruma ait veriler kullanılarak bileşiğe ait bant genişliği değeri hesaplanıp yorumlanmıştır (Şekil 4.10) [176]. Optik bant genişliği veya bant aralığının enerjisi, Tauc denklemine göre, $\alpha hv = B(hv - E_g)^n$, hesaplanmıştır; burada n, doğrudan ve dolaylı geçişler için sırasıyla 2 ve 0,5'e eşittir, α soğurma katsayısıdır. B, enerjiden bağımsız bir sabittir. $Cu_xBi_yTe_z$ için $(\alpha hv)^2$ 'nin E (hv) ile değişimini gösteren ve E eksenini kesen düz çizginin ekstrapolasyonu Şekil 4.10'da gösterilmektedir. $Cu_xBi_yTe_z$ için doğrudan bant genişliği grafiğinin x eksenini kesen nokta kullanılarak 2,12 eV olarak tespit edilmiştir. Yarıiletken malzemelerdeki elektronik geçişlerden kaynaklanan doğrudan bant genişliği, yani bu malzemelerin kafes ile herhangi bir etkileşime girmeden sadece değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki elektronları içerdiği görülmektedir [176]. Yapıdaki kusurlar yeni elektronik geçişlere ve buradan optik bant genişliklerinin de değişimine sebebiyet vermektedir. [177]. Bu değer nano boyut etkisinden dolayı yüksek enerjili bölgede ortaya çıkmıştır. Bu nedenle hesaplanan bant genişliği değeri yığın CuTe (~1,1-1,5 eV) [29,178] ve Bi_2Te_3 ~ (0,15 eV) [179] filmler için rapor edilen bant genişliği değerlerine göre daha yüksektir. Bu değer ayrıca literatürde UPD temelli kodepozisyon yaklaşımıyla sentezlenen CuTe [8] ve solvotermal prosesle üretilen Bi_2Te_3 [176] nanofilmlere ait rapor edilen bant genişliği değerleri ile uyumludur. Benzer şekilde, Yu ve grubunun, sentezledikleri $Cu_{0,04}Bi_2Te_3$ kompoziti için, Cu katkılamanın içsel taşıyıcı derişimi ve elektronik yapının değişmesi nedeniyle belirlenen bant genişliği enerjisi değerinin literatürdeki Cu katkısız Bi_2Te_3 için bildirilen enerji değerinden oldukça yüksek olduğu bildirilmiştir [180]. Daha büyük bir bant genişliği, bir malzemenin fotonların enerjisini daha geniş bir aralıkta absorplayabileceği anlamına gelir [181].



Şekil 4.9. ITO-PET üzerinde depozit edilen $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ nanofilmin absorpsiyon spektrumu.

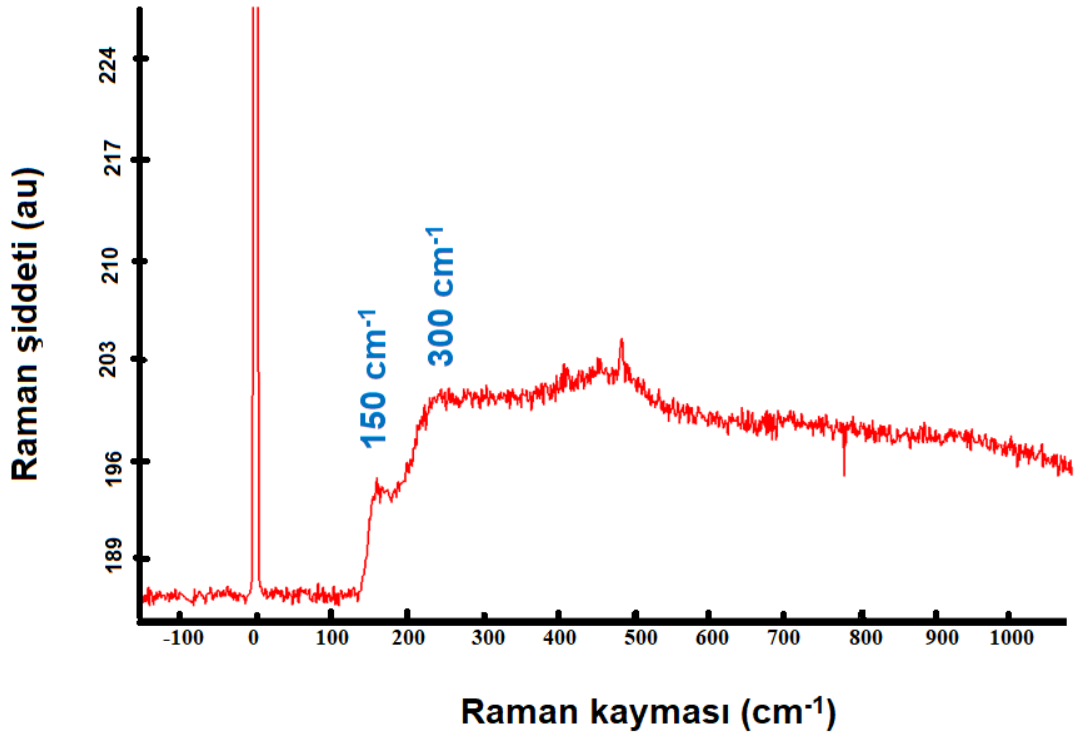


Şekil 4.10. ITO-PET substrat üzerinde 15 dk depozisyon sonrası $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ nanofilmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ eğrisi.

4.2.5. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, moleküler etkileşimler, kristallik, kristal faz ve kimyasal yapı hakkında yararlı bilgiler sağlar. Raman saçılması, kristal örgüsünde optik fononların uyarıcı foton ile etkileşimi sonucunda meydana gelen titreşimlerdir. Bu nedenle fonon dağılımı, farklı fazların ve kusurların varlığı gibi yapısal özellikleri, elektron-fonon etkileşimi, plazmon-fonon etkileşimlerini keşfetmek için tahribatsız ve güçlü bir tekniktir [182]. Raman çizgi şeklinin asimetrisinin doğası ve Raman yoğunluğunun değişimi, p-tipi ve n-tipi yarıiletkeni karakterize edebilir [183].

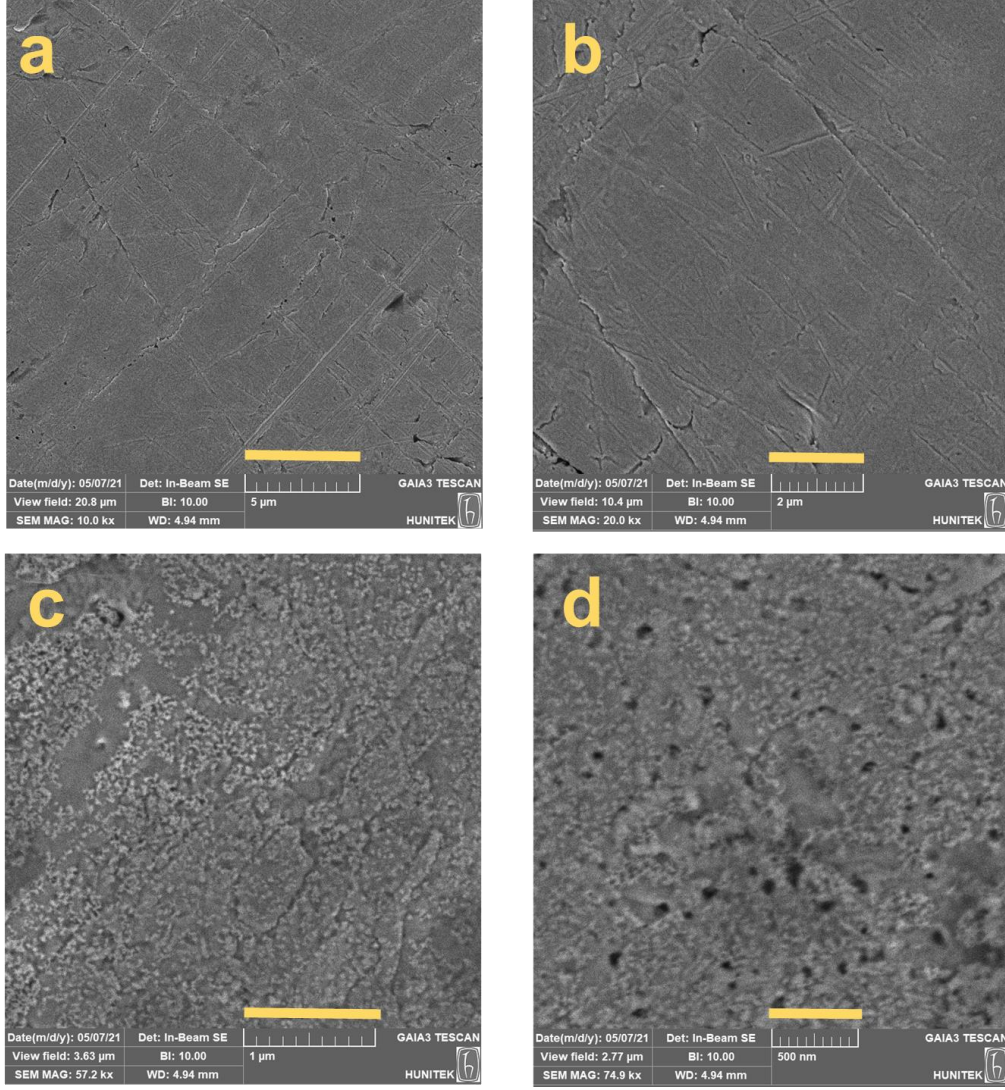
$\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ bileşiğinin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi elde edinmek amacıyla Raman spektroskopisi tekniği kullanılmıştır [118,184]. UPD kontrollü olarak cam ITO üzerinde biriktirilen $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ 'nin SNOM-konfokal Raman spektroskopisi cihazıyla -100 ile 1000 cm^{-1} aralığında elde edilen spektrumu Şekil 4.11'de sunulmuştur. Spektrumda, $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ 'de iki pik gözlenmiştir. $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik hem Cu-Te titreşimi boyuna optik (LO) fonon modunu göstermektedir [185]. $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise enine optik (TO) fonon moduna aittir [8]. Panmanadhan ve grubu tarafından, $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ üçlü bileşiği için bu yüksek frekanslı bölgede gözlenen titreşimi, Te bakımından zengin Bi-Te'nin A1 ve E2 Raman aktif modlarına atfedilmiştir [159]. 550 cm^{-1} civarında kaydedilen pikin ise, TeO_4 trigonal bipiramit gerilme titreşimine karşılık geldiği açıklanmıştır [186].



Şekil 4.11. ITO-PET substrat üzerinde depozisyon sonrası $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ nanofilmin Raman spektrumu.

4.2.6. $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ nanofilmin mikroyapısı

$\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ ince filmleri sabit potansiyelde UPD'ye dayalı kodepozisyon tekniği ile başarıyla sentezlendikten ve spektroskopik karakterizasyonundan sonra SEM kullanılarak morfolojik özellikleri araştırılmıştır. Nanoyapı, özellikle yarı iletkenlerin elektronik özellikleri için çok önemli bir parametredir [187]. Altın levha üzerine 0,0750 V'de 15 dk boyunca depozisyonla biriktirilen $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ 'nin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.12.a-d), nanofilmin oldukça düzenli ve homojen bir şekilde kaplandığı anlaşılmıştır. Bu çalışmayla nanofilmlerin yüzeyde 2-D olarak büyüdüğü belirlenmiştir [7,188]. Film yapısındaki partiküllerin nanoboyutta ve ortalama çaplarının 10 nm'nin altında olduğu görülmüştür. Bu nanoyapıların ayrıca termoelektrik performansı arttırmada potansiyel uygulamalara sahip olabileceği bildirilmiştir. Elde edilen boyut ve morfoloji daha önce aynı yöntem kullanılarak sentezlenmiş ikili/üçlü yarıiletken bileşikler için rapor edilen sonuçlar ile de uyumludur [6,7,83].



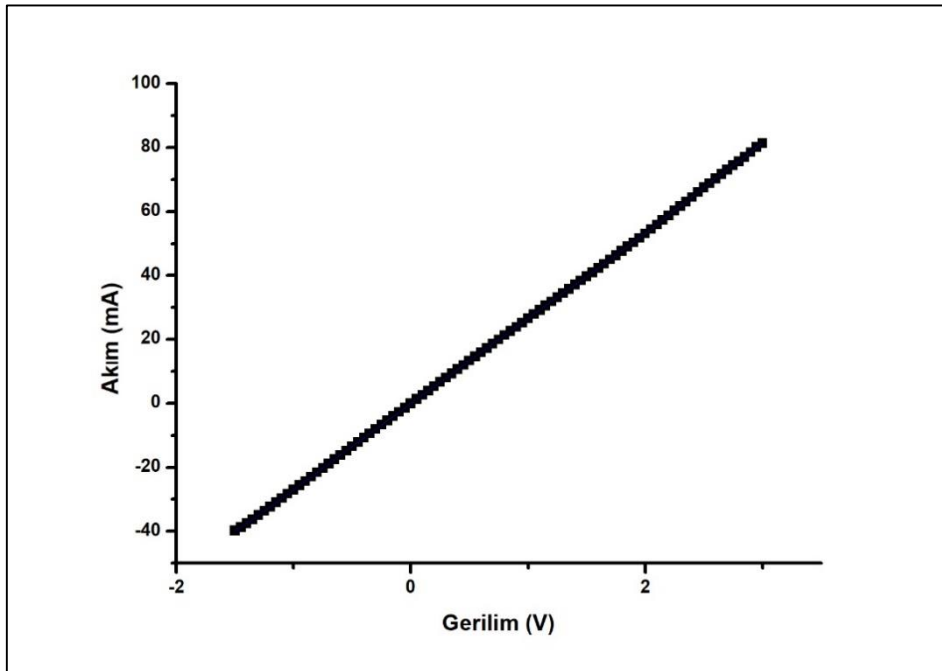
Şekil 4.12. Au levha üzerinde 0,075 V'de 15 dk süreyle elektrodepozisyonu yapılan $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ nanofilmlerin farklı büyütme ölçeklerine ait SEM görüntüleri: a) 10 kx, b) 20 kx, c) 60 kx ve d) 75 kx.

4.2.7. $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ nanofilmin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi

Yarıiletken malzemelerin elektronik özellikleri, moleküler yapılarından güçlü bir şekilde etkilenir. Fiziksel süreçler, metal yalıtkan ve metal-yarı iletken arayüzlerinde, p-n eklemlerinde ve heteroeklemlerde, kalkojenit yarıiletkenlerde, organik yarı iletkenlerde ve oksitlerde meydana gelir. Elektronik durumdaki anahtarlama ve bellek etkileri, anahtarlama ve bellek cihazları, osilatörler ve termistörler gibi teknolojik uygulamalar için önemlidir.

Kodpozisyon ile cam ITO üzerinde sentezlenmiş $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ için akım-gerilim (I-V) özellikleri, oda sıcaklığında uygulanan voltaja karşı numuneden geçen akım ölçülerek belirlenmiştir. Normal ışık altındaki I-V karakteristiği sonuçları Şekil 4.13’de verilmiştir. Elde edilen akım-gerilim grafiğinin doğrusal olduğu gözlenmiştir. Burada $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ nanofilm ve elektrotlar arasındaki elektriksel temasların ohmik ve termal olarak kararlı olduğunu gösteren lineer davranışı gösteren $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ nano yapılarının I-V eğrisi sunulmuştur. Benzer davranış pelet halinde hazırlanan Bi_2Te_3 nano yapılar için de rapor edilmiştir [179]. Bu sonuçlardan $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ yarıiletkeninin n-tipi özellik gösterdiği belirlenmiştir. Güneş pillerinin kullanımını iyileştirmek için, n-tipi yarıiletken malzemelerin incelenmesinin önemli olduğu literatürde vurgulanmıştır [181]. Ayrıca yüksek iletkenlik gösteren bu tip nanofilmlerden radyasyon filtreleri ve optoelektronik ekipmanlarında yararlanılabilir [189]. Ayrıca bu malzemenin termoelektrik malzeme olarak kullanılabilirliği öngörülmüştür. Sonuç olarak, elde edilen $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ film farklı uygulama alanlarında kullanılabilir.

Sentezlenen bileşiğin 4-nokta prob yöntemi ile oda sıcaklığında gerçekleştirilen elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu ise $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ filminin öz direnç değeri $26,4 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak bulunmuştur. Bu değer literatürde diğer yarıiletken filmler için rapor edilen değerle uyumludur. Örneğin ZnTe ince film için $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ’deki sıcaklıkta tavlama sonrası öz direnç $30 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak rapor edilmiştir [190].



Şekil 4.13. $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ ince filmlerin oda sıcaklığında kaydedilen I-V eğrisi.

4.3. Güneş pili uygulamasının araştırılması

Substrat olarak kullanılan ITO-PET üzerine p-tipi ve n-tipi yarıiletken ince filmler biriktirilerek malzemede birçok elektriksel cihazın temel yapısı olan p-n eklem yapısı elde edilebilir. Yapılan ayrıntılı karakterizasyon çalışmalarıyla elde edilen $Cu_xBi_yTe_z$ yarıiletken filmin güneş pili kullanımında uygun olabileceği öngörülmüştür. Bu bağlamda, tez çalışmasının son kısmında maliyeti düşük, küçük boyutta çalışan bir güneş pili prototipi geliştirilmesi üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

1 Numaralı Deney Düzenegi ve Prototip:

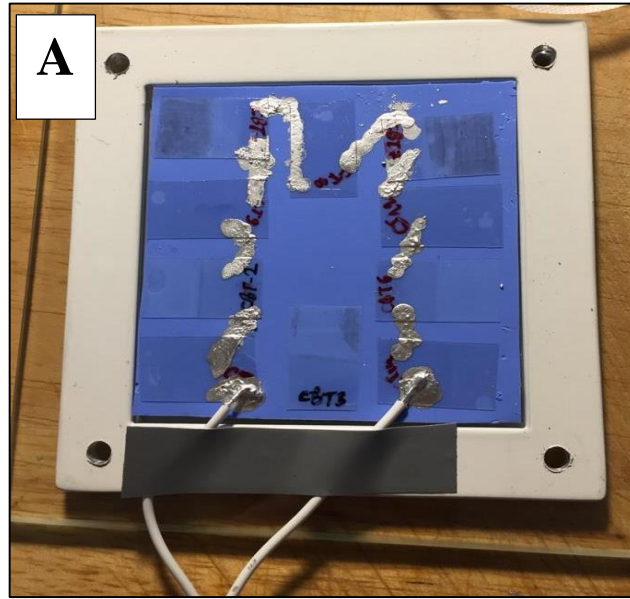
Kaplama sonrası oluşturulan $Cu_xBi_yTe_z$ örneklerin yüzeylerinde omaj ölçümleri yapılması gereği duyulmuştur. Bunun nedeni yüzeyini 60 ohm olarak bildiğimiz ITO-PET elektrotlarının yüzeyinde bir birikim olup olmadığını elektriksel olarak anlamaktır. Eğer ohm değerlerinde değişiklik olursa burada yüzeyde birikim olduğu ve kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği anlaşılabilir. Bu nedenle ilk olarak üretilen örnekler multimetre kullanılarak teker teker direnç değerleri ohm cinsinden ölçülmüştür.

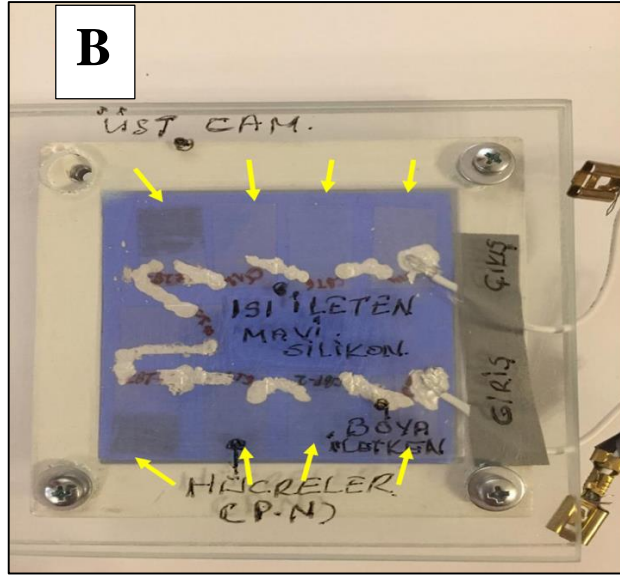
Şekil 4.14'te gösterildiği gibi fotovoltaik hücre prototipi için daha önce p-tipi özellik gösterdiği tespit edilen CuTe [8] ile bu çalışmada sentezlenen n-tipi $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilm ile kaplı ITO yüzeyler (sarı okla gösterilmiş) ayrı ayrı kaplandıktan sonra birleştirilerek oluşturulan hücrelerin güneşten enerji üretme ölçümleri ilk defa gerçekleştirilmiştir. Bu birim hücreler iletken boya ile birleştirilerek ısı iletken mavi silikon üzerine yerleştirilmiş ve cam plakalar arasına monte edilmiştir (Şekil 4.14-A ve B). Görüldüğü gibi yarıiletken olan bu hücrelerde ohm cinsinden direnç değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.14-C). Hücrelere ait direnç değerleri soldan sağa olacak şekilde sırasıyla 225 Ω , 212 Ω , 213 Ω , 197 Ω , 162 Ω , 181 Ω , 139 Ω , 174 Ω ve 117 Ω olarak kaydedilmiş ve ısı ileten silikon üzerine dizilmiştir. Bu değerleri alan noktalar iletken boya ile birleştirilerek seri olarak bağlanmıştır.

CuTe hücre ile başlayıp $Cu_xBi_yTe_z$ hücre ile seri olarak bağlanma sonucunda elde edilen devrede ohm cinsinden ölçümde toplam 1,818 k Ω direnç ölçülürken kapasitif olarak da 1,693 Ω değeri elde edilmiştir. Fotovoltaik hücrenin başarıyla çalıştığının bir ispatı olarak

Ultraviyole ışın altında doğru akım (DC) ölçümleri ise milivolt DC olarak 0,000 mV ile 0,001 mV aralığında değişkenlik göstermiştir. 9 volt DC pil kullanılarak sistemin çektiği akım ölçtüğünde ise bu değer 0,50 mA olduğu görülmüştür. Hücre verimliliğini ve üzerine düşen ışık miktarını arttırmak için p ve n tipi hücrelerin sayılarının artırılması ile DC milivoltu yükseltmek net ölçüm alıncaya kadar ölçümlere devam edilebilir. Ayrıca güneş enerjisini yansıtmayı azaltacak ve ışık gücünü hücre üzerinde tutabilecek bir plakanın (cam ve absorplayıcı plaka) verimlilik üzerine etkili olacağı da anlaşılmıştır.

Güneş hücresi için yapılan ölçümlerde konsantratörsüz ve ek bir ışık kaynağı ile alınan ölçümler sonucunda 0,10 mV ve 0,2 mV değerleri arasında değişiklik göstermiştir. Bazı noktalarda bu değer 0,06 mV değerine kadar kısa bir süreliğine düşmüştür. Bunun nedeni üretilen $Cu_xBi_yTe_z$ ve CuTe örnekleri arasındaki direnç farklılıklarından kaynaklandığı ön görülmüştür. Işık kaynaksız yapılan ölçümlerde ise DC değeri 0,17 mV değeri civarında değişiklik göstermiştir.



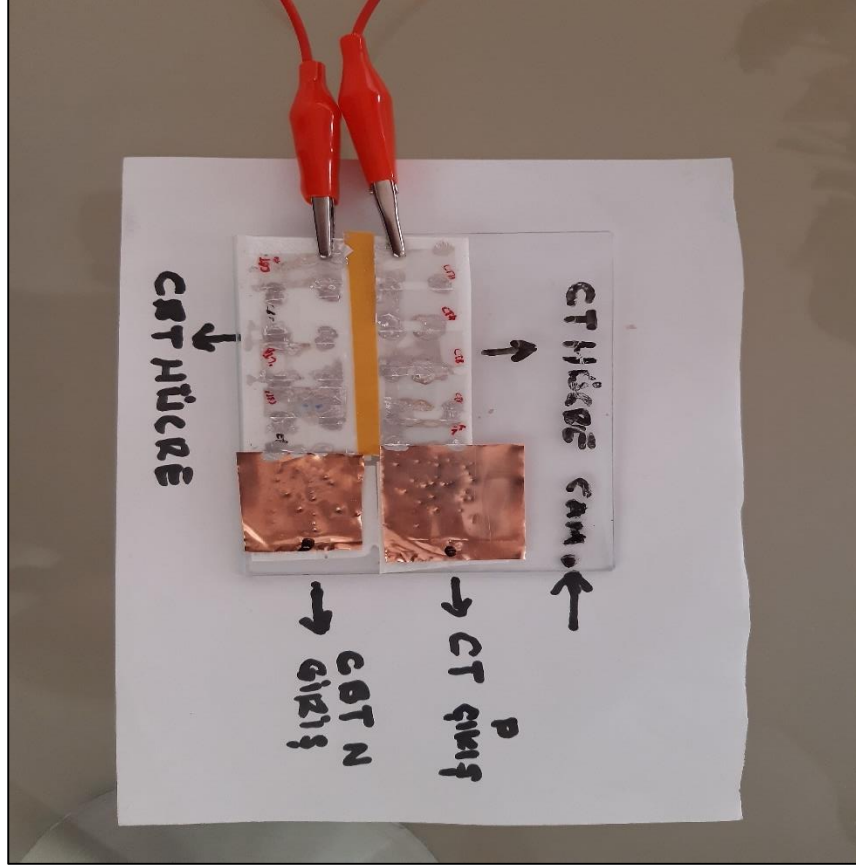


Şekil 4.14. A) Birim hücrelerin iletken boya ile birleştirilerek ısı iletken mavi silikon üzerine yerleştirilmiş hali. B) Fotovoltaik hücre prototipi ve bileşenleri (Sarı oklar p-tipi (CuTe) ve n-tipi ($\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$) özellik gösteren yarıiletken filmler ile kaplanmış ITO'ları göstermektedir). C) Elde edilen devrede ölçümler esnasında doğru akım elde edildiğini gösteren fotoğraf.

2 Numaralı Deney Düzenegi ve Prototip:

Bu deneyde 1 numaralı deneyden farklı olarak p-tipi CuTe örnekler kendi aralarında ve n-tipi $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{Te}_z$ örnekler ise kendi aralarında iletken boya ile seri olarak birleştirilmiştir ve daha sonra şöntlenmişlerdir. Buna göre Şekil 4.15 ile verilen deney düzenegi elde edilmiştir. Bu düzenek elde edilirken sistemin daha düzgün bir direnç yapısı göstermesi için ölçülen direnç değerleri büyükten küçüğe doğru sıralanmıştır. Buna göre Şekil 4.15'te sol taraftaki n-tipi CuBiTe hücreler sol Cu kontakten yukarı doğru 210 Ω , 200 Ω , 172 Ω , 161 Ω , 138 Ω , 153 Ω ve sağ taraftaki p- tipi CuTe hücreleri ise Cu kontakten sağ

alttan yukarıya doğru 232 Ω , 206 Ω , 172 Ω , 161 Ω , 138 Ω değerleri ile iletken boya yardımı ile birleştirilmiştir.



şekil 4.15. CuTe ve $Cu_xBi_yTe_z$ ile oluşturulmuş 2 nolu prototip.

Yapılan bu işlem sonucunda p-tipi iletken ve n-tipi iletkenler kendi aralarında seri bağlanmışlar ve şöntlenmişlerdir. Daha sonra yükün tek yönlü akışını sağlamak için kırmızı timsah ile gösterilen şönt kısmına diyot eklenmiştir. Bu sayede yükün tekrar gelip gitmesi önlenerek düzgün bir akış sağlanmıştır. Bu yapılan deneylerden sonra multimetreden 14,50 mV değeri okunmuştur. Bu değer küçük değişimler gösterebilir ve bunun nedeni direnç değerlerinin farklı oluşundan ileri gelmektedir. 1 numaralı deneyde fotovoltatik özellikler ispat edildiği için bu deneyde ek ışık kaynaklı ve konsantratörlü deneylere gerek duyulmamıştır ve daha çok mV cinsinden elde edilen voltajın artırılması amaçlanmıştır. Sonuç olarak 2 numaralı deneyde 1 numaralı deneyden farklı olarak mV cinsinden daha yüksek bir değer elde edilmiştir. Kendi aralarında seri bağlanan n-tipi iletkenler ve p-tipi iletkenlerdeki temel amaç n-tipi $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğinin sayısının

arttırılarak elektron akışının artması ve bundan dolayı olarak mV cinsinden elde edilen voltajın yükselmesidir.

Sonuç olarak hazırlanan bu deney düzenekleri ile $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiminin bir güneş hücresi kurmaya yönelik fotovoltaiik özelliğini başarıyla ispatlamıştır.

5. YORUM

Çoklu kalkojenit yarıiletken nanoyapıları, bant aralığı kontrolü ve opto/elektronik özellikler üzerinde etkili olan bileşim, yapı ve morfoloji açısından esneklik sunmaları bakımından modern elektronik, enerji depolama ve biyomedikal cihazlar için önemli bir malzeme sınıfıdır. Bu tez çalışmasında, bir üçlü bakır kalkojenit bileşiği olan $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmin UPD temelli elektrokimyasal kodepozisyon tekniği (UPCD) ile sentezi, karakterizasyonu ve potansiyel güneş hücresi uygulaması literatürde ilk defa araştırılmış ve sonuçlar ortaya konmuştur.

UPD temelli yöntemlerde, elementlerin Nernst potansiyellerinden daha pozitif bir potansiyel uygulanarak metal alttaş üzerinde 2-D tek atomik tabakalarının sentezlenmesi hedeflenmektedir. Film sentezi ve üretimi çalışmalarında UPD temelli teknikleri kullanabilmek için elektrodepozisyon aşamasından önce, yarıiletkeni oluşturacak bileşenlerin UPD pik potansiyellerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, uygun elektrokimyasal ortamın tespit edilmesi için gerçekleştirilen ön çalışmalarda destek elektrolit olarak 0,05 M KCl içeren 0,4 M HCl ortamı uygulanmıştır. Bi ve Te'nin çözünürlüğü düşük pH'larda daha iyi olduğu için pH 1'in altındaki bu elektrolit ortamı elektrokimyasal çalışmaların yürütülmesinde uygun olmuştur. İlk olarak bu destek elektrolit içerisinde Cu, Bi ve Te kaynaklarını içeren çözeltilerin polikristalin Au elektrotta UPD ve yığın bölgesindeki elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiş ve UPD pik potansiyelleri başarıyla belirlenmiştir. $Cu_xBi_yTe_z$ üçlü bileşiğinin depozit edilebilmesi için uygun elektrokimyasal şartlar belirlenmeye çalışılmıştır.

Daha sonraki aşamada ise $Cu_xBi_yTe_z$ 'nin UPD kontrollü (UPCD ile) sentezi için tüm elementlerin UPD ile yığın depozisyon potansiyelleri arasındaki bir bölgede Cu, Bi ve Te'nin aynı çözeltiden eşzamanlı olarak elektrot yüzeyinde biriktirilmesi için potansiyel kontrollü elektroliz tekniği uygulanarak farklı biriktirme potansiyelleri (yığın piklerinin kaydedilmeye başladığı potansiyel değerleri sınır alınarak) denenmiştir. Uygun kaplama çözeltisi bileşimin belirlenebilmesi için farklı derişim oranları denenmiştir. Buna göre,

ilk kısımda elde edilen sonuçlara göre 0,0 V'ye kadar Cu, Bi ve Te'ye ait yığın pikleri kaydedilmediğinden ve ayrıca Bi için yığın piki 0,0 V'den daha negatif potansiyel değerlerinde gözlenmeye başlandığından çalışılan şartlarda $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğinin Au üzerinde UPD kontrollü sentezli için 0,0 V değerinden biraz daha pozitif bir potansiyel değerlerinde biriktirme gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğinin 2 boyutlu büyümesi elektroliz işlemi sonrası tanık çözeltilde alınan dönüşümlü voltamogramlar yardımıyla her üç element için de sadece UPD piklerinin elde edildiği durumdaki depozisyon potansiyelinde gerçekleşmiştir. Buna göre bileşim açısından 1 mM Cu, 1 mM Bi ve 0,5 mM Te içeren destek elektrolit içerisinde 0,075 V'lik biriktirme potansiyeli (Ag/AgCl'ye karşı) uygulanarak üçlü $Cu_xBi_yTe_z$ ince filmin Au elektrotta büyütülmesi sağlanmıştır, böylece yığın halde film oluşumunun önüne geçilmiştir. UPD temelli elektrokimyasal kodepozisyon (UPCD) hedef bileşiğin ana elementlerini içeren uygun bir elektrolit çözeltisine daldırılan bir metal elektrot yüzeyinde sabit bir UPD geriliminde iki boyutlu ince filmlerinin birikmelerine olanak sağlamıştır. Bu nedenle üçlü yarıiletken film eldesinde UPCD kullanımı önem teşkil etmektedir.

Üçlü $Cu_xBi_yTe_z$ nanokristal yapının yapısal, morfolojik, elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için çeşitli karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Elektrokimyasal olarak depozit edilen $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğinin kimyasal bileşimi ve elementlerin stokiyometrik oranları XPS ile araştırılmıştır. Cu, Bi ve Te'nin temel piklerinin olduğu Cu 2p, Bi 4f ve Te 3d'nin altında kalan alandan yola çıkılarak; bileşikte yer alan elementlerin stokiyometrik oranları başarıyla hesaplanmıştır.

Nanofilmin kristal yönelimlerinin incelenmesi amacıyla kaydedilen XRD spektrumunda, $2\theta=27^\circ$ ve 37° ölçeğinde ortaya çıkan kırınım pikleri bileşiğin rhombohedral kristal yapı sergilediğini ortaya koymuştur. Tüm ana pikler literatürde daha önce $Cu_xBi_yTe_z$ alaşımları için rapor edilen sonuçlar ile uyum göstermiştir.

Filme ait bant genişlik değerini hesaplayabilmek için ITO-PET substratlar üzerinde büyütülen $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmine ait 200-800 nm aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumu kaydedilmiştir. Optik bant genişliği enerjisini hesaplamak için Tauc eşitliği

kullanılmıştır ve doğrudan bant genişliği değeri 2,12 eV olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen nanofilme ait hesaplanan bu bant genişliği değeri nano boyut etkisinden dolayı literatürde yığın CuTe ve Bi₂Te₃ filmleri için rapor edilen bant genişliği değerlerine göre önemli ölçüde yüksek enerjili bölgeye kaymıştır. Elde edilen veriler, sentezlenen bileşiğin ince film güneş pillerinde absorplayıcı tabaka olarak kullanımının uygun olduğunu göstermektedir.

Depozit edilen Cu_xBi_yTe_z bileşiği için yaklaşık 300 cm⁻¹ ve 150 cm⁻¹'de kaydedilen Raman aktif modları hem Cu-Te hem de Bi-Te titreşimine atfedilmiştir. Bu sonuç Cu_xBi_yTe_z nanofilmin oluşumunu doğrulamıştır.

Morfolojik karakterizasyon amacıyla elde edilen SEM görüntülerine göre, Cu_xBi_yTe_z kristallerinin Au alttaşının yüzeyinde homojen bir dağılım sergilediği ve biriktirmenin alttaşın her yerinde başarıyla gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Yine bu çalışmayla nanofilmlerin yüzeyde iki boyutlu olarak büyüdüğü gözlenmiştir. Film yapısındaki partiküllerin nanoboyutta ve ortalama çaplarının 10 nm'nin altında olduğu görülmüştür.

Cam ITO üzerinde biriktirilen yarıiletkenin normal ışık altındaki I-V karakteristiği sonucu elde edilen akım-gerilim grafiğinin doğrusal olması Cu_xBi_yTe_z nanofilm ile elektrotlar arasındaki elektriksel temasın doğrusal ohmik karakterde olduğunu göstermiştir. Nanoboyutta iki boyutlu kalkojenit malzemelerde rapor edilen bu ohmik temas özelliği yüksek performanslı yarı iletken cihazların geliştirilmesi için önemlidir.

Substrat olarak kullanılan ITO-PET üzerine p-tipi ve n-tipi yarıiletken ince filmler biriktirilerek malzemede birçok elektriksel cihazın temel yapısı olan p-n eklem yapısı elde edilebilir. Çalışmanın son basamağında kuantum sınırlandırma etkisi nedeniyle nano ölçekte doğrudan bant aralığı özelliği sergileyen gözenekli n-tipi Cu_xBi_yTe_z filmin güneş pili uygulaması araştırılmıştır. Bu amaçla p-tipi özellik gösterdiği tespit edilen CuTe ince filmi literatür bilgisi ışığında UPCD ile ITO-PET üzerine kaplandıktan sonra Cu_xBi_yTe_z nanofilm ile kaplı ITO-PET'ler ile birleştirilerek oluşturulan iki farklı prototip hücrenin güneşten enerji üretme ölçümleri ilk defa denemiştir. Gerçekleştirilen ölçümlerde

$Cu_xBi_yTe_z$ ve $CuTe$ 'nin seri olarak bağlanmasıyla elde edilen 2 numaralı prototipte mV cinsinden daha yüksek bir değer elde edilmiştir. Böylelikle fotovoltaiik cihaz prototip oluşturulması başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen $Cu_xBi_yTe_z$ ve $CuTe$ ince filmlerin optoelektronik özelliklerinin, özellikle tane boyutunun ve n-tipi ara tabaka ile ara yüzün doğasının optimizasyonu üzerinde daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Bununla birlikte, elde edilen $Cu_xBi_yTe_z/ITO/CuTe/ITO$ prototipi güneş pili cihazı oluşturulmasına yönelik önemli bir umut vaat etmektedir.

Literatürde, yüksek iletkenliğe sahip bu ince filmlerin radyasyon filtreleri ve optoelektronik ekipmanlarda uygulanabileceği de bildirilmiştir. Özetle, üretilen $Cu_xBi_yTe_z$ ince film farklı uygulama alanlarında kullanılabilir. Sentezlenen $Cu_xBi_yTe_z$ bileşiğinin literatürde sıkça araştırıldığı üzere bir diğer uygulama alanı ise elektrik enerjisi ile ısı enerjisinin birbirleri arasındaki dönüşümünü sağlayabilen termoelektrik sistemlerdir. Bu cihazlarda, termoelektrik özellik gösteren yarıiletkenin iki yüzeyi arasında meydana gelen sıcaklık farkına yanıt olarak Seebeck etkisi nedeniyle bir termovoltaj üretilir. Bu nedenle ileriki çalışmalarda $Cu_xBi_yTe_z$ 'nin termoelektrik özellikleri üzerine araştırmalara devam edilmesi hedeflenmiştir.

Böylece tez kapsamında elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, yarıiletken teknolojilerinde kullanılabilecek $Cu_xBi_yTe_z$ ince filmi UPD temelli kodepozisyon ile iki boyutlu olarak kolay, ucuz ve hızlı bir yaklaşımla elde edilmiştir. Ayrıca literatürde çok sınırlı sayıda UPD temelli kodepozisyon tekniğiyle sentezlenen üçlü bileşik bulunmaktadır. Bu da tez konusunun özgünlüğünü bir ortaya koymaktadır. $Cu_xBi_yTe_z$ nanofilmin bir takım özellikleri (elektriksel, optik) yığın benzerlerine kıyasla daha gelişmiştir. Ayrıca, elektrokimyasal UPCD yöntemi vakum gerektirmeyen ve oda sıcaklığında çalışma imkânı sağlaması bakımından yüksek maliyetli, vakum temelli yöntemlerle ve literatürde daha önce yayınlanan elektrokimyasal temelli biriktirme ile sentezlenen ince film yarı iletkenlerin sergilediği özelliklerle uyumludur. İkili ve üçlü bileşiklerin üretiminde başvuru olan UPD temelli elektrokimyasal kodepozisyon yaklaşımı bileşiklerin 2-D ve epitaksiyel olarak biriktirilmesini sağlayan bir dikkat çekici bir yöntemdir. Bu yöntemin diğer tekniklere göre ince film sentezinde dolayısıyla yarıiletken sentezinde başarılı bir yaklaşım olduğu öngörüldüğünden bu yöntem ile uygulanan

potansiyel ve süreye bağılı olarak farklı film kalınlıklarına ve bant aralıklarına sahip ince film üretimi gerçekleştirilebilir. Ayrıca gerçekleştirilen kapsamlı çalışma temel alınarak farklı parçacık boyutlarına sahip nanopartiküllerin de üretimi mümkündür. Bu nanopartiküller elektrot yüzeyinde biriktirilerek ileriki çalışmalarda sensör vb. yapımında da kullanılabilir. Bu nedenle kodepozisyon tekniğı ile çok farklı kullanım alanlarında kullanılabilen yarı iletkenlerin sentezi de mümkündür.

Bu tez çalışması ile UPD temelli kodepozisyon ile yarı iletken sentezi yaygınlaşarak daha fazla araştırmacıya bilgi akışı sağlanırken, aynı zamanda endüstriye de gelecekte çevre dostu, ekonomik ve büyük ölçekli seri üretim için uygun verimli 2-D yarıiletken teminine imkân sağlayabilir. Elde edilen sonuçlar ayrıca ucuz ve kolay bir yöntemle üstün özelliklere sahip yenilenebilir enerji kaynağı elde edilebilmesi açısından da literatüre katkı sağlama potansiyeline sahiptir.

6. KAYNAKLAR

- [1] F. Bizzarri, M. Bongiorno, A. Brambilla, G. Gruosso and G.S. Gajani, *IEEE Trans. Sustain. Energy*, 4 (2013) 278–285.
- [2] F. Spertino, F. Corona, *Renew. Energy*, 60 (2013) 722–732.
- [3] E. Peccerillo, K. Durose, *MRS Energy Sustain.* 5 (2018) 1–59.
- [4] S. Palchoudhury, K. Ramasamy, A. Gupta, *Nanoscale Adv.* 2 (2020) 3069–3082.
- [5] B.W. Gregory, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.* 300 (1991) 543–561.
- [6] M. Biçer, I. Şişman, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2944–2949.
- [7] I.Şişman, Ü.Demir, *J.Electroanal.Chem.* 651 (2011) 222–227.
- [8] Z.Y. Aydın, S. Abacı, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 1417–1430.
- [9] W. Giurlani, A. Giaccherini, N. Calisi, G. Zangari, E. Salviatti, M. Passaponti, S. Caporali and M. Innocenti, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 1426.
- [10] I. Şişman, M. Alanyalıoğlu and Ü. Demir, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 2670–2674.
- [11] W. Zhu, J.Y. Yang, D.X. Zhou, C.J. Xiao and X.K. Duan, *Langmuir*. 24 (2008) 5919–5924.
- [12] I.Y. Erdoğan, T. Öznülür, F. Bülbül, Ü. Demir, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5419–
- [13] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Eight Edition, John Wiley and Sons, 2005.
- [14] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering:An Introduction*, J Welter, 8th Edition, John Wiley and Sons, 2009.
- [15] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*,Oxford University Press, 2001.
- [16] Z.M. Yüksel, *Ticari Yarı-İletken Karakteristiklerinin Simülasyonu ve Deneysel Analizlerinin Karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 2014.
- [17] A.M. Smith, S. Nie, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 190.

- [18] B.G. Yacobi, *Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles*, Kluwer Academic Publications, New York, **2003**.
- [19] D.G. Callister, W. D., Retswisch, *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, (çev: C. Bindal, K. Genel, M. Demirkol, R. Artır, M. Bakkal, S.A. Parasız), Nobel Yayıncılık, **2015**.
- [20] G. Parker, *Introductory Semiconductor Device Physics*, Taylor and Francis Group, **2019**.
- [21] B.P. Rappaport, *The Photovoltaic Effect and its Utilization*, **1959**.
- [22] K.W. Böer, *Springer Ser. Solid-State Sci.* 160 (2010) 201–218.
- [23] P.A. Lynn, *Electricity from Sunlight: An Introduction to Photovoltaics*, Wiley, **2010**.
- [24] L. Castañer, T. Markvart, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, Elsevier, **2003**.
- [25] F. Group, *Nanotechnology for Photovoltaics*, Lokas Tsakalagos, CRC Press, **2010**.
- [26] O.O. Ogbomo, E.H. Amalu, N.N. Ekere and P.O. Olagbegi, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 75 (2017) 1225–1238.
- [27] A.M. Ganose, C.N. Savory, D.O. Scanlon, *Chem. Commun.* 53 (2017) 20–44.
- [28] V. V Tyagi, N.A.A. Rahim, N.A. Rahim, J.A. /L. Selvaraj, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 20 (2013) 443–461.
- [29] J. Šukytė, R. Ivanauskas, *Cent. Eur. J. Chem.* 11 (2013) 1163–1171.
- [30] Y. Jiang, B. Xie, J. Wu, S. Yuan, Y. Wu, H. Huang and Y. Qian, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 28–33.
- [31] S.S. Hegde, K. Ramesh, *J. Phys. Conf. Ser.* 2070 (2021) 12043.
- [32] Y. Delannoy, *J. Cryst. Growth.* 360 (2012) 61–67.
- [33] M. Heuer, *Metallurgical grade and metallurgically refined silicon for photovoltaics*, 1st ed., Elsevier Inc., **2013**.
- [34] L. Fabry, K. Hesse, *Crystalline Silicon Feedstock Preparation and Analysis*, 1st ed., Elsevier Inc., **2012**.
- [35] G. del Coso, I. Tobías, C. Cañizo, A. Luque, *J. Cryst. Growth.* 299 (2007) 165–

170.

- [36] L. Méndez, E. Forniés, D. Garrain, A. Pérez Vázquez, A. Souto, T. Vlasenko, *Sci. Total Environ.* 789 (2021).
- [37] H. Ni, S. Lu, C. Chen, *J. Cryst. Growth.* 404 (2014) 89–99.
- [38] Z. Nie, Y. Hou, G. Xie, Y. Cui, X. Yu, *Int. J. Heat Mass Transf.* 90 (2015) 1026–1033.
- [39] A. Ramos, C. Del Cañizo, J. Valdehita, J.C. Zamorano, A. Luque, *J. Cryst. Growth.* 374 (2013) 5–10.
- [40] A. Ramos, W.O. Filtvedt, D. Lindholm and P.A. Ramachandran, A. Rodríguez, C. Del Cañizo, *J. Cryst. Growth.* 431 (2015) 1–9.
- [41] J. Werther, *Principles of Chemical Bonding - Fluidized bed reactors*, Ullmann's *Enycl. Ind. Chem.* 15 (2012) 320–361.
- [42] N. Yuge, M. Abe, K. Hanazawa, H. Baba and N. Nakamura, Y. Kato, Y. Sakaguchi, S. Hiwasa, F. Aratani, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 9 (2001) 203–209.
- [43] R. Uecker, *J. Cryst. Growth.* 401 (2014) 7–24.
- [44] W. Zulehner, *J. Cryst. Growth.* 65 (1983) 189–213.
- [45] A. Djelloul, M. Adnane, Y. Larbah, M. Zerdali, C. Zegadi and A. Messaoud, *J. Nano- Electron. Phys.* 8 (2016) 1–7.
- [46] G. Hodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2181–2196.
- [47] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O.S. Joo and C.D. Lokhande, *Curr. Appl. Phys.*
- [48] A.C. Jones, M.L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition Precursors , Processes and Applications*, Springer, 2009.
- [49] T. Kodas, *Handbook of chemical vapor deposition (CVD), principles, technology and applications*, Second Edition, Noyes Publications, 1993
- [50] M.H. Ahn, E.S. Cho, S.J. Kwon, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1242–1248.
- [51] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka and H. Hosono, *Thin Solid Films.* 392 (2001) 338–344.
- [52] J.R. Arthur, *Surf. Sci.* 299–300 (1994) 818–823.

- [53] Dapkus D., *Ann. Rev. Mater. Sci.* (1982).
- [54] L.M. Miller, J.J. Coleman, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 15 (1988) 1–26.
- [55] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, W.J. Fan, H.S. Kwok, X.H. Zhang and S.J. Chua, *J. Appl. Phys.* 98 (2005).
- [56] T. Suntola, *Mater. Sci. Reports.* 4 (1989) 261–312.
- [57] L. Niinistö, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3 (1998) 147–152.
- [58] R.L. Puurunen, *Chem. Vap. Depos.* 20 (2014) 332–344.
- [59] M. Simpson, P. Smith and G.A. Dederski, *Surf. Eng.* 3 (1987) 331–342.
- [60] K. Ploog, L. Chang, *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures*, Martinus Nijhoff Publishers, 1985.
- [61] M.A. Herhan, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy Fundamentals and Current Status*, Springer, 1989.
- [62] B. Unveroglu, G. Zangari, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 3101–3114.
- [63] R. Vaidyanathan, S.M. Cox, U. Happek, D. Banga, M.K. Mathe and J.L. Stickney, *Langmuir.* 22 (2006) 10590–10595.
- [64] H. Bort, K. Jüttner, W.J. Lorenz, G. Staikov and E. Budevski, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 985–991.
- [65] D. M Kolb, M. Przasnyski and H. Gerischer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 54(1974) 25-38.
- [66] W. Zhu, J.Y. Yang, D.X. Zhou, S.Q. Bao, X.A. Fan and X.K. Duan, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3660–3666.
- [67] S. Feng, J.. Wu, P.. Hu, Y.. Chen, B.. Ma, J.. Peng, J.. Yang and H.. Jiang, *RSC Adv.* 4 (2014) 12154–12159.
- [68] N. Mayet, K. Servat, K.B. Kokoh and T.W. Napporn, *Surfaces.* 2 (2019) 257–276.
- [69] Z.Y. Aydin, S. Abaci, *Solid State Sci.* 74 (2017) 74–87.
- [70] T. Cecconi, A. Atrei, U. Bardi, F. Forni, M. Innocenti, F. Loglio, M.L. Foresti, G. Roviada, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 114–116 (2001) 563–568.
- [71] J. Yang, W. Zhu, X. Gao, S. Bao, X. Fan, X. Duan, J. Hou, *J. Phys. Chem. B*, 2 (2006) 4599–4604.

- [72] V.C. Fernandes, E. Salvietti, F. Loglio, E. Lastraioli, M. Innocenti, L.H. Mascaro and M.L. Foresti, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 2191–2197.
- [73] W. Zhu, J. Yang, D. Zhou, C. Xiao and X. Duan, *J. Electroanal. Chem.* 614 (2008) 41–48.
- [74] W. Zhu, J. Yang, X. Gao, J. Hou, T. Zhang and K. Cui, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 15 (2005) 404–409.
- [75] M.L. Foresti, S. Milani, F. Loglio, M. Innocenti, G. Pezzatini and S. Cattarin, *Langmuir.* 21 (2005) 6900–6907.
- [76] F. Loglio, M. Innocenti, G. Pezzatini and M.L. Foresti, *J. Electroanal. Chem.* 562 (2004) 117–125.
- [77] M. Innocenti, I. Bencistà, S. Bellandi, C. Bianchini, F. Di Benedetto, A. Lavacchi, F. Vizza and M.L. Foresti, *Electrochim. Acta.* 58 (2011) 599–605.
- [78] İ. Şişman, M. Biçer, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1538–1543.
- [79] İ. Şişman, CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VİS spektroskopisi ile Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2006.
- [80] İ.Y. Erdoğan, İkili ve Üçlü Bileşik Yarıiletken Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, Bi₂Se₃ ve (Bi_xSb_{1-x})₂Te₃ Nanofilmlerinin UPD Temeline Dayanan Elektrokimyasal Bir Yöntemle Atomik Seviye Kontrollü Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2009.
- [81] İ. Şişman, M. Biçer, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1538–1543.
- [82] M. van den Bossche, B. Unveroglu, C. Zafferoni, M.L. Foresti, M. Innocenti and G. Zangari, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) D271–D276.
- [83] Z.Y. Aydın, S. Malekghasemi and S. Abaci, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 658–667.
- [84] J. Wang, Q. Li, Y. Mu, S. Li, L. Yang, P. Lv, S. Su, T. Liu, W. Fu and H. Yang, *J. Alloys Compd.* 636 (2015) 97–101.
- [85] R. Tang, Z. Wang, W. Li, L. Feng, J. Zhang, L. Wu, B. Li, G. Zeng and W. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 121 (2014) 92–98.

- [86] A.C. Rastogi, N.R. Janardhana, *Thin Solid Films*. 565 (2014) 285–292.
- [87] S. Tekmen, ZnO Aktif Tabanlı Heteroeklemlerin Oluşturulması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2012.
- [88] A.K. Das, S.K. Karan and B.B. Khatua, *Electrochim. Acta*. 180 (2015) 1–15.
- [89] R.O. Carlson, *J. Phys. Chem. Solids*. 13 (1960) 65–70.
- [90] D. Tang, J. Yang, F. Liu, Y. Lai, J. Li and Y. Liu, *Electrochim. Acta*. 76 (2012) 480–486.
- [91] W.-S. Liu, Q. Zhang, Y. Lan, S. Chen, X. Yan, Q. Zhang, H. Wang, D. Wang, G. Chen and Z. Ren, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 577–587.
- [92] J. Bludská, S. Karamazov, J. Navrátil, I. Jakubec and J. Horák, *Solid State Ionics*. 171 (2004) 251–259.
- [93] J. Bludská, I. Jakubec, Č. Drašar, P. Loš and J. Horák, *Philos. Mag.* 87 (2007) 325–335.
- [94] W.S. Liu, Q. Zhang, Y. Lan, S. Chen, X. Yan, Q. Zhang, H. Wang, D. Wang, G. Chen and Z. Ren, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 577–587.
- [95] X.G. Zhu, J. Wen, G. Wang, X. Chen, J.F. Jia, X.C. Ma, K. He, L.L. Wang and Q.K. Xue, *Surf. Sci.* 617 (2013) 156–161.
- [96] K.A. Sharaf, N. Abdelmohsen, S. Naser and A.H. Abou El-Ela, *Acta Phys. Hungarica*. 70 (1991) 51–56.
- [97] S. Liu, N. Peng, Y. Bai, D. Ma, F. Ma and K. Xu, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 2697–2704.
- [98] Y. Zhang, Y. Liu, M. Calcabrini, C. Xing, X. Han, J. Arbiol, D. Cadavid and M. Ibáñez, *J. Mater. Chem. C*. 8 (2020) 14092–14099.
- [99] Y.K. Ryu, R. Frisenda and A. Castellanos-Gomez, *Chem. Commun.* 55 (2019) 11498–11510.
- [100] B.G. Kim, K.H. Seo, C.H. Lim and S.M. Choi, *J. Mater. Res. Technol.* 15 (2021) 606–613.
- [101] N. Padmanathan, S. Lal, D. Gautam and K.M. Razeeb, *ACS Appl. Electron. Mater.*

- 3 (2021) 1794–1803.
- [102] A. Kuzume, E. Herrero, J.M. Feliu, R.J. Nichols and D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.* 570 (2004) 157–161.
- [103] G. Herzog, D.W.M. Arrigan, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 208–217.
- [104] T. Chierchie, C. Mayer, *Electrochim. Acta.* 33 (1988) 341–345.
- [105] W. Zhu, J.Y. Yang, J. Hou, X.H. Gao, S.Q. Bao and X.A. Fan, *J. Electroanal. Chem.* 585 (2005) 83–88.
- [106] H. Köse, M. Biçer, Ç. Tütünoğlu, A.O. Aydin and I. Şişman, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1680–1686.
- [107] J.E. Garland, K.A. Assiongbon, C.M. Pettit, S.B. Emery and D. Roy, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 4113–4124.
- [108] B.W. Gregory, M.L. Norton and J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 293 (1990) 85–101.
- [109] I. Nicic, J. Liang, V. Cammarata, M. Alanyalioglu, U. Demir and C. Shannon, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 12247–12252.
- [110] T.A. Sorenson, K. Varazo, D.W. Suggs and J.L. Stickney, *Surf. Sci.* 470 (2001) 197–214.
- [111] C.S. Skoog, Douglas, West Donald M., Holler. James, *Fundamentals Of Analytical Chemistry*, Ninth Edition, Brooks Cole Cengage Learning, 2020.
- [112] K.L. Koryta. Jiri, Dvorak. Jiri, Kavan Ladislav, *Principles of Electrochemistry*, 2nd edition, John Wiley and Sons, 1994.
- [113] Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*, Second Edition, Wiley, 2006.
- [114] A.M. Bond, *Electrochemistry: General Introduction*, in: J.A. McCleverty, T.J.B.T.-C.C.C.I.I. Meyer (Eds.), *Compr. Coord. Chem. II*, Pergamon, Oxford, 197–222, 2003.
- [115] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart and J.L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 197–206.
- [116] A.M. Bond, R.G. Compton, D.A. Fiedler, G. Inzelt, H. Kahlert, H. Lohse, M. Lovric, S.K. Lovric, F. Marken, A. Neudeck, U. Retter, F. Scholz, Z. Stojek,

Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications 2nd, revised and extended edition, Springer, **2009**.

- [117] D. Ji, L. Liu, S. Li, C. Chen, Y. Lu, J. Wu and Q. Liu, *Biosens. Bioelectron.* 98 (2017) 449–456.
- [118] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Instrumental Analysis*, Sixth, David Harris, Belmont, **1998**.
- [119] F.A. Stevie, C.L. Donley, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 38 (2020) 063204.
- [120] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray electron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. **1979** 192.
- [121] N. Kamarulzaman, M. Hilmi, *Stoichiomet. Mater. Sci. - When Numbers Matter.* (2012).
- [122] L.D. Whittig, W.R. Allardice, *Phys. Mineral. Methods.* 9 (2018) 331–362.
- [123] A.A. Bunaciu, E. Gabriela Udriștioiu and H.Y. Aboul-Enein, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45 (2015) 289–299.
- [124] H.H.W. Stanjek, *Basics of X-Ray Diffraction*, Kluwer Academic Publishers, (2004) 107–119.
- [125] N. Iwashita, *X-ray Powder Diffraction*, Tsinghua University Press Limited., **2016**.
- [126] İ.Y. Erdoğan, Ü. Demir, *J. Electroanal. Chem.* 633 (2009) 253–258.
- [127] Ö. Demirbaş, *NiCoFe Filmlerin Elektrodepozisyon Tekniği ile Üretimi ve Depozisyon Parametrelerinin Karakterizasyonuna Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, **2008**.
- [128] O. Arellano-Tanori, M.C. Acosta-Enriquez, R. Ochoa-Landin, R. Iniguez-Palomares, T. Mendivil-Reynoso, M. Flores-Acosta and S.J. Castillo, *Chalcogenide Lett.* 11 (2014) 13–19.
- [129] S. Kumar, V. Kundu, A. Vohra and S.K. Chakarvarti, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 22 (2011) 995–999.
- [130] R. Shabu, A. Moses Ezhil Raj, C. Sanjeeviraja and C. Ravidhas, *Mater. Res. Bull.* 68 (2015) 1–8.
- [131] H.G.M. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy*, Marcel Decker, 2001.

- [132] R.L. McCreery, Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, Wiley, **2001**.
- [133] V. Parry, Scanning Electron Microscopy : an introduction, 13 (**2000**) 40–44.
- [134] L.M. Khaskhanova, S.N. Razumova, D.M. Serebrov, Z.A. Gureva, A. V. Vetchinkin, A. V. Rebrii, O.M.H.B. Said, J. Int. Dent. Med. Res. 15 (**2022**) 107–110.
- [135] S. Hurtado-Bermúdez, A. Romero-Abrio, Interact. Learn. Environ. 0 (**2020**) 1–16.
- [136] L. K. Maheswari, M. M. S.Anand, Analog electronics. PHI Learning Pvt. Ltd., **2009**
- [137] M. Dönmez, GaSe İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, **2009**.
- [138] G. Jerkiewicz, ACS Catal. 10 (**2020**) 8409–8417.
- [139] S. Li, M. Tian, Q. Gao, M. Wang, T. Li, Q. Hu, X. Li and Y. Wu, Nat. Mater. 18 (**2019**) 1091–1097.
- [140] S.K. So, W.K. Choi, C.H. Cheng, L.M. Leung and C.F. Kwong, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 68 (**1999**) 447–450.
- [141] R. Vaidyanathan, J.L. Stickney and U. Happek, Electrochim. Acta. 49 (**2004**) 1321–1326.
- [142] T.A. Sorenson, K. Varazo, D.W. Suggs and J.L. Stickney, Surf. Sci. 470 (**2001**) 197–214.
- [143] Brian W. Gregory , J.L. Stickney, J. Electroanal. Chem., 300 (**1991**) 543-561
- [144] K. Murase, H. Watanabe, S. Mori, T. Hirato and Y. Awakura, J. Electrochem. Soc. 146 (**1999**) 4477–4484.
- [145] X. Zeng, S. Bruckenstein, J. Electroanal. Chem., 461, (**1999**), 131-142.
- [146] M.C. Santos, S.A.S. Machado, J. Braz. Chem. Soc., 9, (**1998**) 211-218.
- [147] D. Misticak, T.C. Ruthenburg, W.R. Fawcett, Electrochim. Acta, (**2010**) 7610–7614.
- [148] A. Kiani, E.N. Fard, Electrochim. Acta. 54 (**2009**) 7254–7259.
- [149] H. Köse, M. Biçer, Ç. Tütünoğlu, A.O. Aydın and İ. Şişman, Electrochim. Acta.

- 54 (2009) 1680–1686.
- [150] W. Zhu, J.Y. Yang, X.H. Gao, S.Q. Bao, X.A. Fan, T.J. Zhang and K. Cui, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 4041–4047.
- [151] İ.Y. Erdoğan, Ü. Demir, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 6402–6407.
- [152] W. Zhu, J.Y. Yang, X.H. Gao, J. Hou, S.Q. Bao and X.A. Fan, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 5465–5472.
- [153] İ.Y. Erdoğan, Ü. Demir, *J. Electroanal. Chem.* 633 (2009) 253–258.
- [154] I. Yagi, J.M. Lantz, S. Nakabayashi, R.M. Corn and K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* 401 (1996) 95–101.
- [155] M. Alanyalıoğlu, F. Bayrakçeken and Ü. Demir, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 6554–6559.
- [156] A. Aramata, S. Taguchi, T. Fukuda, M. Nakamura and G. Horányi, *Electrochim. Acta.* 44 (1998) 999–1007.
- [157] F.B. Nişancı, T. Öznülür and Ü. Demir, *Electrochim. Acta.* 108 (2013) 281–287.
- [158] M. Alanyalıoğlu, S. Se ve Te ' ün Potansiyel Altı Depozisyonu ve PbS , PbSe ve PbTe ' ün Yeni Bir Elektrodepozisyon Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2006.
- [159] N. Padmanathan, S. Lal, D. Gautam and K.M. Razeeb, *ACS Appl. Electron. Mater.* 3 (2021) 1794–1803.
- [160] H. Bando, K. Koizumi, Y. Oikawa, K. Daikohara, V.A. Kulbachinskii and H. Ozaki, *J. Phys. Condens. Matter.* 12 (2000) 5607.
- [161] S.B. Jathar, S.R. Rondiya, Y.A. Jadhav, D.S. Nilegave, R.W. Cross, S. V. Barma, M.P. Nasane, S.A. Gaware, B.R. Bade, S.R. Jadkar, A.M. Funde and N.Y. Dzade, *Chem. Mater.* 33 (2021) 1983–1993.
- [162] V.R. Akshay, B. Arun, M. V. Suneesh and M. Vasundhara, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 3236–3250.
- [163] Z. Khazae, A.R. Mahjoub and A.H. Cheshme Khavar, *Appl. Catal. B Environ.* 297 (2021) 120480.
- [164] M. Loor, G. Bendt, U. Hagemann, C. Wölper, W. Assenmacher and S. Schulz,

- Dalt. Trans. 45 (2016) 15326–15335.
- [165] Č. Jovalekić, M. Zdujić and L. Atanasoska, *J. Alloys Compd.* 469 (2009) 441–444.
- [166] J. Fu, S. Song, X. Zhang, F. Cao, L. Zhou, X. Li and H. Zhang, *CrystEngComm.* 14 (2012) 2159–2165.
- [167] M.O. King, I.M. McLeod, D. Hesp, V.R. Dhanak, A. Tadich, L. Thomsen, B.C.C. Cowie, D.A. MacLaren and M. Kadodwala, *Surf. Sci.* 629 (2014) 94–101.
- [168] C. Lincheneau, M. Amelia, M. Oszejca, A. Boccia, F. D’Orazi, M. Madrigale, R. Zanoni, R. Mazzaro, L. Ortolani, V. Morandi, S. Silvi, K. Szaciłowski and A. Credi, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 2877.
- [169] B.W.N.H. Hemasiri, J.K. Kim and J.M. Lee, *Sci. Reports* 2017 71. 7 (2017) 1–12.
- [170] N.K. Singh, G. Ramanath, A. Soni, Copper-induced majority charge carrier reversal in bismuth telluride-based nanothermoelectrics, *AIP Conf. Proc.* 2115 (2019).
- [171] V.R. Baranova, Z.G. Pinsker, *Sov. Crystallogr.* 9 (1964) 83–85.
- [172] W. He, N. Li, H. Wang, G. Wang, G. Wang, X. Lu and X. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021) 52775–52782.
- [173] H. Öz, Termoelektrik SnTe Bileşiğinin Elektrokimyasal Sentezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2011.
- [174] T. Yiğit, Çinko Oksit (ZnO) Nanokompozitlerin Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- [175] L. Jiang, Y.J. Zhu and J.B. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010 (2010) 3005–3011.
- [176] M.M. Rashad, A. El-Dissouky, H.M. Soliman, A.M. Elseman, H.M. Refaat and A. Ebrahim, *Mater. Res. Innov.* 22 (2018) 315–323.
- [177] L. Irimpan, A. Deepthy, B. Krishnan, L.M. Kukreja and V.P.N. Nampoori, *Opt. Commun.* 281 (2008) 2938–2943.
- [178] H.M. Pathan, C.D. Lokhande, D.P. Amalnerkar and T. Seth, *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 290–296.
- [179] P. Srivastava, K. Singh, *Mater. Lett.* 136 (2014) 337–340.
- [180] H.J. Yu, M. Jeong, Y.S. Lim, W.S. Seo, O.J. Kwon, C.H. Park and H.J. Hwang,

RSC Adv. 4 (2014) 43811–43814.

- [181] L. Li, M.O. Zhai, C. Long and W. Wang, *J. Electron. Mater.* 49 (2020).
- [182] E. Güç, III-V Grubu Yarıiletken Bileşiklerin Raman Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005.
- [183] J. Pandey, S. Mukherjee, D. Rawat, S. Athar, K.S. Rana, R.C. Mallik and A. Soni, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 2175–2181.
- [184] A. Ersöz, *Aletli Analiz*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 370, 2010.
- [185] N. Neyvasagam, K. Ramakrishnan, V. Sanjeevaraja and C. Soundararajan, *Optoelectron. Adv. Mater. Commun.* 1 (2007) 319–321.
- [186] S. Buathet, K. Simalaotao, P. Reunchan, V. Vailikhit, P. Teesetsopon, D. Raknual, N. Kitisripanya and A. Tubtimtae, *Electrochim. Acta.* 341 (2020) 136049.
- [187] S. Bhattacharya, K.P. Ghatak, *Effective Electron Mass in Low-Dimensional Semiconductors*, Vol. 167, Springer Springer Science & Business Media, Vienna, 2008.
- [188] R. Vaidyanathan, J.L. Stickney, S.M. Cox, S.P. Compton and U. Happek, *J. Electroanal. Chem.* 559 (2003) 55–61.
- [189] S.R. Gosavi, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage and R. Sharma, *J. Alloys Compd.* 448 (2008) 344–348.
- [190] G.H. Tariq, N.A. Niaz and M. Anis-Ur-Rehman, *Chalcogenide Lett.* 11 (2014) 461–470.

EKLER

EK 1 – Tezden Türetilmiş Yayınlar

-

EK 2 – Tezden Türetilmiş Bildiriler

-

