



**ELEKTROKİMYASAL DEPOZİSYON YÖNTEMİYLE
ÜRETİLEN ÖNCÜ VE FIRINLANMIŞ CdSe İNCE
FİLMLERİNİN YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hasan BAYRAMOĞLU



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROKİMYASAL DEPOZİSYON YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN ÖNCÜ VE
FIRINLANMIŞ CdSe İNCE FİLMLERİNİN YAPISAL, OPTİK VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hasan BAYRAMOĞLU
0000-0003-2264-1565

Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2021
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROKİMYASAL DEPOZİSYON YÖNTEMLE ÜRETİLEN ÖNCÜ VE FIRINLANMIŞ CdSe İNCE FİLMLERİNİN YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hasan BAYRAMOĞLU

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Kadmiyum selenid (CdSe) ince filmleri elektrodpozisyon metodu kullanılarak indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam alttaşlar üzerine büyütüldü. Su bazlı bir depozisyon çözeltisi 10 mM CdCl₂, 20 mM H₂SeO₃, 200 mM LiCl ve birkaç damla HCl gibi suda çözünebilen moleküler kaynaklar kullanılarak hazırlandı. CdCl₂ ve H₂SeO₃ sırasıyla Cd ve Se moleküler kaynağı olarak kullanıldı. SEM görüntülerine göre, CdSe ince filminin yüzeyi, fırınlama nedeniyle pürüzsüz bir görünüşten küresel oluşumlar içeren bir görünüşe dönüştü. Öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmlerindeki Cd/Se oranının sırasıyla 1,07 ve 1,04 olduğu belirlendi. XRD çalışmaları CdSe filmlerinin çoklu-kristal yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. Fırınlanmış CdSe filmi hem CdSe'nin hekzagonal fazını hem de CdO'nun kübik fazını içerirken, öncü CdSe filmi ise sadece CdSe'nin kübik fazını sergilemektedir. CdSe materyalinin optik enerji band aralığı fırınlama nedeniyle 1,64'ten 1,71 eV'a artmıştır. Dalga-boyuna bağlı kırılma indisi 2,0 ile 3,3 arasında değişmektedir. Mott-Schottky ölçümlerine dayalı olarak yapılan hesaplamalar öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmlerinin taşıyıcı sayısının sırasıyla 1,72x10¹⁶ ve 3,65x10¹⁷ cm⁻³ olduğunu göstermektedir. Üretilen CdSe ince filmleri n-tipi iletkenliğe sahiptir. Bu çalışmada, aynı zamanda Mott-Schottky ve Tauc yaklaşımları kullanılarak CdSe ince filmlerinin elektronik band yapısı da rapor edilmiştir. Bir eşdeğer elektronik devre, CdSe materyallerinin Nyquist verisine fit edilmiştir. Fit sonuçlarına göre, söz konusu modeldeki devre elemanları CdSe/elektrolit ara-yüzündeki yük transfer özelliklerini açıklamak için kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: elektrodpozisyon, kadmiyum selenid, n-tipi yarıiletken, Mott-Schottky, elektrokimyasal empedans spektroskopisi

2015, vii + 38 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF PRECURSOR AND ANNEALED CdSe THIN FILMS PRODUCED BY ELECTRODEPOSITION METHOD

Hasan BAYRAMOĞLU

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

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Cadmium selenide (CdSe) thin films are deposited on indium tin oxide (ITO) coated glass substrates by co-electrodeposition technique. An aqueous deposition solution is prepared using water soluble molecular sources such as 10 mM CdCl₂, 20 mM H₂SeO₃, 200 mM LiCl and five drops of HCl. CdCl₂ and H₂SeO₃ are respectively used as Cd and Se molecular sources. According to the SEM images, the surface of CdSe thin film changes from smooth to crystalline appearance with spherical formations due to the annealing. Cd/Se ratio of precursor and annealed CdSe materials is respectively determined as 1,07 and 1,04. XRD studies confirm that the CdSe films have polycrystalline nature. Precursor CdSe film exhibits cubic phase of CdSe, while annealed CdSe film includes both hexagonal phase of CdSe and cubic phase of CdO. Optical energy band gap of the CdSe material increases from 1,64 to 1,71 eV due to the annealing procedure. Dispersive refractive index varies between 2,0 and 3,3. Calculations based on the Mott-Schottky (MS) measurements show that precursor and annealed CdSe thin films have $1,72 \times 10^{16}$ and $3,65 \times 10^{17}$ cm⁻³ carrier concentration, respectively. Produced CdSe thin films have n-type conductivity. In this study, it is also presented electronic energy structures of the CdSe thin films by using Mott-Schottky and Tauch's approximations. An equivalent circuit is fitted to the Nyquist data of the CdSe materials. According to the fit results, circuit elements in the aforementioned model are used to explain carrier transport facilities in the CdSe/electrolyte interface.

Key words: electrodeposition, cadmium selenide, n-type semiconductor, Mott-Schottky, electrochemical impedance spectroscopy

2015, vii + 38 pages.

TEŞEKKÜR

Üniversitede eğitim hayatım boyunca beni bilim yolunda tutmaya çalışan ve bu yolda bana maddi manevi her türlü desteğini esirgemeyen, bilgisiyle duruşuyla bana örnek olan ve her zaman örnek kişilik olarak benimsediğim danışman hocam Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite lisans ve yüksek lisans eğitimimde tecrübeleriyle her türlü desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY'a teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans eğitimimin başlangıcından itibaren araştırmalarımı birlikte yaptığım yol arkadaşlarım olan Gürkan DEĞDAŞ, Hüseyin Kaan KAPLAN, Burcu KİREZLİ ve Seyit Rıza TOKGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına çok katkıları olan, beni hem uygulamada hem de teorik olarak yardımlarını esirgemeyen çok değerli Dr. Hasan YILDIRIM ve Arş. Gör. Dr. Yunus Emre FIRAT'a çok teşekkür ederim.

Bu tezi yazmam için hep arkamda olduklarını hissettiğim, beni eğiten, hep yanımda olan rahmetli babam Hüseyin BAYRAMOĞLU ve annem Emine BAYRAMOĞLU'na ve her türlü desteği benden esirgemeyen canım ablalarım Nuray BAYRAMOĞLU, Gülay BAYRAMOĞLU ve güzel kardeşim Dilara BAYRAMOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Benim hayatta yarım bıraktığım ve yapmak istediğim bütün herşey için bana güç veren ve bunları yapmamı sağlayan, hep yanımda olan ve bu tez sürecinde motivasyonumu yüksek tutan çok kıymetli eşim Neslihan BAYRAMOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Hasan BAYRAMOĞLU
30/01/2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	7
2.1. Kristal Yapı	7
2.2. Yarıiletken Maddeler	9
2.3. Enerji Band Yapısı	10
2.4. N-tipi ve P-tipi Yarıiletkenler	11
2.5. İnce Film Üretim Teknikleri	14
2.6. Buhar Fazda Büyütme.....	15
2.7. Elektrodpozisyon Yöntem ile İnce Film Üretimi	16
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1. Materyal	18
3.2. CdSe İnce Filmlerinin Elektrodpozisyon ile Sentezlenmesi	18
3.3. Ölçümler.....	20
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	21
4.1. SEM ve EDX Çalışmaları	21
4.2. XRD Ölçümleri	22
4.3. Optik Çalışmalar	24
4.4. Mott-Schottky Çalışmaları ve Enerji Bant Diyagramlarının Bulunması	27
4.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizleri	31
5. SONUÇ	33
KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	37

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
ω	Açısal frekans
Å	Åström
1D	Bir boyut
Hg/HgCl	Civa/civa klorür
r	Çekirdekten olan uzaklık
SFE _{CT}	Çift-tabaka sabit faz elemanı
N _D	Depozite edilmiş yarıiletken filmin donör yoğunluğu
V _{FB}	Düz band potansiyeli
R _Ç	Elektrolitin direnci
E _f	Fermi enerjisi
R _{por}	Filmin por direnci
R _{pore}	Filmin boşluk direnci
g ₁	Gerçek dielektrik sabiti
W	Güç birimi
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş klorür
2D	İki boyut
SFE _K	Kaplama ile ilgili sabit faz elemanı
n	Kırılma indisi
χ^2	Ki-kare
mA	Mili amper
V	Potansiyel
$\lambda_{K\alpha}$	Radyasyon dalga boyu
SFE _K	Sabit faz elemanı
Z _{SFE}	Sabit faz elemanının empedansı
ϵ_2	Sanal dielektrik sabiti
T	Sıcaklık
k	Sönüm katsayısı
3D	Üç boyut
E _{VB}	Valans band kenarı
E _g	Yasak enerji band aralığı
R _{YT}	Yük transfer direnci

Kısaltmalar	Açıklama
SILAR	Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EDX	Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
ITO	İndiyum kalay oksit
CVD	Kimyasal buhar biriktirme

MS	Mott-Schottky
JCPDS	Parçacık kırınım standartları ortak komitesi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV	Ultraviole
XRD	X-ışınları kırınımı



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2. 1. Yarıiletkenlerde dört önemli kristal yapı: a) Elmas yapı, b) Zinc-blend yapı c) Wurtzite yapı ve d) Hegzagonal kapalı paket yapı	7
Şekil 2. 2. Elektronların atom çekirdeğine olan uzaklığına göre enerji seviyeleri ..	10
Şekil 2. 3. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddelerde enerji band aralığı.....	11
Şekil 2. 4. Saf silisyum maddesinin bağ yapısı.....	11
Şekil 2. 5. Silisyum elementinin enerji band diyagramı	12
Şekil 2. 6. Bir silisyum elementinde boşluk oluşması	13
Şekil 2.8. Saf silisyum maddesine bor elementi katkılanıp p-tipi yarı iletken oluşturulması	14
Şekil 2. 9. Bir elektrodpozisyon hücresi.....	17
Şekil 3. 1. Oda sıcaklığında 50 ml saf suda 20 mM CdCl ₂ + 200 mM LiCl ve 50 ml saf suda 10 mM H ₂ SeO ₃ + 200 mM LiCl çözeltileri ile oluşturulan döngüsel voltammogramlar.....	19
Şekil 4. 1. a) Öncü CdSe ve b) fırınlanmış CdSe ince filmlerin SEM görüntüsü....	21
Şekil 4. 2. Öncü ve fırınlanmış filmlerin EDX spektrumları	22
Şekil 4. 3. Öncü ve 500 °C’de fırınlanmış CdSe ince filmlerinin XRD spektrumları.....	23
Şekil 4. 4. CdSe ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi. R ₂ değerleri, deneysel veri ile en iyi fit doğrusu arasındaki uyumu göstermektedir. İçteki grafik ise UV-Vis-NIR bölgede kaydedilen absorbans spektrumunu göstermektedir.....	24
Şekil 4. 5. CdSe ince filmler için 300 ve 1100 nm dalga boyu aralığında kırılma indisi (n) değişimi. İncet grafikte ise yine 300 ve 1100 nm dalga boyu aralığında yansıma değişimi verilmiştir.	26
Şekil 4. 6. CdSe filmlerinin sönüm katsayısının (k), dielektrik sabitinin gerçek kısmının (ϵ_1) ve dielektrik sabitinin sanal kısmının (ϵ_2) dalga boyuna göre değişimi	27
Şekil 4.7. CdSe ince filmlerinin Mott-Schottky eğrileri	28
Şekil 4.8. ITO alttaş, öncü ve fırınlanmış CdSe yarıiletken filmleri için bağlı enerji band diyagramı.....	30
Şekil 4.9. CdSe filmler için Nyquist eğrileri ve eşdeğer elektronik devre.....	31

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2. 1. Elemental ve bileşik yapıdaki yarıiletkenlere ait kübik yapılar.....	8
Çizelge 2. 2. İnce film üretim teknikleri	15
Çizelge 2. 3. Fiziksel buhar biriktirme ile ince film üretme teknikleri	16
Çizelge 4. 1. CdSe ince filminin Mott-Schottky parametreleri.....	29
Çizelge 4.2. Fit edilen eşdeğer-elektronik devre modelindeki devre elemanlarının değerleri	33
Çizelge 5.1. CdSe ince filmlerin fiziksel parametrenin daha önce literatürde bildirilen değerleri ile karşılaştırılması	34



1. GİRİŞ

Eski çağlardan itibaren insanlar teknolojinin taşınabilirliğiyle ilgilendi. Tekerleklerle bu iş başladı. Basit makinelerle ilerledi. Daha sonra insan gücünden daha fazla güç elde etmenin yollarını arayıp, taşınabilir buharlı motorlar ve içten yanmalı fosil yakıtla çalışan motor teknolojileri keşfedildi. Elektrik motorları da aynı zaman dilimlerinde keşfedilmesine rağmen diğer motorlara göre güç ve elektrik enerjisini taşıma konusunda yetersiz olduğu için tercih edilmiyordu.

Günümüzde fosil yakıtlarının rezervlerinin azalması, çevre kirliliğinin artması nedeniyle ve ayrıca teknolojinin de gelişmesi sayesinde elektrik motorları ve elektrikle çalışan teknolojik aletlerin kullanımı artmıştır. Bunun sonucunda elektrik enerjisi önem kazanmaya başlamıştır.

Elektrik enerjisinin keşfinden bu yana, elektrik enerjisinin farklı yollarla üretilebileceği bilinmektedir. Bu yöntemlerden bazıları çevreye zararlı, bazıları da oldukça çevrecidir. Yenilenebilir enerji günümüzde tercih edilen temiz enerji kaynaklarıdır. Güneş, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik ve dalga enerjisi yenilenebilir enerji kaynağı olarak bilinmektedir. Bunların içerisinde diğerlerinden farklı çalışan güneş enerjisi sistemleri çevresel gürültü oluşturmayan, taşınabilirliği yüksek, kurulumu için özel bir yere ihtiyaç duymayan bir enerji dönüştürücüsüdür. Bundan 10 yıl önceye kadar yüksek maliyetli olduğu için tercih edilmeyen güneş panelleri, geçtiğimiz bu son 10 yıl içerisinde güneş gözelerinin üretim tekniklerinin çeşitlendirilmesi, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme veriminin artırılması ve maliyetlerinin oldukça düşürülmesi nedeni ile tercih edilir hale gelmiştir.

Güneş gözeleri ilk başta silisyum ve germanyum tabanlı olarak üretilmekteydi. Bu malzemeleri işlemek yüksek sıcaklık ve vakumlu ortama ihtiyaç duyduğundan dolayı yüksek maliyetlidir. Bu nedenle gözelerin üretim maliyeti güneş enerjisinden elde edilen elektrik enerjisi maliyetini karşılayamıyordu. Fakat silisyum ve germanyum malzemelerine alternatif olarak işlenmesi düşük maliyetli birçok farklı elementlerle birleşik oluşturularak yarı iletken üretilebileceği keşfedildi. Bu yeni birleşiklere dayalı

güneş gözelerinin vakumsuz ortamlarda üretilebilmesi de maliyetin düşmesine katkı sağlamıştır. Silisyum ve germanyuma alternatif olarak üretilen ince film tabanlı hetero-ekelem güneş gözelerinde CdSe birleşği n-tipi tabaka olarak kullanılmaktadır. CdSe tabakasının yarıiletken özelliklerini geliştirmek söz konusu güneş gözesinin de verimini arttıracaktır. Bu nedenle, farklı üretim koşullarında, üretim maliyetinin düşürmek, elektriksel özelliklerini geliştirmek ve böylece yarıiletken olarak foton soğurma performansını yükseltilmesi amacıyla CdSe ince filmleri ile ilgili literatürde bir çok çalışma mevcuttur (Nair ve diğerleri, 1993; Kale ve diğerleri, 1999; Pathan ve diğerleri, 2002; Akaltun ve diğerleri, 2011; Yadav ve diğerleri, 2009).

CdSe ince filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Nair ve diğerleri (1993) cam alttaşlar üzerine kimyasal yöntemle CdSe ince filmlerini ürettirler. Nair ve diğerleri (1993) üretilen filmleri 200 ve 450 °C gibi iki farklı sıcaklıkta ve hava ortamında fırınladılar. Metal selenid ince filmlerin kimyasal depozisyonundaki önemli problemlerden biri, kimyasal çözelti ortamındaki atmosferik oksijen ve su moleküllerinin varlığında kolloidal kırmızı elemental selenidin oluşumuna neden olan Se^{2-} iyonlarının oksidasyonudur (Nair ve diğerleri, 1993). Nair ve diğerleri (1993) elemental selenidin filmin içerisine girmesinin filmin kompozisyonunu, optik ve elektriksel özelliklerini bozduğunu da rapor etmişlerdir. Nair ve diğerleri (1993) öncü filmler için çok zayıf kristallenme elde ederken, 200 ve 450 °C’de 1 saat süreyle fırınlanan filmlerde ise CdSe’nin hekzagonal kristal fazını gözlemlemişlerdir. Nair ve diğerleri (1993) öncü CdSe filmler için 1,74 eV yasak enerji band aralığı elde etmişlerdir ve bu değerin fırınlanmış filmler için 1,74 eV’un daha üzerinde olduğunu bildirmişlerdir.

Kale ve diğerleri (1999) CdSe ince filmlerini cam alttaşlar üzerine kimyasal yöntemle 273, 301, 318, 338 ve 358 K alttaş sıcaklıklarında üretmişlerdir. Bu sıcaklıklarda üretilen filmlerin kalınlıkları Fizeau saçak metodu (fizeau fringe method) ile ölçülerek 600 – 2400 Å aralığında bulunmuştur. 273, 301, 318, 338, 358 K sıcaklıklarda üretilen filmlerin yasak band aralıklarının sırasıyla 2,20, 2,00, 1,90, 1,85 ve 1,80 eV olduğu rapor edilmiştir (Kale ve diğerleri, 1999). Kale ve diğerleri (1999) XRD sonuçlarına göre hekzagonal kristal yapıda olduğu gözlemlemişlerdir. Kale ve diğerleri (1999) sırasıyla 273, 301, 318, 338 ve 358 K sıcaklıklarda üretilen CdSe filmlerinin yüksek ve düşük sıcaklıklardaki

aktivasyon enerjisini incelenmişlerdir. Yukarıdaki üretim sırasına göre yüksek sıcaklıkta aktivasyon enerjileri 0,69, 0,59, 0,53, 0,40 ve 0,37 eV ve düşük sıcaklıkta aktivasyon enerjileri 0,13, 0,10, 0,08, 0,07 ve 0,07 eV olarak bulmuşlardır (Kale ve diğerleri, 1999).

Pathan ve diğerleri (2002) SILAR metodu kullanarak CdSe ince filmleri ürettir. Bu metotta cam alttaş sırasıyla 3CdSO_4 solisyonunda 20s, saf suda 50s, Na_2SeO_3 solisyonunda 30 s ve tekrar saf suda 50s tutulmuştur (Pathan ve diğerleri, 2002). Bu işlem 45 defa tekrarlanarak 0,36 μm kalınlığında CdSe ince filmleri üretilmiştir (Pathan ve diğerleri, 2002). Üretilen CdSe ince filmlerinin hekzagonal kristal yapıda olduğu ve yasak enerji band aralığının 1,80 eV olduğunu rapor edilmiştir (Pathan ve diğerleri, 2002).

Baban ve diğerleri (2003) cam alttaşlar üzerine termal buharlaşma yöntemi ile CdSe ince filmi ürettir. CdSe ince filmleri üretilirken, CdSe materyalinin buharlaşması için ortam sıcaklığı 900-1050 K sıcaklık aralığında ve iyi bir film elde edilebilmesi için alttaş malzemesi 290-460 K sıcaklık aralığında tutulmuştur (Baban ve diğerleri, 2003). Baban ve diğerleri (2003) ürettikleri CdSe ince filmlerinin XRD verilerine göre hekzagonal yapıda olduğunu tespit etmişler. AFM gözlemlerine göre ise film kalınlığının 20-100 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir ve pürüzlülüğün azaltılması için 30 dk 200 °C’de fırınlanmıştır (Baban ve diğerleri, 2003). Fırınlanmayla birlikte daha yüksek bir iletkenlik gözlemlendiğini rapor edilmiştir. Baban ve diğerleri (2003) yasak enerji band aralığı değerlerinin 1,65-1,75 eV aralığında olduğunu bildirmişlerdir.

Yadav ve diğerleri (2009) spreyliriz metodu ile yüksek sıcaklıkta cam alttaşlar üzerine CdSe ince filmleri ürettir. Yadav ve diğerleri (2009) 275, 300, 325 ve 350 °C gibi dört farklı alttaş sıcaklığında ürettikleri filmleri karşılaştırdılar. Ölçümlerde en iyi molekül yapısını, optik ve elektriksel özelliklerini alttaşın 300 °C sıcaklıkta kaplanan filminde gözlemlidiler (Yadav ve diğerleri, 2009). XRD ölçümlerinde hekzagonal polikristal yapı ortaya çıkmıştır. AFM görüntülemelerinde filmlerin kalınlığının yaklaşık olarak 100 nm olduğu rapor edilmiştir. Yasak enerji aralığının 1,74-1,87 eV olduğunu bildirmişlerdir (Yadav ve diğerleri, 2009).

Akaltun ve diğeri (2011) SILAR metodu ile cam alttaşı sırasıyla CdCl_2 solisyonunda 25s, saf suda 50s, Na_2SeO_3 solisyonunda 25s ve tekrar saf suya 50s tutularak 255, 320 ve 450 nm kalınlığında üç farklı CdSe ince filmi üretmişlerdir. Akaltun ve diğeri (2011) XRD sonuçlarına göre tüm filmlerin aynı kristal yapıya sahip olduğunu fakat en iyi kristal yapının 400 nm kalınlıktaki filmde gözlemlendiğini rapor etmişlerdir. Akaltun ve diğeri (2011) SEM görüntülerine göre en pürüzsüz ince filmin 400 nm kalınlığındaki film olduğunu ve üretilen ince filmlerin yasak enerji bantlarının 1,87-1,93 eV aralığında olduğunu rapor etmişlerdir.

Padiyan ve diğeri (2002) vakum kaplama yöntemi ile CdSe tozları kullanılarak 10^{-4} Pa basınçta, $2-3 \text{ nm s}^{-1}$ hızında, cam alttaşlar üzerine oda sıcaklığında 0,343 μm , 0,403 μm ve 0,497 μm kalınlığında CdSe ince filmleri kapladılar. Daha sonra alttaş sıcaklığı 100 °C’de 0,359 μm ve 200 °C’de 0,213 μm kalınlığı olan CdSe ince filmleri üretmişlerdir (Padiyan ve diğeri, 2002). Padiyan ve diğeri (2002) üretilen filmlerin XRD sonuçlarına göre hekzagonal kristal yapıda olduklarını bulmuşlardır, fakat alttaş sıcaklığı arttıkça kristal yapı boyutlarında artış gözlemlenmiştir. Padiyan ve diğeri (2002) yasak enerji band aralıkları için şu sonuçları bildirmişlerdir; 0,343 μm kalınlığındaki ince film için 1,79-1,98 eV aralığında, 0,403 μm kalınlığındaki ince film için 1,75-1,99 eV aralığında, 0,497 μm kalınlığındaki ince film için 1,73 eV.

Erat ve diğeri (2008) cam alttaşlar üzerine kimyasal yöntemle CdSe ince filmler üretmişlerdir. 6 adet filmin her birini 2 saat boyunca 60 °C’de hazırlanan kimyasal solüsyonda bekleterek oluşturmuşlardır. Üretilen 6 adet filmin biri fırınlanmamış ve diğeri 5 film ise ayrı ayrı azot ortamında 373 K, 473 K, 573 K, 673 K ve 773 K sıcaklıklarda 1 saat süre ile fırınlanmıştır (Erat ve diğeri, 2008). Erat ve diğeri (2008) CdSe filmlerinin XRD sonuçlarına göre 373 K ve 473 K sıcaklıklarında fırınlanmış filmlerin kübik yapıda olduğunu, 573 K ve 773 K aralığında fırınlanan filmlerin ise kübik yapıdan hekzagonal yapıya dönüştüğünü rapor etmişlerdir. SEM görüntülerine göre 473 K sıcaklığında fırınlanmış film düzgün ve pürüzsüz şekilde kaplanmış fakat 573 K, 673 K ve 773 K sıcaklıklarında fırınlanan filmlerde çatlaklar ve küçük delikler gözlemlenmiştir (Erat ve diğeri, 2008). Yasak enerji band aralığının 1,93 eV ile 1,70 eV arasında olduğu hesaplanmıştır. Elektriksel direnç olarak fırınlanmamış filmin en yüksek dirence sahip

olduğunu ve diğer filmlerin fırınlanma sıcaklıkları yükseldikçe dirençlerinin düştüğü saptanmıştır (Erat ve diğerleri, 2008).

Patidar ve diğerleri (2008) cam alttaşlar üzerine vakumlu buharlaştırma yöntemiyle CdSe ince filmleri üretmişlerdir. Patidar ve diğerleri (2008) XRD sonuçlarına göre filmlerin hekzagonal kristal yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. Patidar ve diğerleri (2008) yasak enerji band aralığını 1,67 eV olarak bulmuşlardır. Patidar ve diğerleri (2008) CdSe ince filmlerini 300 K–450 K sıcaklık aralığında fırınlamışlardır ve artan sıcaklık ile filmlerin iletkenliğinin de arttığını gözlemlemişlerdir.

Sarmah ve diğerleri (2008) cam alttaşlar üzerine yüksek vakumlu kaplama tekniği ile 273-623 K sıcaklık aralığında fırınlayarak farklı kalınlıklarda (1530-2230 Å) CdSe ince filmleri üretmişlerdir. Sarmah ve diğerleri (2008) oda sıcaklığında üretilen 1530-2230 Å kalınlıklardaki CdSe ince filmlerinin XRD ölçümlerine göre amorf yapı olduğunu fakat 473-623 K sıcaklık ortamında üretilen CdSe filmlerinin ise hekzagonal kristal yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir. SEM görüntülerine göre, en iyi ve en homojen yüzey oluşumuna sahip filmin 623 K sıcaklıkta üretilen film olduğu rapor edilmiştir (Sarmah ve diğerleri, 2008).

Bu çalışmada, CdSe ince filmleri indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam alttaşlar üzerine elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile üretilmiştir. Depozisyon çözeltisi Cd ve Se elementlerini içeren moleküler kaynakların 50 cc saf suda çözündürülerek elde edilmiştir. CdSe ince filmleri “PHY200 Fiziksel Elektrokimya” yazılımı kullanılarak kronoamperometri tekniği ile üretilmiştir. Bu tekniğe göre -0,95 V’luk sabit potansiyel 600 saniye uygulanarak CdSe ince filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen filmlerden bir tanesi hava ortamında 500 °C’de 30 dakika fırınlanmıştır. Bu çalışmada fırınlanmamış yani öncü CdSe ince filmi ile fırınlanmış CdSe ince filminin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Fırınlamanın CdSe ince filmlerinin fiziksel özelliklerinin gelişmesine ne gibi katkılar getirdiği araştırılmıştır. Mott-Schottky analizleri CdSe ince filmlerinin n-tipi yarıiletken özelliği sergilediğini ortaya çıkarmıştır. Fırınlama nedeniyle taşıyıcı konsantrasyonu 10^{16} ’dan 10^{17} cm⁻³’e çıkmıştır. Ayrıca üretilen CdSe ince filmlerinin elektronik enerji band yapısı Mott-Schottky yaklaşımı

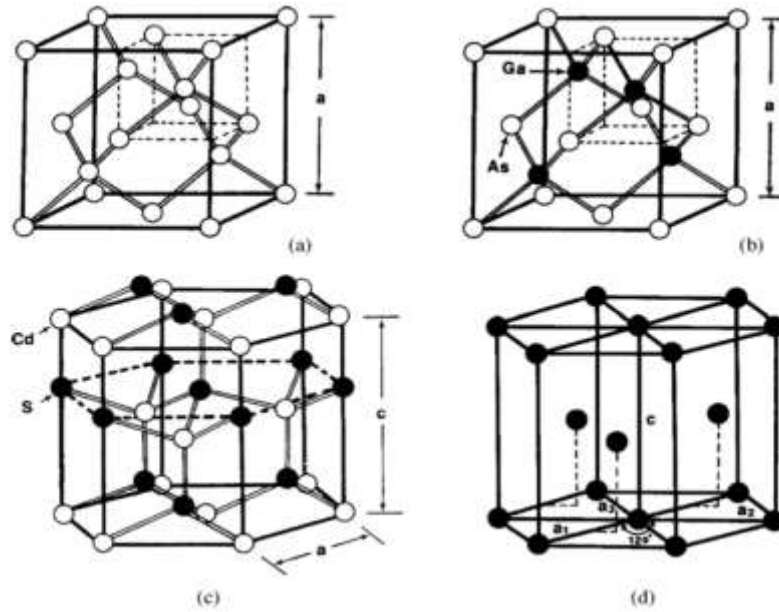
kullanılarak elde edilmiştir. Böylece fırınlamanın CdSe ince filmlerinin özelliklerine etkisi daha detaylı bir şekilde açıklanabilmektedir. Üretilen CdSe ince filmlerinin yüksek kristalliliği ve kristal tanelerinin tüm yüzeye homojen dağılması Tauc eğrisinin de çok düzgün çıkmasına neden olmuştur ve neticesinde tek bir E_g 'ye sahip materyallerin oluşumunu sağlamıştır. Bu da üretilen CdSe ince filmlerinin kristal kusurlarının çok az olduğunu göstermektedir. Elde edilen CdSe materyallerinin dielektrik sabitinin, kırılma indisinin ve sönümlenme katsayısının 300-1100 nm aralığında dalga boyuna bağlı değişimleri çalışılmıştır. Bu çalışma kapsamında üretilen CdSe ince filmlerinin yukarıda anlatılan geliştirilmiş özellikleri, bu materyallerin güneş gözelerinde n-tipi tabaka olarak kullanılabilme potansiyelinin olduğunu göstermektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kristal Yapı

Kristal bir katıda atomların veya atom gruplarının düzenli bir desen oluşturması durumuna Bravais kafesi denir. Bravais kafesi matematiksel bir soyutlamadır. Uzaydaki kafes noktalarının periyodik düzenini açıklar. Gerçekte kristal yapılar Bravais kafesinin mükemmel bir kopyası değildir. Aslında iç simetrisi olan bir dizi atom vardır. Yalnızca ilişkili olması gereken periyodik tabloya bağlı sistem gereksinimine karşılık gelen Bravais kafesinin her kafes noktası ile sınırlandırılmıştır. Bu set halindeki atomlar temel olarak bilinir ve belirli bir kristalin her birinin temeli aynı kompozisyon, düzenleme ve yönlendirmede bulunurlar. Bir kristal yapı oluştuğunda Bravais kafesindeki her kafes noktasına bir atom eklenir. (Li, S. S., 2012).

Birçok metal ve yarıiletkenler, yüksek sıcaklıkta simetrik basit bir kristal yapıya sahiptirler. Örneğin lityum, sodyum, potasyum gibi alkali metaller merkezi kübik yapı, elmas, zinc-blende veya wurtzite yapıya sahiptirler.



Şekil 2. 1. Yarıiletkenlerde dört önemli kristal yapı: a) Elmas yapı, b) Zinc-blend yapı c) Wurtzite yapı ve d) Hegzagonal kapalı paket yapı

Çizelge 2. 1. Elemental ve bileşik yapıdaki yarıiletkenlere ait kübik yapılar

Yarıiletken	Elementler	Kübik Yapı	Kübik sabiti (Å)
Elemental Yarıiletkenler	Ge	Kübik yapı	5,66
	Si	Kübik yapı	5,43
IV-IV yarıiletken	SiC	Zinc-Blend	4,36
III-V grubu yarıiletkenler	GaN	Zinc-Blend Wurtzite	4,50 $a = 3,189$, $c = 5,185$
	AlN	Wurtzite	$a = 3,11$, $c = 4,98$
	InN	Wurtzite	$a = 3,54$, $c = 5,70$
	GaP	Zinc-Blend	5,45
	GaAs	Zinc-Blend	5,65
		Wurtzite	$a = 5,18$, $c = 5,17$
	InP	Zinc-Blend	5,87
	InAs	Zinc-Blend	6,06
	InSb	Zinc-Blend	6,48
	CdS	Zinc-Blend	5,83
		Wurtzite	$a = 4,16$, $c = 6,75$
	CdSe	Zinc-Blend	6,05
		Wurtzite	$a = 4,30$, $c = 7,01$
	CdTe	Zinc-Blend	6,48
	ZnSe	Zinc-Blend	5,88
	ZnS		5,42
			$a = 3,82$, $c = 6,26$
IV-VI bileşikleri yarıiletkenler	PbS		5,93
	PbTe		6,46

Şekil 2.1.a da gösterilen elmas yapı aslında iç içe geçmiş iki merkezi kübik yapıdan oluşmaktadır. Elmas kafes yapının basit temeli (0, 0, 0) ve ($a/4$, $a/4$, $a/4$) noktalarında bulunan iki özdeş atomun merkezi kübik yapısıdır. Silisyum ve germanyum gibi elemental yarı iletken atomların kristal yapısıdır. Şekil 1b’de gösterilen zinc-blend iki merkezi kübik yapı dışında elmas yapıya benzer dönüşümlü olarak iki farklı tür atom tarafından oluşturulur. GaAs, InSb gibi yarıiletken bileşikler zinc-blend yapıya sahiptirler. Şekil 1c’de gösterilen wurtzite yapısı dönüşümlü olarak iç içe geçen iki hekzagonal yapıdan oluşur. II-VI grubu bileşikler, iki farklı tür atom tarafından oluşturulan yarıiletkenlerde görülür. Örneğin; CdS, CdTe, ZnS ve ZnSe gibi yarıiletken

bileşikler wurtzite yapısına sahiptirler. Şekil 1d'de hekzagonal bir kapalı paket yapı gösterilmektedir.

GaP, ZnS ve CdSe dahil olmak üzere III-V ve II-VI grubu yarıiletkenlerinden bazen bir zinc-blend veya bir wurtzite yapı oluşabilmektedir. Bu gruplar Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

2.2. Yarıiletken Maddeler

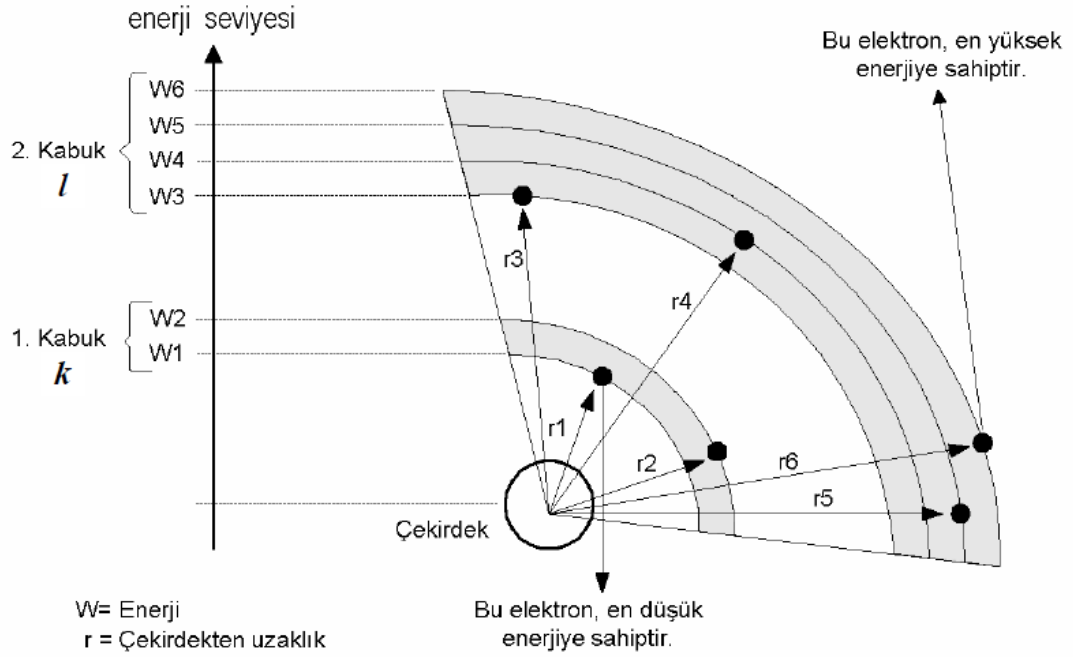
Katı maddelerdeki atomlar akışkanlar gibi yer değiştiremezler. Bu yüzden atomun çekirdeğinden bulunan protonların artı "+" yükleri hareket edemez. Maddelerdeki yük değişimi sadece atomların çekirdeği etrafında dönen en dış yörüngedeki elektronlardır. Dış yörüngedeki elektronlar, katı maddeler içerisindeki hareketlerine bağlı olarak yük durumunu değiştiren etmendir. Katı maddeler içerisinde elektronların hareketine göre iletken, yalıtkan ve yarıiletken olarak üçe ayrılır.

Dış yörüngedeki elektronlara valans elektronları denir. İletken maddelerde, bu elektronlar atomlarına zayıf bağlı olduğu için katı madde içerisinde dışarıdan ısı, ışık ve elektriksel etki ile kolayca koparılabilir. Yalıtkan katılarda ise valans elektronları atomlarına olan bağları sıkı olduğu için elektrik iletkenliği yoktur.

Yarıiletkenler, iletken ve yalıtkan malzemelere göre biraz daha karmaşıktır. Yarıiletken maddeler normal koşullarda yalıtkanlıdır. Ancak ısı, ışık, manyetik ortam veya yüksek gerilime maruz kaldığında bir kısım valans elektronları serbest kalabilir. Bu sayede madde üzerinde iletkenlik oluşabilir. Yarıiletken maddeler kristal yapılara sahiptirler. Bu sayede maddeler içerisinde farklı maddeler eklenerek iletkenliği artırılabilir.

2.3. Enerji Band Yapısı

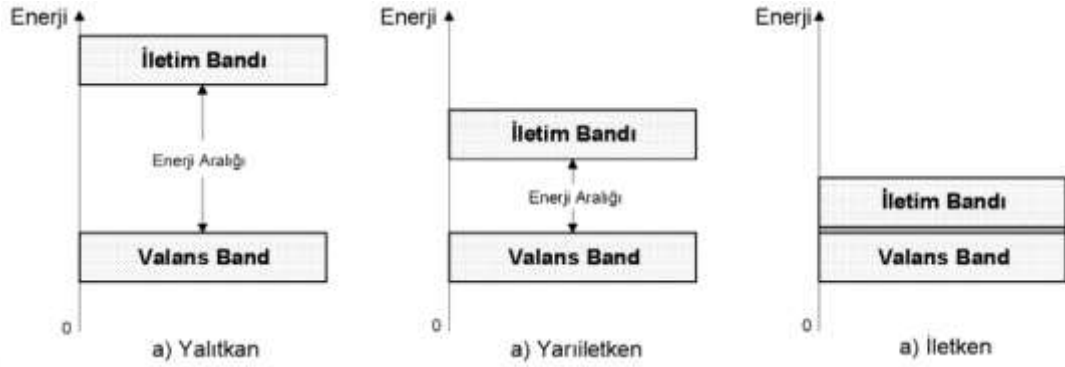
Bir atomda, çekirdeğinin etrafında kendi yörüngelerinde dönen elektronlar çekirdeğe belirli mesafede bulunurlar. Atom çekirdeğine yakın olan elektronların enerjileri uzak olanlara göre daha azdır. Atom çekirdeğine farklı uzaklıklarda bulunan elektronlar kendi enerji seviyelerine göre yörünge belirlerler. Atomda, enerji bandları olarak gruplaşmış yörüngelere kabuk (shell) adı verilir. Kabuk içindeki elektronların arasında enerji farkları çok olmasa da kendi yörüngelerinde bulunurlar. Fakat kabuklar arasındaki enerji farkları kabuk içindeki elektronlara göre çok daha büyüktür. Buna bağlı olarak maddelerin iletken, yarıiletken ve yalıtkan olmaları kabuklar arasındaki valans band ve iletkenlik bandı arasındaki mesafeye bağlıdır.



Şekil 2. 2. Elektronların atom çekirdeğine olan uzaklığına göre enerji seviyeleri

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi yalıtkanlarda enerji aralığı çok fazla olduğundan elektronlar valans bandından iletim bandına geçiş yapmaları çok zordur. İletken maddelerde ise enerji band aralığı çok az olduğu için düşük enerji sahip valans elektronları bile iletkenlik bandına kolayca geçiş yapabilirler. Yarıiletken maddelerin enerji band aralığına bakıldığında ise iletken ve yalıtkanlara göre orta seviyededir. Yani valans elektronlarının

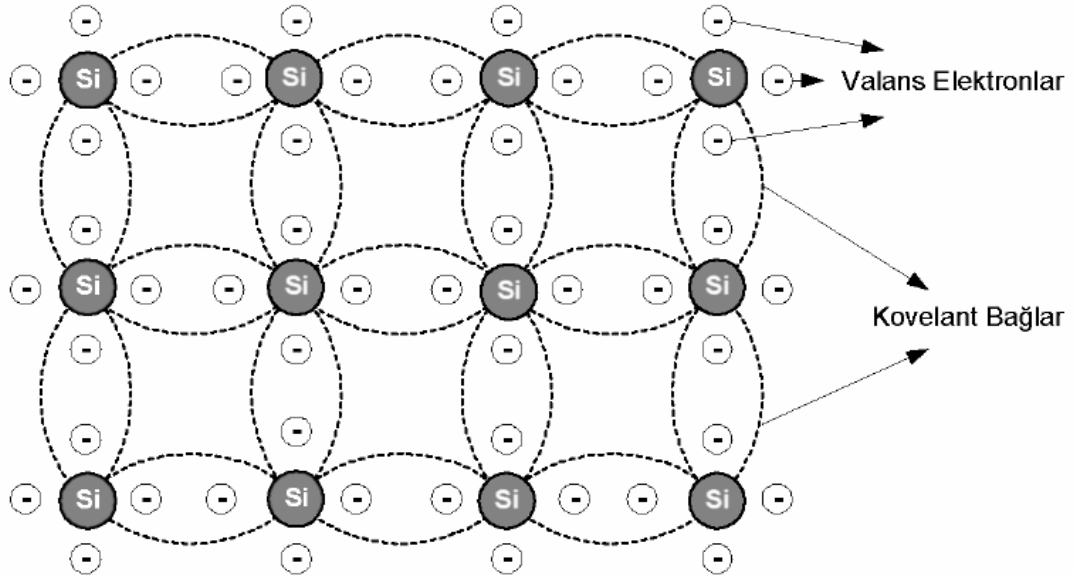
iletim bandına geçebilmesi için gerekli enerji verildiğinde iletim bandına geçebilecek boyuttadır. Bu durum maddeye verilen enerji seviyesine göre iletkenlik göstermesini belirtmiştir. (<http://yucelkocyigit.cbu.edu.tr/elektronik2.pdf>, 2021).



Şekil 2. 3. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddelerde enerji band aralığı

2.4. N-tipi ve P-tipi Yarıiletkenler

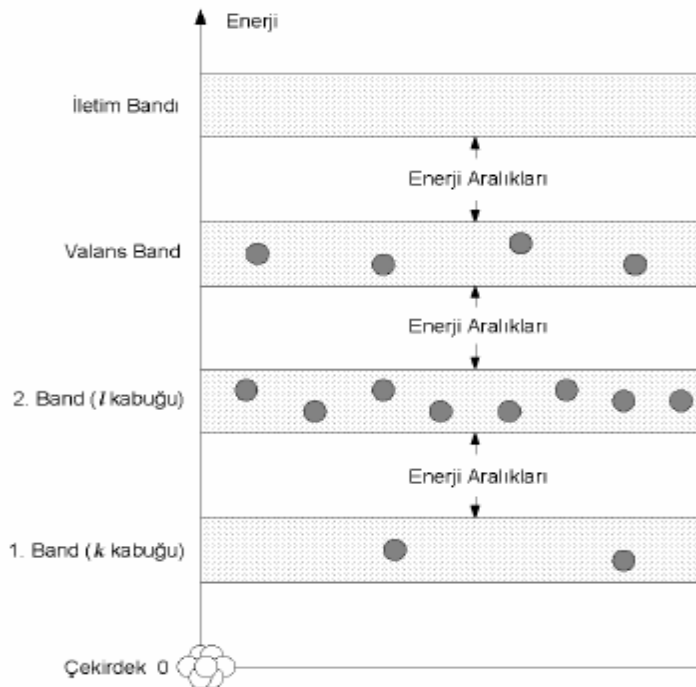
Temelde periyodik tabloda yarıiletken madde olarak kullanılan silisyum ve germanyum elementleri, valans bandında 4 elektron taşımaktadırlar. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi saf



Şekil 2. 4. Saf silisyum maddesinin bağ yapısı

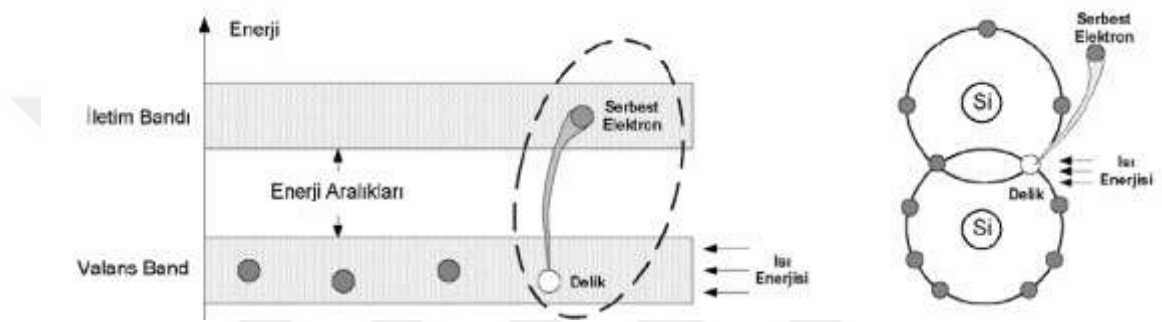
silisyum maddesinde silisyum atomları kovalent bağ ile bağlanarak kararlılık sağlar. Saf germanyum maddesi de 4 valans elektronuna sahip olduğu için Şekil 2.4'teki saf silisyum maddesindeki elementlerle aynı bağ yapısına sahiptir. (<http://yucelkocyigit.cbu.edu.tr/elektronik2.pdf>, 2021).

Atom çekirdeğinin etrafındaki kabuklar enerji bandları ile uyumludur. Enerji band aralıkları elektron kabuklarını birbirinden ayıran bir aralık olduğu için elektron barındırmaz. Buna bağlı olarak Şekil 2.5'te silisyum elementin için gösterilmiştir. Saf bir silisyum kristalinde, valans elektronları normal koşullar altında bile dışarıdan aldığı ısı enerjisi ile yasak enerji band aralığını aşarak iletim bandına geçebilirler. Geçen elektronlara serbest elektron denir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi serbest elektronun iletim bandına geçip arkasında boşluk ya da hol bırakırlar. İletkenlik bandına geçen serbest elektronların eksikliği ile valans bandında meydana gelen oluşuma delik, boşluk veya hole denir. Dışarıdan alınan enerji geri verildiğinde iletim bandındaki elektron tekrar valans bandına döner ve silisyum elementi başlangıçtaki durumuna geri döner (<http://yucelkocyigit.cbu.edu.tr/elektronik2.pdf>, 2021).

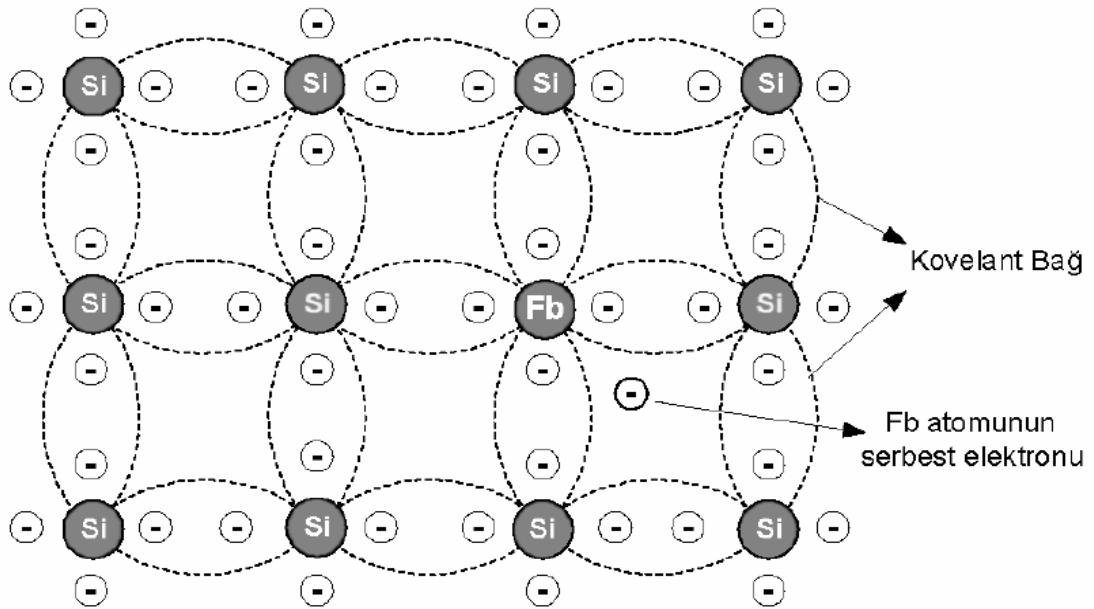


Şekil 2. 5. Silisyum elementinin enerji band diyagramı

Saf silisyumun ve germanyumun hassas enerji band durumunu, istenilen şekilde yönlendirmek için bu saf maddelere farklı elementlerle katkı işlemi yapılarak elektron geçişlerini istenilen enerji düzeyine yapması sağlanır. Bu uygulamaya doping denir. Yarıiletkenler içerisinde doping halindeki elektron veya doping halindeki boşluk yapı ne kadar fazlalaşırsa malzemenin iletkenliğini artırırken, aynı sebebiyetle doping durumun azalması iletkenliğinin azalmasına neden olur (<http://yucelkocyigit.cbu.edu.tr/elektronik2.pdf>, 2021).



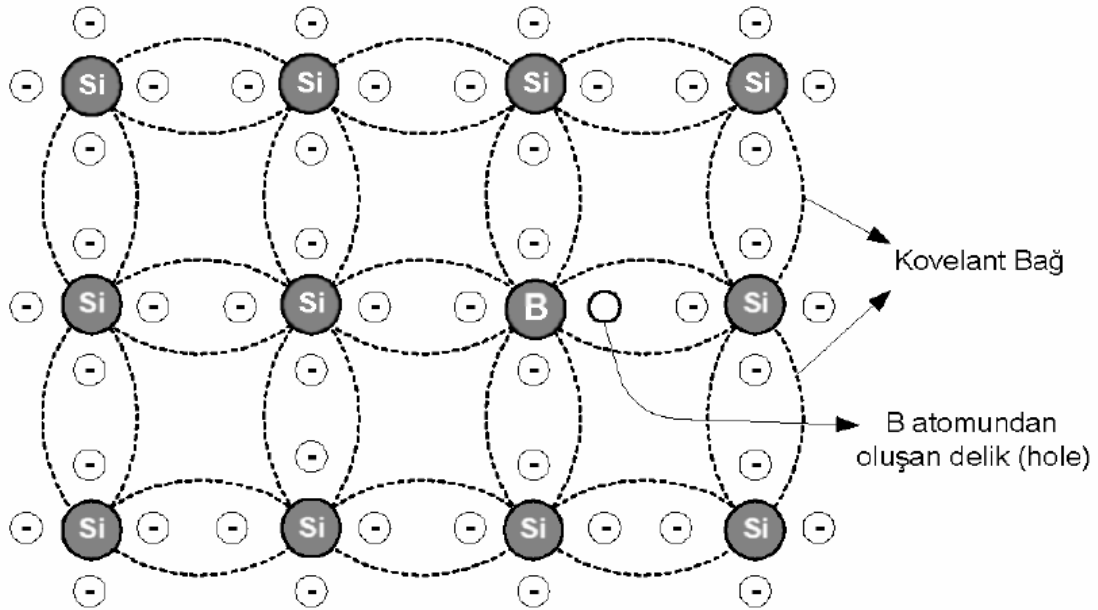
Şekil 2. 6. Bir silisyum elementinde boşluk oluşması



Şekil 2.7. Saf silisyum maddesine fosfor elementi katkılanıp n tipi yarı iletken oluşturması

Şekil 2.7’de silisyum atomuna beş valans elektronlu arsenik (As), fosfor (P), bizmut (Bi) ve antimon (Sb) atomlarından katkılanması sonucunda malzeme içerisinde fazladan bir elektron serbest kalmıştır. Bu serbest elektron malzemenin iletkenliğini artırır. Bu tip saf silisyum ve germanyum maddelerine katkılama yapılarak serbest elektronu arttırılmış malzemelere n-tipi yarıiletken denir (<http://yucelkocyyigit.cbu.edu.tr/elektronik2.pdf>, 2021).

Şekil 2.8’de silisyum atomuna üç valans elektronlu bor (B), alüminyum (Al) ve galyum (Ga) atomlarının katkılanması sonucunda malzemenin içerisinde bir elektronluk boşluk oluşturulur. Bu şekilde malzeme pozitif iyonla bağlı akım taşıyıcı özelliği gösterir. Bu tip saf silisyum ve germanyum maddelerine katkılama sonucu boşluk oluşturularak elde edilen pozitif iyonlu yarıiletken malzemelere p-tipi yarıiletken denir (<http://yucelkocyyigit.cbu.edu.tr/elektronik2.pdf>, 2021).



Şekil 2.7. Saf silisyum maddesine bor elementi katkılanıp p-tipi yarı iletken oluşturulması

2.5. İnce Film Üretim Teknikleri

Bilimde ve sanayide önemli bir yere sahip olan ince filmlerin ilk uygulama alanları, cam ve seramik üzerine görsel şekiller ve süsler eklemek amaçlı olmuştur. 1800’lü yıllara gelindiğinde bilimsel olarak çalışmalar arttı ve daha yeni ince film üretim teknikleri

ortaya çıkmıştır. İlk film, 1838’de “elektroliz” yöntemi ile, daha sonra Bunsen 1852’de “kimyasal reaksiyon” yöntemiyle, Faraday “asal gaz içerisinde buharlaşma” yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt “Joule ısıtması” yöntemiyle ince film elde etseler de vakumlu cihazlar geliştirildikten sonra vakumlu cihazlar uygulama yöntemi olarak çalışılmaya başlandı ve bu modern yöntemlerle üretilen filmlerin elektriksel ve optik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır.

İnce film üretim teknikleri, bir maddenin yüzeyine fiziksel veya kimyasal olarak kaplanarak çok küçük ölçeklerde malzeme birikmesine imkân sağlayan teknikleridir. Bu kaplanan ince film kullanım alanına bağlı olarak daha verimli ve daha işlevsellik sağlar. Çizelge 2’de görüldüğü gibi ince film teknikleri sınıflandırılır (Sönmezoğlu ve diğerleri, 2012)

Çizelge 2. 2. İnce film üretim teknikleri

İnce Film Üretim Teknikleri		
Buhar Fazda Büyütme	Sıvı Fazda Büyütme	Katı Fazda Büyütme
-Kimyasal Buhar Yöntemi	-Sol-Jel	-Mekanik Aşındırma
-Fiziksel Buhar Biriktirme	-Kimyasal Banyo	-Devitrifikasyon
	-Elektrokimyasal yöntem	

2.6. Buhar Fazda Büyütme

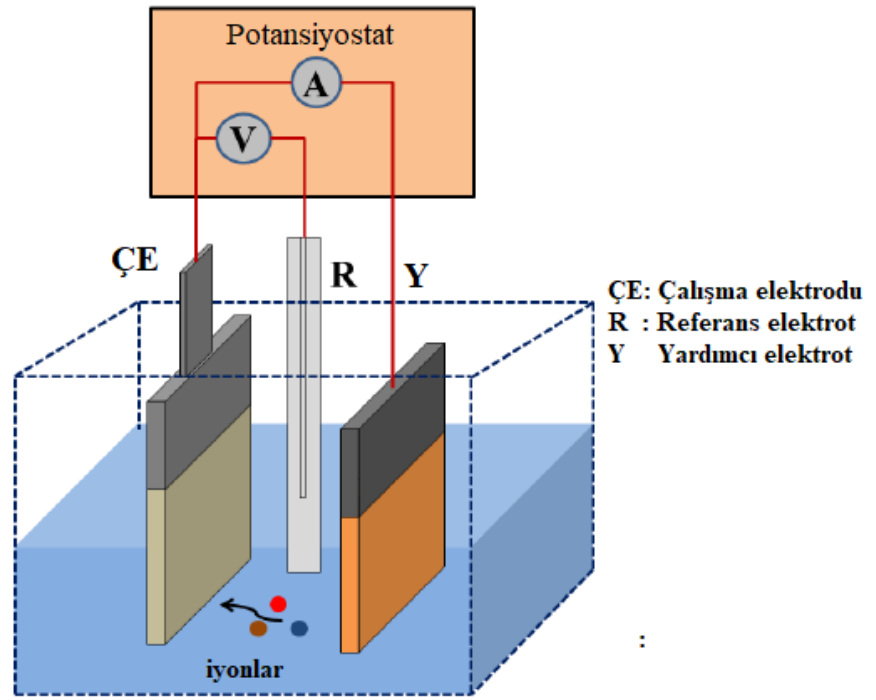
Biriktirilecek malzemeye veya altaşa sınırlama getirmeden yüksek verimlilikte kaplamalar elde etmeyi sağlayan yöntemlerdir. Kimyasal Buhar biriktirme yöntemi (Chemical Vapour Deposition – CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition – PVD) olmak üzere iki çeşittir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi de iki alt başlıkta incelenir. Çizelge 3’te bu yöntemler listelenmiştir.

Çizelge 2. 3. Fiziksel buhar biriktirme ile ince film üretme teknikleri

Fiziksel Buhar Biriktirme	
Buharlaştırma	Sıçratma
-Rezistans	-Manyetik
-Endüktif	-Diyot
-Ark	-Triyot
-Elektron bombardımanı	-Iyon demeti
-Lazer	

2.7. Elektrodepozisyon Yöntem ile İnce Film Üretimi

Elektrodepozisyon, yarıiletken ince film üretimi için düşük maliyetli yöntemlerden biri olarak kabul edilir (Taktakoğlu ve Kavak, 2016). Elektrodepozisyon, iyonik türden malzemeli bir çözelti içerisinde iletken bir alttaşı yüzeyine iyonik malzemelerin ince bir tabaka olarak biriktirilmesi durumudur (Taktakoğlu ve Kavak, 2016). Biriktirme yapılması için çözelti içerisinde 3 adet elektrot yerleştirilir. Bu elektrotlar referans elektrot, yardımcı elektrot ve çalışma elektrotudur. Referans elektrot, hazırlanan çözeltiye cihazdan gelen potansiyel dışında kendine ait bir potansiyele sahiptirler. Bu sayede kaplanacak malzemenin atomik olarak karakterize voltajının ayarlanması ve kaplamanın homojen olarak gerçekleştirilmesi sağlanmaktadır. Referans elektrotlar, gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) veya civa/civa klorür (Hg/HgCl) olarak iki çeşittir (Taktakoğlu ve Kavak, 2016). Çalışma elektrotu, çözelti içerisindeki iyonların biriktirildiği iletken alttaştır. Yardımcı elektrot, çözelti içerisinde iyonların çalışma elektrotuna yönelimini sağlayan, devre tamamlayıcı elektrottur. Bu elektrot için iletkenliği yüksek olan saf altın (Au) veya saf platin (Pt) metalleri tercih edilir. (Taktakoğlu ve Kavak, 2016). Bir elektrodepozisyon hücresi temsili olarak Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2. 8. Bir elektrodpozisyon hücres

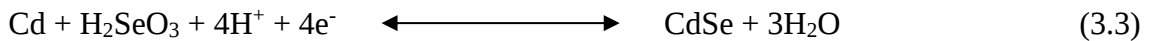
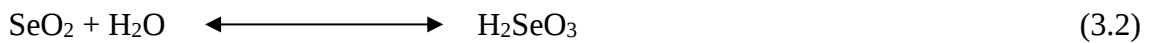
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Kadmiyum (II) klorür (CdCl_2), selenyum asidi (H_2SeO_3), lityum klorür (LiCl) ve hidroklorik asit (HCl) malzemeleri Sigma-Aldrich'den satın alındı. Alınan bu birleşiklerin saflığı %99'dan daha fazladır. Altaş olarak indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam altaşlar kullanılmıştır. ITO altaşların yüzey direnci $10 \Omega/\text{kare}$ 'den daha düşük düşüktür. ITO kaplı cam altaşlar yaklaşık olarak 1 cm^2 olacak şekilde kesilmiştir. ITO yüzeylere sırasıyla aseton ve saf su ortamında 15'er dakika ultrasonik banyoda temizleme işlemi uygulanmıştır. Böylece ITO kaplı cam altaşlar kaplanmaya hazır hale gelmiştir.

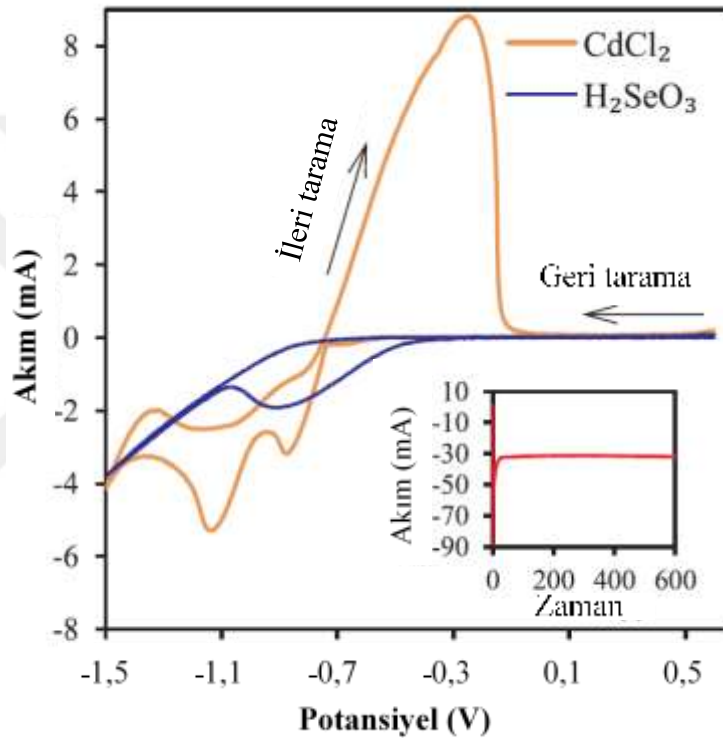
3.2. CdSe İnce Filmlerinin Elektrodpozisyon ile Sentezlenmesi

CdSe ince filmlerinin elektrokimyasal üretim ve ölçümleri için Gamry Referans 3000 Potansiyostat/Galvonostat cihazı kullanılmıştır. Elektrodpozisyon uygulamasında kullanılan elektrotlar, çalışma elektrotu olarak ITO kaplı cam, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Bu çalışmada Cd ve Se kaynakları olarak sırasıyla CdCl_2 ve H_2SeO_3 'tür. Cd ve Se elementlerinin döngüsel voltammogramları (Şekil 10) ile ortak kaplanma voltajları bulunmuştur. 50 ml saf su içerisine 20 mM CdCl_2 ve 10 mM H_2SeO_3 içeren çözeltide Cd^{+2} iyonu için -0,87 V ve Se^{-2} iyonu için -89 V değerleri bulunmuştur. CdSe ince filmi kaplanması sırasında çözelti içerisinde oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Biriktirme çözeltisi 50 ml saf su içerisinde 10 mM CdCl_2 , 20mM H_2SeO_3 , 200 mM LiCl moleküler kaynaklarından oluşturulmuştur. Uygun biriktirme koşulları için çözelti direncini daha düşük seviyelere getirme amacıyla pH değerini düşürülmelidir. Bu nedenle kaplama çözeltisine hidroklorik (HCl) asit eklenerek pH değeri yaklaşık 2,1'e ayarlandı. Oluşturulan hücre sayesinde tek seferde PHY200 Fiziksel-elektrokimya paket yazılımı

ile kontrol edilmiştir ve bu yazılımda bulunan kronoamperometri tekniği ile CdSe ince filmleri ITO alttaşlar üzerine sentezlenmiştir. Sentez, oda sıcaklığında ve -0,95 V sabit depozisyon potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Cd ve Se için biriktirme potansiyellerini döngüsel voltammogramlarında sırasıyla -0,87 V ve -0,89 V olarak bulunmuştur. Hızlı kaplama olmaması için ortak biriktirme potansiyeli olarak -0,95 V'un ideal olduğuna karar verilmiştir. Şekil 3.1'de ek olarak gösterilen kronoamperometri diyagramında görüldüğü gibi 600 s boyunca CdSe ince filmi ITO yüzeyine biriktirildi.



Şekil 3. 1. Oda sıcaklığında 50 ml saf suda 20 mM CdCl₂ + 200 mM LiCl ve 50 ml saf suda 10 mM H₂SeO₃ + 200 mM LiCl çözeltileri ile oluşturulan döngüsel voltammogramlar

CdSe ince filminin ITO üzerine birikmesi sırasında 600 s zaman aralığı üç bölgede tanımlanır. Birinci bölge 0-0,1 s aralığında tek boyutta (1D) film oluşmaktadır. Zaman ilerledikçe akım -1,4 mA'den -87 mA'e yükselmektedir. Bu bölge ikinci bölge olarak tanımlanmaktadır ve ikinci bölge 0,1-33 s aralığında iki boyutta (2D) film oluşmaktadır. Son olarak akım -87 mA'den -32 mA'e düştüğü aralık üçüncü bölge olarak tanımlanmaktadır. Üçüncü bölge ise 33-600 s aralığındadır ve üç boyutlu (3D) filmi

oluşmaktadır. Bu şekilde değişimin olmasının sebebi birikme oldukça çalışma elektrotunun iletkenliğinin azalmasıdır.

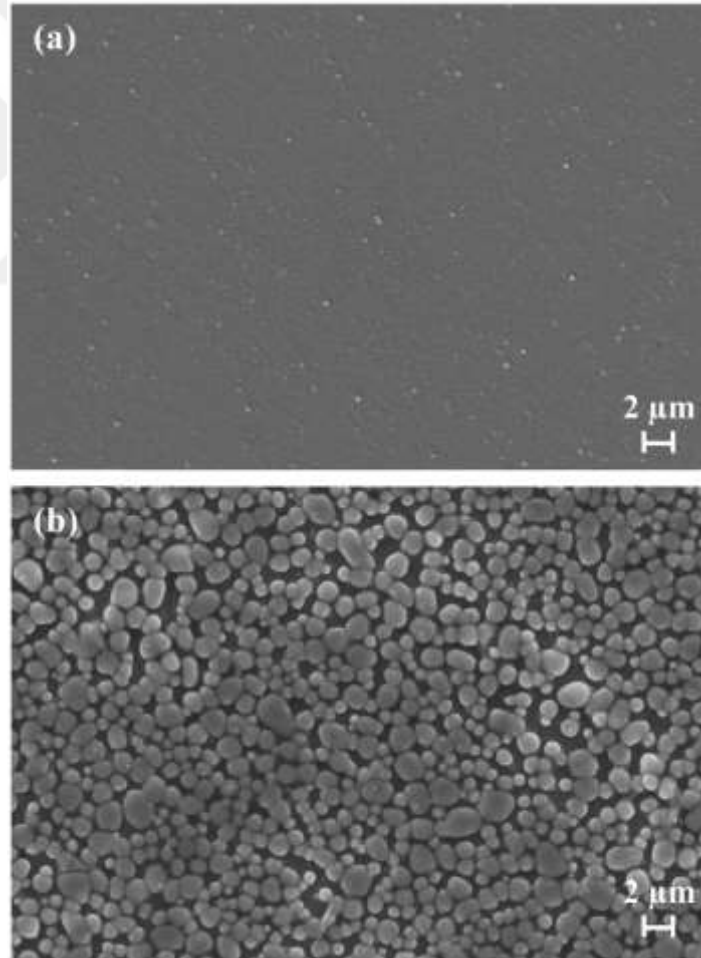
3.3. Ölçümler

Oda sıcaklığında kronoamperometri metodunu uygulanması, Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA sistemi ve PHE200 Fiziksel elektrokimya yazılımı ile kontrol edilerek gerçekleştirilmiştir. ITO kaplı alttaş üzerine biriktirilen CdSe ince filmlerin yüzey oluşumlarını Carl Zeiss EVO 40 elektro mikroskobu (SEM) ile taranarak incelendi (Carl Zeiss NTS Limited Company, Cambridge, İngiltere). CdSe ince filmlerinin atomik bileşenlerinin yüzdeleri enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) sistemi ile bulunmuştur (20 keV’de çalışan Bruker AXS Mikroanaliz XFlash 4010 detektörü). Malzemelerin kristal yapısını tespit etmek için CuK_α radyasyonu ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$) olan Bruker X-ışınları sistemi kullanılmıştır (D8 advance model). Optik absorpsiyon ve yansıma spektrumları UV-vis Spektrometresi (Shimadzu UV-2600, Japonya) kullanılarak ölçülmüştür. Film kalınlığı optik profilometre (Zeta-20, Zeta Instruments, America Birleşik Devletleri) kullanılarak belirlenmiştir.

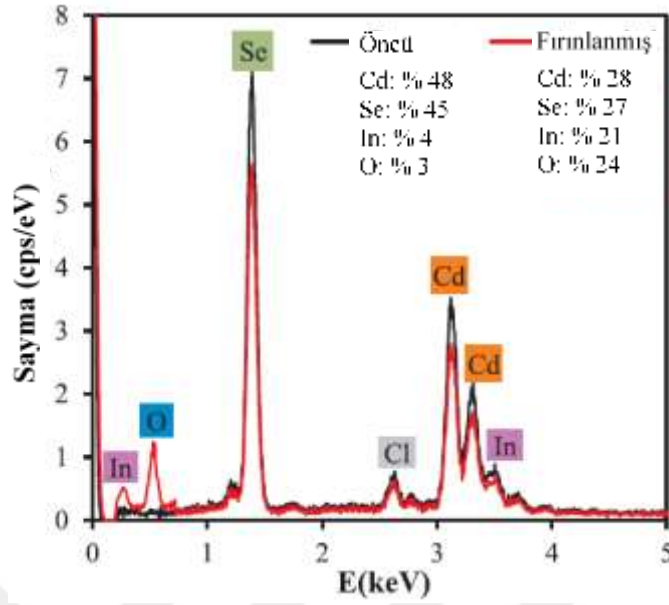
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. SEM ve EDX Çalışmaları

Şekil 4.1’de öncü ve fırınlamış CdSe ince filmlerinin SEM görüntüleri gösterilmektedir. Elektrodepozisyon yönteminin üretilen filmin yüzeye tutunumu üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu düşünülebilir. CdSe ince filmlerin nano yapısı, Şekil 4.1a ve Şekil 4.1b arasında karşılaştırma yapıldığında Şekil 4.1a’da görüldüğü gibi pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Şekil 4.1b’de ise tavlanmış CdSe ince filminin tüm yüzeyinin küresel oluşumlarla düzgün şekilde kaplandığı görülmektedir. Bu kürelerin çapları yaklaşık 140-900 nm olarak tespit edildi. Şekil 4.2’de verilen EDX analizlerine göre, Cd/Se oranının öncü ve fırınlamış filmler için sırasıyla 1,07 ve 1,04 olarak kaydedilmiştir.



Şekil 4. 1. a) Öncü CdSe ve b) fırınlamış CdSe ince filmlerin SEM görüntüsü



Şekil 4. 2. Öncü ve fırınlamış filmlerin EDX spektrumları

4.2. XRD Ölçümleri

Şekil 4.3 öncü ve fırınlamış ince filmlerinin XRD spektrumlarını göstermektedir. Elde edilen XRD pikleri, JCPDS (Parçacık Kırınım Standartları Ortak Komitesi) veri tabanı ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır. “PDF03-065-2891” kart numarasına göre $2\theta=25,48, 35,24, 42,23, 50,41, 60,03$ ve $67,42^\circ$ açılarında gözlenen pikleri öncü CdSe ince filmlerinin (1 1 1), (2 0 0), (1 0 2), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0) ve (3 3 1) kristal yönelimlerine sahip kübik yapıda olduğunu göstermektedir. Bu kübik yapının örgü parametreleri $a=6,05 \text{ \AA}$, $b=c= 1,00 \text{ \AA}$ biçimindedir. 500°C de fırınlamış CdSe filmleri CdSe ve CdO karışık fazlarına sahiptir (Şekil 4.3). JCPDS kart no: PDF03,-065-3415’e göre, $2\theta=23,82, 25,28, 27,44, 35,02, 41,80, 45,68, 49,60, 50,54, 63,76, 67,94$ ve $68,98^\circ$ açılarında gözlenen kırınım pikleri CdSe’nin kübik fazı nedeniyle oluşan (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (1 1 2), (2 0 1), (2 0 3), (2 1 1) ve (1 1 4) kristal düzlemleriyle örtüşmektedir. CdSe’nin söz konusu kübik yapısının örgü parametreleri, $a=4,69530 \text{ \AA}$ ve $b=c= 1,00 \text{ \AA}$ biçimindedirler. Yine JCPDS’de kart no: PDF00-005-0640 veri tabanı ile karşılaştırıldığında, CdSe’nin $2\theta=32,82, 37,92, 55,18$ ve $65,92^\circ$ ’de gözlenen pikleri CdO’nun kübik fazına ait (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) kristal yönelimleri ile

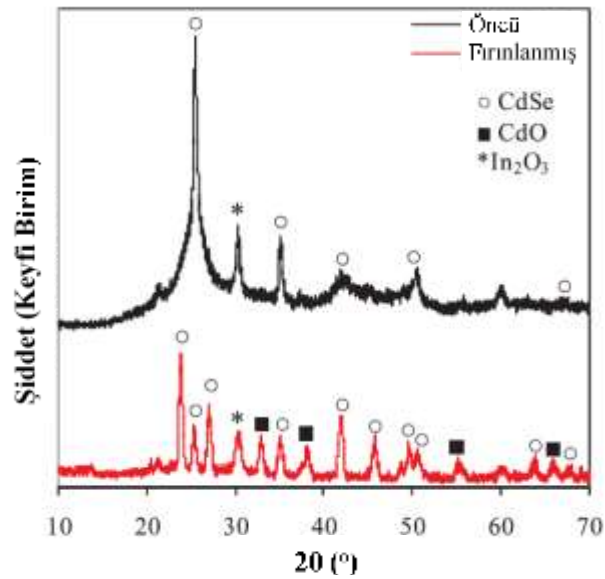
korelasyon içindedirler. Kübik CdO'nun kristal sabitleri $a=4,69530 \text{ \AA}$ ve $b=c=1,00 \text{ \AA}$ değerlerini almaktadır. JCPDS'de kart no: PDF00-044-1087'ye göre, $2\theta=30,56^\circ$ 'de gözlemlenen pik ITO'nun In_2O_3 fazına aittir. Öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmlerinin ortalama kristal boyutları Debye-Scherrer formülü ve XRD çizgi genişlemesi kullanılarak hesaplandı (Cullity, 1956):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Burada D kristal boyutu, K şekil faktörü (0,9), λ CuK $_{\alpha}$ 'in X-ray kaynağındaki dalga boyu, β maksimum yüksekliğin yarısından (FWHM) belirlenen tam genişlik ve θ Bragg açısıdır. Dislokasyon yoğunluğu (δ) filmlerde Williamson ve Smallman'ın formülünde kristal yapıyı hesaplamak için kullanılan bir formüldür.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4.2)$$

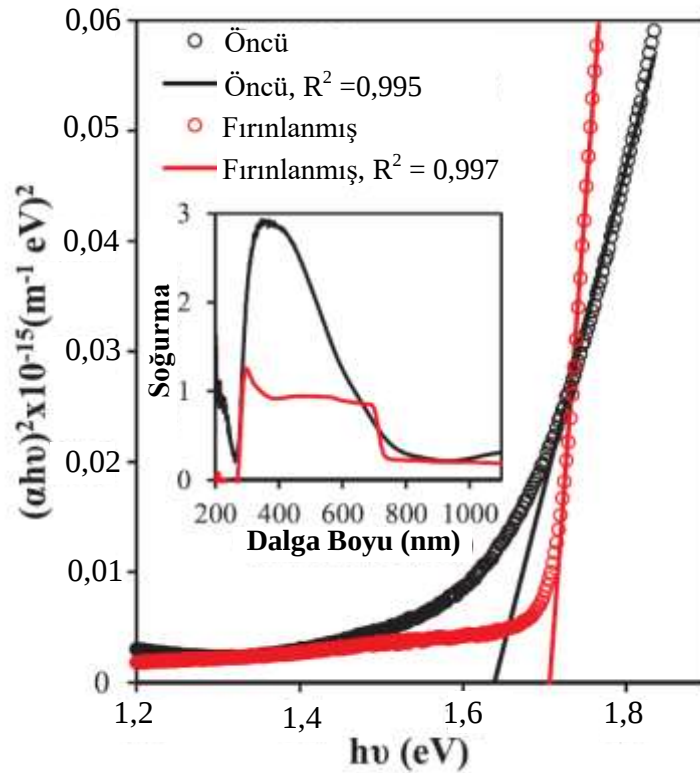
Öncü ve fırınlanmış CdSe filmlerinde ortalama kristal boyutları sırasıyla 16,14 nm ve 20,07 nm olarak bulunmuştur. Dislokasyon yoğunluğu öncü CdSe filmleri için $3,8 \times 10^{15}$ çizgi/m² iken fırınlanmış CdSe filmleri için $2,5 \times 10^{15}$ çizgi/m² olarak bulunmuştur.



Şekil 4. 3. Öncü ve 500 °C’de fırınlanmış CdSe ince filmlerinin XRD spektrumları

4.3. Optik Çalışmalar

Üretilen öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmlerin kalınlık değerleri sırasıyla 426 nm ve 402 nm'dir. Şekil 4.4'ün içindeki grafik üretilen CdSe ince filmlerinin, 200-1100 nm dalgaboyu aralığındaki absorptans değişimini göstermektedir. Absorptans verisi öncü CdSe için 0.2 ile 2.9 arasında değişirken, fırınlanmış CdSe için 0.2 ile 1.2 arasında değişmektedir. Öncü CdSe ince filminin absorptans değişimi Gaussian çizgi şekline benzerken, fırınlanmış CdSe ince filmininki 300-720 nm arasında neredeyse sabit kalmaktadır. 720 nm absorpsiyon bölgesi band kenarıdır ve 1.75 eV'a karşılık gelmektedir. 720 nm'den sonra her iki CdSe ince filminin absorptans verisi soğurucu tabakanın band aralığı içindeki enerji düzeyleri (tail states) nedeniyle artmaktadır. Elektro-depozite edilen CdSe ince filmlerinin absorpsiyon band aralıkları (E_g), optik absorptans verisi ve Tauc bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır (Tauc ve diğerleri, 1966):



Şekil 4. 4. CdSe ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ değişimi. R² değerleri, deneysel veri ile en iyi fit doğrusu arasındaki uyumu göstermektedir. İçteki grafik ise UV-Vis-NIR bölgede kaydedilen absorptans spektrumunu göstermektedir.

Şekil 4.4'e göre 300nm ile 1100 nm dalga boyu aralığında öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmleri için absorbans verileri sırasıyla 0,2 ile 2,9 ve 0,2 ile 1,2 arasında değiştiği görülür. Absorbans varyasyonu öncü CdSe filmlerinin Gauss çizgi şekillerine benzer olmasına karşın absorbans varyasyonu fırınlanmış CdSe filmlerinin 300 nm ve 720 nm dalga boyu arasında neredeyse sabit olduğu görülür. 720 nm sonra (1,75 band aralığı absorbe bölgesi) her iki CdSe filmlerinin absorbansı, absorbe edici tabakanın band aralığı içindeki kuyruk durumundan dolayı artış başlamıştır. Elektrodpozisyon filmlerin absorpsiyon enerji band genişliği (E_g), optik absorbans verileri ve Tauc denklemi kullanılarak hesaplanmıştır:

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

Burada α soğurma katsayısı, $h\nu$ gelen fotonun enerjisi, E_g enerji band aralığı, A kenar genişliği parametresi ve n ilgili geçiş için sabit sayıdır (n, izinli doğrudan geçişler için 1/2'ye eşittir). Şekil 5 öncü ve fırınlanmış CdSe inc filmlerinin optik band spektrumlarını göstermektedir. Tauc eğrisinin lineer kısmına yapılan fit doğrusunun x-eksenine extrapolasyonu sonucunda doğrunun x-eksenini (yani $h\nu$ -eksenini) kestiği nokta filmlerin optik enerji band aralığını vermektedir (Şekil 5). Hesaplanan E_g değerleri, öncü ve fırınlanmış ince filmler için sırasıyla 1,64 ve 1,71 eV'tur. Bu değerler literatür ile uyum içindedir (Mahato ve diğerleri, 2015; Priya ve diğerleri, 2016).

Kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k), gerçek dielektrik sabiti (ϵ_1) ve sanal dielektrik sabiti (ϵ_2),

$$n = \frac{(1+R)}{(1-R)} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2}} - k^2 \quad (4.4)$$

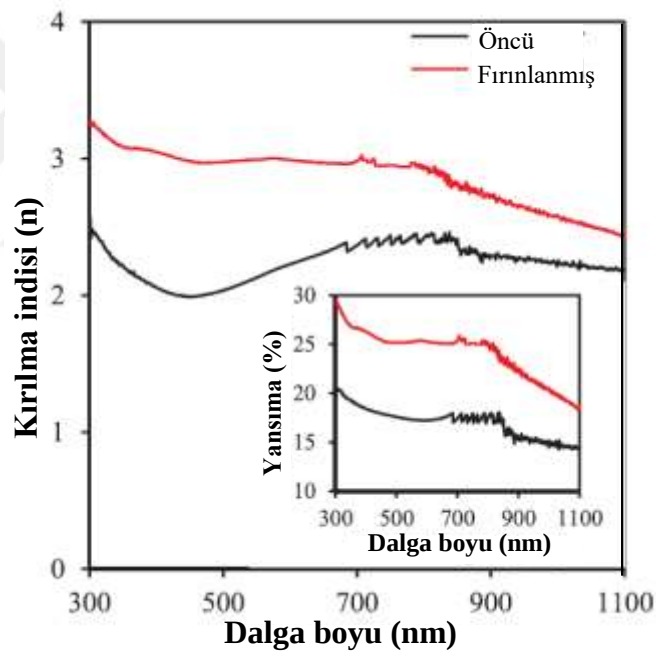
$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4.5)$$

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (4.6)$$

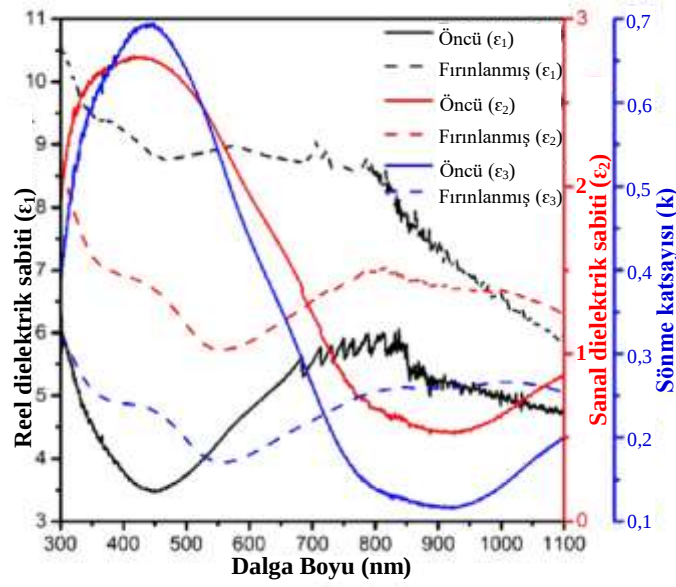
$$\epsilon_2 = 2nk \quad (4.7)$$

ifadelerinden hesaplanabilir (Thanikaikarasan ve diğerleri, 2013). Şekil 4.5'in içindeki grafikte öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmlerinin dalga boyuna bağlı yansıma spektrumları gösterilmektedir. Kırılma indisinin spektral değişimi Denklem (4.4) ve

ölçülmüş yansıma verisi kullanılarak elde edildi. Kırılma indisi öncü CdSe ince filmi için 2,0 ve 2,5 arasında değişirken, fırınlanmış CdSe ince filmi için 2,5 ve 3,3 arasında değişmektedir (Şekil 4.5). Bu tez çalışmasındaki kırılma indisi verisi, daha önce literatürde raporlanan veri ile uyum içindedir (Thanikaikarasan ve diğerleri, 2013; Thanikaikarasan ve diğerleri, 2010; Kaur ve Tripathi, 2016). Üretilen CdSe ince filmleri için sönüm katsayısının spektral bağıllığı Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Sönüm katsayısının dalga boyuna bağlı değişimi, gelen fotonlar ve CdSe ince filmdeki elektronlar arasında güçlü etkileşmeler olduğunu göstermektedir (Şekil 4.6). Filmlerin dielektrik sabitinin reel ve sanal bileşenleri Denklem (4.6) ve Denklem (4.7) kullanılarak hesaplanmıştır. CdSe ince filmlerine ait dielektrik sabitinin reel ve sanal bileşenleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4. 5. CdSe ince filmler için 300 ve 1100 nm dalga boyu aralığında kırılma indisi (n) değişimi. İncet grafikte ise yine 300 ve 1100 nm dalga boyu aralığında yansıma değişimi verilmiştir.



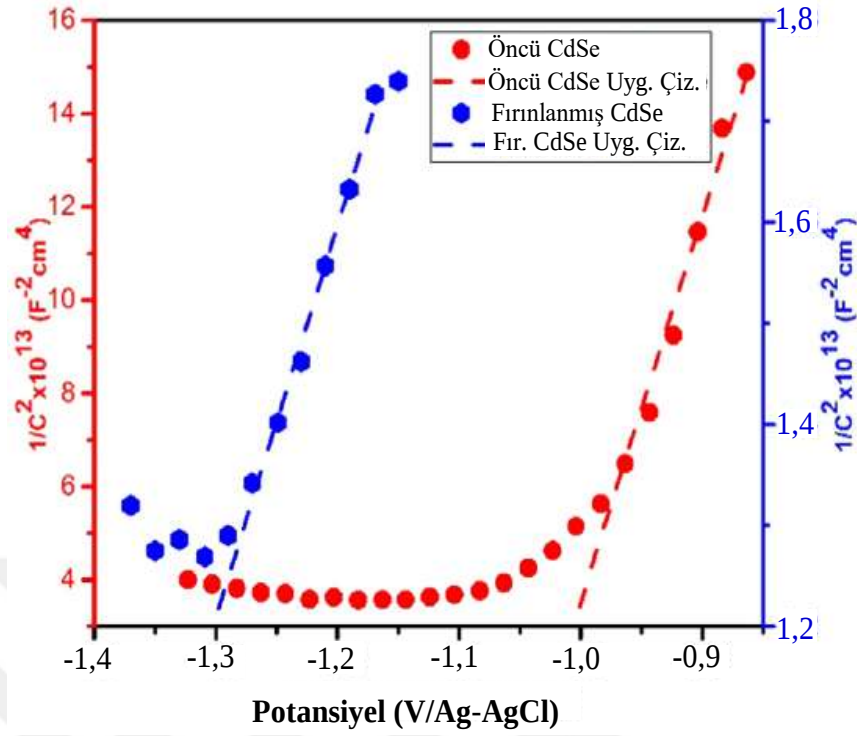
Şekil 4. 6. CdSe filmlerinin sönüm katsayısının (k), dielektrik sabitinin gerçek kısmının (ϵ_1) ve dielektrik sabitinin sanal kısmının (ϵ_2) dalga boyuna göre değişimi

4.4. Mott-Schottky Çalışmaları ve Enerji Bant Diyagramlarının Bulunması

Mott-Schottky (MS) eğrileri, 1 M NaCl elektrolitinde 300 kHz'lik 5 mV genlikli AC potansiyelinde ve karanlık ortamda elde edilmiştir. DC (doğru akım) potansiyeli 10 mV/s'lik bir tarama adımı ile -0,8 V'tan -1,4 V'a kadar değiştirildi. Mott-Schottky bağıntısı, bir yarıiletken materyalde düz bant potansiyeli ve verici (donör) yoğunluğunu hesaplamak için kullanılabilen faydalı bir yaklaşım sağlamaktadır (Zhang ve diğerleri, 2017):

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_r N_D} \right) (V - V_{FB} - \frac{kT}{e}) \quad (4.8)$$

Burada C uzay-yük kapasitansı, e elektron yükü, ϵ_0 boş uzayın geçirgenliği ($8,85 \times 10^{-14}$ F.cm⁻¹), ϵ_r üretilen filmin bağlı geçirgenliği (CdSe için yaklaşık 10) (Russak ve diğerleri, 1980), k Boltzman sabiti, T Kelvin sıcaklığı, N_D depozite edilmiş yarıiletken filmin donör yoğunluğu, V uygulanan potansiyel ve V_{FB} düz band potansiyelidir.



Şekil 4.7. CdSe ince filmlerinin Mott-Schottky eğrileri

Şekil 4.7 öncü ve fırınlanan CdSe ince filmlerinin MS eğrilerini göstermektedir. Hesaplanan MS parametreleri Çizelge 4.1’de listelenmiştir. Düz bant potansiyeli, MS eğrisinin lineer kısmının $1/C^2=0$ ’a ekstrapolasyonu ile bulunur (Şekil 4.7). Öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmlerinin tahmin edilen düz bant potansiyeli sırasıyla -1,04 ve -1,29 V olarak bulunmuştur (Şekil 4.7). Görüldüğü üzere düz bant potansiyelinde fırınlama nedeniyle negatif yönde bir kayma oluşmuştur (Çizelge 4.1). MS eğrilerinin lineer kısmının pozitif eğimi CdSe ince filminin n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu anlamına gelir (Şekil 4.7)

Şekil 4.7’deki MS eğrisinin kısmından eğim değerinden, donör yoğunluğu öncü ve fırınlanmış CdSe filmleri için sırasıyla $1,72 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ve $3,65 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, donör yoğunluğu $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ve $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ iken diğer literatür araştırmalarında donör yoğunlukları $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ve 10^{20} cm^{-3} (Russak ve diğerleri,

1980), $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Vishwakarma ve diğerkleri, 2013), $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ve $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (Bijumon ve Kumar, 2016) olarak bildirilmiştir.

Çizelge 4. 1. CdSe ince filminin Mott-Schottky parametreleri

Üretilen filmler	Öncü CdSe filmler	Fırınlanmış CdSe filmler
MS parametreleri		
Film kalınlığı (nm)	426	402
Düz band potansiyeli V_{FB} (V/Ag-AgCl'e göre)	-1,04	-1,29
Verici (donör) yoğunluğu ($1/\text{cm}^2$)	$1,72 \times 10^{16}$	$3,65 \times 10^{17}$
Enerji band aralığı E_g (eV)	1,64	1,71
$E_{CB}-E_F$ (eV)	0,132	0,053
İletkenlik band kenarı (V/Ag-AgCl)	0,71	0,88
Değerlik band kenarı (V/Ag-AgCl)	-0,93	-0,83

Russak ve diğerkleri (1980) elektrodpozisyon metodu ile CdSe yarıiletken materyalleri ürettikler ve Mott-Schottky yaklaşım metodunu kullanarak filmlerin n-tipi yarıiletken karakterde olduklarını ve $\sim 10^{17}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$ aralığında donör yoğunluğuna sahip olduklarını rapor ettiler. Vishwakarma ve diğerkleri (2013) elektron demeti buharlaşması tekniği ile n-tipi CdSe ince filmi ürettikler ve Hall-effect cihazı ile yapılan ölçümlere göre taşıyıcı konsantrasyonunun altaş sıcaklığına bağlı olarak değiştiğini bildirdiler. Vishwakarma ve diğerkleri (2013) CdSe ince filmlerinin donör yoğunluğunun 300 K için $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ve 375 K için $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ arasında değiştiğini bulmuşlardır. Bujimon ve Kumar (2016) kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle ürettikleri n-tipi yarıiletken CdSe filmleri Hall-etkisi ölçümlerini gerçekleştirdiler ve filmlerin donör yoğunluklarının $2,26 \times 10^{14}$ ve $6,56 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ arasında değiştiğini bildirdiler.

Bir yarıiletken ince filmin valans band kenarı, iletkenlik bandı kenarı ve Fermi enerji düzeyi, söz konusu ince filmin düz band potansiyeli aracılığı ile hesaplanabilir. Bir yarıiletkendeki iletkenlik bandındaki durum yoğunluğu,

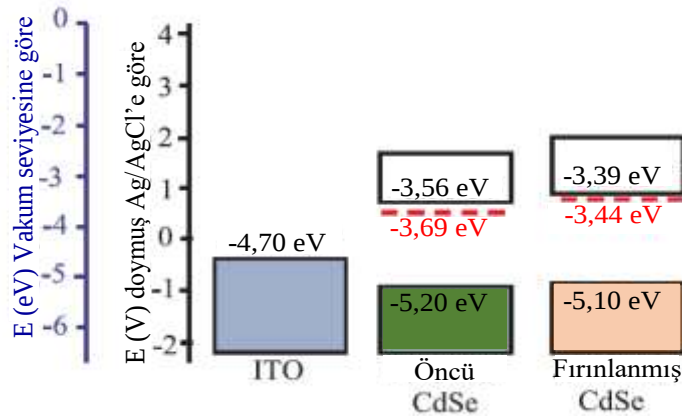
$$N_c = \left(\frac{2}{h^3}\right)(2\pi m^* kT)^{3/2} \quad (4.9)$$

ifadesinden hesaplanabilir (Colinge ve Colinge, 2002). İletkenlik bandı (E_C) ile Fermi enerji seviyesi (E_f) arasındaki fark,

$$E_C - E_f = -kT \ln\left(\frac{N_D}{N_C}\right) \quad (4.10)$$

ifadesinden bulunabilir (Sze ve Ng, 2007). N_C , $\sim 2,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplandı. Hesaplanan N_D ve N_C Denklem (4.8)'de kullanılarak. E_C ve E_f arasındaki enerji farkının öncü CdSe filminde 0,13 eV ve fırınlanmış CdSe filminde 0,05 eV olduğu belirlendi. Düz band yaklaşımında bir yarıiletken için Fermi enerji seviyesi eV_{FB} 'a eşittir. Böylece, öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmlerinin Fermi enerji seviyeleri vakum seviyesine göre sırasıyla -3,69 eV ve -3,44 eV olarak bulundu. Öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmlerinin Fermi enerji seviyeleri Ag/AgCl refereans elektroda göre ise sırasıyla -1,04 V ve -1,29 V olarak bulunmuştur. İletkenlik band kenarı, $(E_{CB}-E_f)$ farkını ile E_f 'ye eklenerek hesaplanabilir. Böylece, E_{CB} öncü CdSe film için -3,56 eV ve fırınlanmış CdSe film için ise -3,39 eV olarak bulunmuştur.

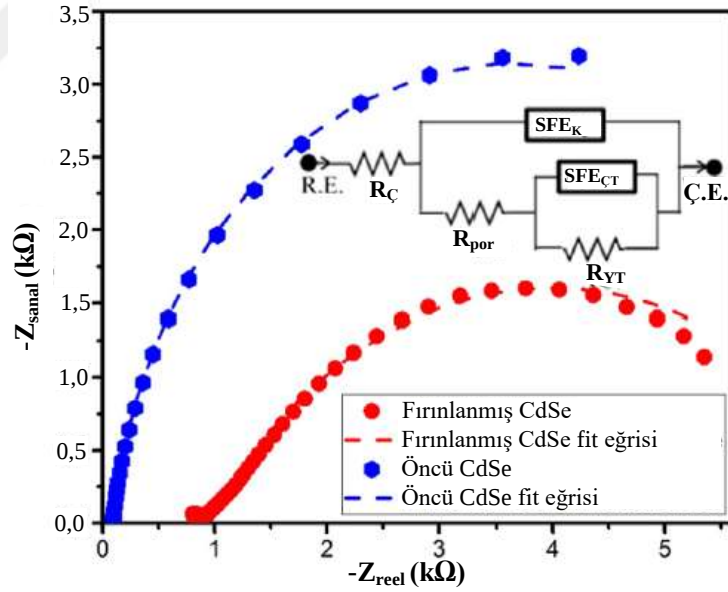
UV-vis verisinden elde edilen optik yasak band aralığı ve Denklem (4.3) ile verilen Tauc yaklaşımı birleştirilerek, valans band kenarı E_{VB} , $E_{CB} = E_{VB} + E_g$ bağıntısından hesaplanabilir. Valans band kenarının (E_{VB}) belirlenen pozisyonları, öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmler için sırasıyla -5,20 eV ve -5,10 eV'tur. Üretilen CdSe ince filmlerinin enerji band diyagramı Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.8. ITO alttaş, öncü ve fırınlanmış CdSe yarıiletken filmleri için bağıl enerji band diyagramı

4.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizleri

EIS verileri 300 kHz ile 0,2 Hz frekans aralığında 5 mV'luk bir AC genliğine sahip bir potansiyelde toplandı. EIS çalışmaları açık devre potansiyeli koşullarında yapılmıştır. CdSe filmler için karmaşık empedansın sanal birleşeninin reel bileşenine bağlı değişimi (ki buna Nyquist eğrisi denir) Şekil 4.9'da verilmiştir. Nyquist eğrisi aktif yarıiletken materyal ile elektrolit ara yüzündeki yük taşıma karakteristiklerini hesaplamak için verinin simülasyonu adına oldukça faydalıdır. Bu simülasyon, Nyquist verisine, en iyi eşdeğer elektronik devre fit edilerek gerçekleştirilir. Bu tez çalışmasındaki Nyquist verileri, Gamry Echem Analyst paket programında mevcut olan reap2cpe eşdeğer-devre kullanılarak fit edildi. Üç adet direnç ve iki adet sabit faz elemanına sahip olan fit edilmiş eşdeğer-elektronik devre modeli Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Fit edilmiş eşdeğer-elektronik devrede, R_C , filmin elektrolitin direncini ve R_{por} filmin por direncini göstermektedir. CdSe ince filmiyle ilgili SFE_K sabit faz elemanı R_{por} ile paralel bağlıdır.



Şekil 4.9. CdSe filmler için Nyquist eğrileri ve eşdeğer elektronik devre

Bu çalışmada Nyquist verileri, mevcut olan Gamry Echem Analiz yazılımıyla reap2cpe eşdeğer devresini kullanılarak düzenlendi. Üç direnç ve iki sabit faz elemanından oluşan takılı eşdeğer direnç devresi Şekil 10'da gösterilmektedir. Takılan eşdeğer devrede, R_s

çözeltinin direnci, R_{pore} filmin boşluk direnci ve $R_{\text{pore}} \cdot Z_{\text{ZPE}}$ CdSe ince filile paralel CPRc- a sabit faz elemanı bulunmaktadır. Sabit faz elemanının empedansı Z_{SFE} ,

$$Z_{\text{SFE}} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^\alpha} \quad (4.11)$$

ile verilir (Orazem ve Tribollet, 2008). Burada Y_0 ve α , filmdeki safsızlıklar yani Cd ve Se elementlerinden başka depozite edilmiş elementler ve film kalınlığı nedeniyle yarıiletkenin lineer olmayan kapasitif özellikleri karakterize edilir. ω , açısal frekans ve j , $\sqrt{-1}$ 'dir. SFE elemanının frekans bağımlılığının derecesi α değeri ile belirlenir. α 1'e ulaştığında Z_{SFE} ideal kapasitör davranışı gösterir. Bununla birlikte, eğer α 0'a eşit olursa, Z_{SFE} bir saf direnç gibi davranır. Eğer α 0,5'e yaklaşıyorsa Z_{CPE} kütle transfer özelliği ya da Warburg davranışı göstermektedir. Eşdeğer elektronik devresi için fit edilen veriler Çizelge 4.2'de listelenmiştir. Fit uyumu ya da ki-kare (χ^2) değeri, fit sonucu edilen veri ile deneysel veri arasındaki korelasyonu göstermektedir. χ^2 değeri yaklaşık olarak 10^{-4} basamağında olduğunda fit işlemi kabul edilebilir. Bu yüzden, bu tez çalışmasındaki χ^2 değerleri fit işleminin uygun bir şekilde yapıldığını doğrulamaktadır (Çizelge 4.2). Bu modelde, R_{YT} sulu NaCl çözeltisi ile CdSe kaplama arasındaki ara-yüzeydeki Faradaik yük transfer direncini temsil etmektedir ve SFE_{CT} çift tabaka (CdSe/elektrolit) için bir sabit faz elemanıdır. CdSe filmleri fırınlandıktan sonra, $R_{\text{ç}}$ ve R_{por} dirençleri düşerken, R_{YT} artmaktadır (Çizelge 4.2). Öncü CdSe ince filmleri için, α değerleri 0,637 (SFE_{K}) ve 0,496 (SFE_{CT}) olarak belirlenmiştir. Bu α değerleri, kaplamayı temsil eden SFE_{K} ve çift tabakayı temsil eden SFE_{CT} elemanlarının Warburg elemanı gibi davrandığını göstermektedir. Warburg elemanı genellikle pürüzlü yüzeylere sahip filmlerin EIS veri simülasyonu için kullanılır. Fırınlanmış CdSe ince filmleri için α değerleri 0,939 (SFE_{K}) ve 0,907 (SFE_{CT}) olarak belirlenmiştir. Bu değerler, söz konusu sabit faz elemanlarının neredeyse bir ideal kapasitör gibi davrandığı anlamına gelmektedir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Fit edilen eşdeğer-elektronik devre modelindeki devre elemanlarının değerleri

Üretilen Filmler	R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{por} (Ω cm^2)	R_{YT} ($\text{k}\Omega$ cm^2)	SFE_K (μFcm^{-2}) α_1	SFE_{CT} (μF cm^{-2}) α_2	Fit uyumu (χ^2) $\times 10^{-4}$
Öncü CdSe film	752,9	269,0	6,065	13,85 0,637	61,03 0,496	4,84
Fırınlanmış CdSe film	89,9	34,13	7,119	64,25 0,939	36,41 0,907	5,83

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında elektrokimyasal depozisyon yöntemiyle üretilmiş CdSe ince filmlerinin bazı elektrokimyasal ölçümlerine dayalı olarak çok geniş deneysel ve teorik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri sentezlenen CdSe filmlerinin çoklu-kristal yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. Ortalama kristal boyutu öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmleri için sırasıyla 16,14 ve 20,07 nm olarak bulunmuştur. SEM görüntüleri öncü CdSe ince filmlerinin homojen yüzeye ve fırınlanmış CdSe ince filmlerinin ise küresel topaklarla dolu bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. Optik enerji band (E_g) aralığının öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmleri için sırasıyla 1,64 ve 1,71 eV olduğu belirlendi. CdSe ince filmleri üzerine gönderilen fotonların dalga boyuna bağlı olarak kırılma indisinin 2,0 ile 3,3 arasında değiştiği bulundu. Sönüm katsayısı, dielektrik sabitinin reel ve sanal bileşenlerinin spektral bağılılıkları ile ilgili çalışmalar sentezlenen CdSe ince filmlerinin optik yapısının bütünüyle anlaşılmasına katkı sağlamıştır. Mott-Schottky çalışmaları öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmlerinin her ikisinin de n-tipi yarıiletken karakterde olduğunu ve söz konusu filmlerin 10^{16} ile 10^{17} cm^{-3} arasında değişen taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olduğunu ortaya çıkardı. Öncü ve fırınlanmış CdSe ince filmlerinin valans band kenarı, iletkenlik band kenarı ve Fermi enerji düzeyi Mott-Schottky ölçümlerine ve filmlerin enerji band aralığına dayalı olarak belirlendi. Üretilen CdSe filmlerinin Nyquist verilerine bir eşdeğer-elektronik devre fit edildi. Söz konusu fit işlemi sonucunda elde edilen verilerin ışığı altında, CdSe/elektrolit ara yüzeyinin davranışı, çözelti direnci (R_c), yüzey por direnci (R_{por}), yük transfer direnci (R_{YT}), kaplama ile ilgili sabit faz elemanı (SFE_K) ve çift-tabaka sabit faz elemanı (SFE_{CT}) gibi devre elemanları açısından yorumlandı.

CdSe ince filmlerinin optik enerji band aralığı, kristal fazı, kristal boyutu ve taşıyıcı konsantrasyonu ile ilgili daha önceden raporlanan veriler ve bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de verilmiştir. Çizelge 5.1’de verilen CdSe ince filmlerinin tamamı n-tipi yarıiletkenlik sergilemektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen kristal fazı, kristal boyutu ve optik yasak enerji aralığının literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Çizelge 5.1). Bununla birlikte, bu çalışmada elde edilen taşıyıcı konsantrasyonun literatürde bildirilenlerden daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5. 1. CdSe ince filmlerin fiziksel parametrenin daha önce literatürde bildirilen değerleri ile karşılaştırılması

Film	E_g (eV)	Kristal Fazları	Kristal Boyutu	Taşıyıcı sayısı (cm^{-3})	Kaynak
Fırınlanmış CdSe (200 ve 450 °C)	1,74	CdSe, CdO			Nair ve ark. (1993)
Fırınlanmış CdSe (200 °C)	1,65-1,75	CdSe	20-100 nm		Baban ve Rusu (2003)
Alttaş ısıtılarak üretilen CdSe (300 °C)	1,74-1,87	CdSe, CdO	100 nm		Yadav ve ark. (2009)
Öncü CdSe	1,73	CdSe	40-80 Å		Kale ve Lokhande (1999)
Öncü CdSe	1,93-1,87	CdSe	6,89-18,58 nm		Akaltun ve ark. (2011)
Öncü CdSe	1,70-2,00	CdSe	30-40 Å		Pathan ve ark. (2002)
Öncü CdSe	1,62-1,99	CdSe	3,46-7,01 nm		Padiyan ve ark. (2002)
Alttaş ısıtılarak üretilen CdSe (373, 473, 573, 673, 773 K)	1,70-1,93	CdSe	12-46 nm		Erat ve ark. (2008)
Fırınlanmış CdSe (200 °C)	1,65-1,75	CdSe, CdO	20-100 nm		Baban ve ark. (2005)
Fırınlanmış CdSe (100, 200, 300, 400 ve 500 °C)	1,65-1,73	CdSe	28-34 nm	$2,87 \times 10^{14}$ $5,62 \times 10^{14}$	Rosly ve diğerleri, (2020)
Öncü CdSe	2,25	CdSe	12	$1,20 \times 10^{11}$	Kaur ve Tripathi, (2015)
Öncü CdSe	1,64 eV	CdSe	16,14	$1,72 \times 10^{16}$	Bu tez
Fırınlanmış CdSe	1,71 eV	CdSe, CdO	20,07	$3,65 \times 10^{17}$	

KAYNAKLAR

- Nair, M. T. S., Nair, P. K., Zingaro, R. A., & Meyers, E. A. (1993). Enhancement of photosensitivity in chemically deposited CdSe thin films by air annealing. *Journal of applied physics*, 74(3), 1879-1884.
- Baban, C., & Rusu, G. I. (2003). On the structural and optical characteristics of CdSe thin films. *Applied surface science*, 211(1-4), 6-12.
- Yadav, A. A., Barote, M. A., & Masumdar, E. U. (2010). Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films deposited by spray pyrolysis. *Materials chemistry and physics*, 121(1-2), 53-57.
- Kale, S. S., & Lokhande, C. D. (2000). Thickness-dependent properties of chemically deposited CdSe thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 62(2), 103-108.
- Akaltun, Y., Yıldırım, M. A., Ateş, A., & Yıldırım, M. (2011). The relationship between refractive index-energy gap and the film thickness effect on the characteristic parameters of CdSe thin films. *Optics Communications*, 284(9), 2307-2311.
- Pathan, H. M., Sankapal, B. R., Desai, J. D., & Lokhande, C. D. (2003). Preparation and characterization of nanocrystalline CdSe thin films deposited by SILAR method. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), 11-14.
- Padiyan, D. P., Marikani, A., & Murali, K. R. (2003). Influence of thickness and substrate temperature on electrical and photoelectrical properties of vacuum-deposited CdSe thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), 51-58.
- Erat, S., Metin, H., & Arı, M. (2008). Influence of the annealing in nitrogen atmosphere on the XRD, EDX, SEM and electrical properties of chemical bath deposited CdSe thin films. *Materials Chemistry and physics*, 111(1), 114-120.
- Baban, C., Rusu, G. I., & Prepelita, P. (2005). On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced materials*, 7(2), 817-821.
- Patidar, D., Rathore, K. S., Saxena, N. S., Sharma, K., & Sharma, T. P. (2008). Energy band gap and conductivity measurement of CdSe thin films. *Chalcogenide Letters*, 5(2), 21-25.
- Li, S. S. (2012). *Semiconductor physical electronics*. Springer Science & Business Media.
- Yücel K. (2021). Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Elektronik Ders Notları. Celal Bayar Üniversitesi. Erişim adresi: <http://yucelkocyigit.cbu.edu.tr/elektronik2.pdf>.
- Taktakoğlu, R., Kavak, H. (2016). Elektrokimyasal yöntemle ZnO ince film üretimi ve karakterizasyonu. *ÇÜ Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 34(3), 3-12.

Cullity, B. D. (1956). Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing.

J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627–637.

Mahato, S., Shakti, N., & Kar, A. K. (2015). Annealing temperature dependent structural and optical properties of electrodeposited CdSe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 742-747.

Priya, S. S., Shree, B. L., Ranjani, P. T., Karthick, P., Jeyadheepan, K., & Sridharan, M. (2016). Electrical properties of thermally evaporated CdSe and ZnCdSe thin films. *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 1487-1493.

Thanikaikarasan, S., Vedhi, C., Shajan, X. S., & Mahalingam, T. (2013). Investigation of solution pH effect on electrochemical, microstructural, optical and photoelectrochemical properties of CdSe thin films. *Solid state sciences*, 15, 142-151.

Thanikaikarasan, S., Sundaram, K., Mahalingam, T., Velumani, S., & Rhee, J. K. (2010). Electrodeposition and characterization of Fe doped CdSe thin films from aqueous solution. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 242-248.

Kaur, J., & Tripathi, S. K. (2016). Annealing-induced optical and sub-band-gap absorption parameters of Sn-doped CdSe thin films. *Philosophical Magazine*, 96(1), 45-57.

Zhang, S., Shi, R., & Tan, Y. (2017). Corrosion behavior of the oxide films modified with zincizing treatment on AISI 1020 steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 711, 155-161.

Russak, M. A., Reichman, J., Witzke, H., Deb, S. K., & Chen, S. N. (1980). Thin film CdSe photoanodes for electrochemical photovoltaic cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 127(3), 725.

Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy*. New Jersey, 383-389.

Kaur, J., & Tripathi, S. K. (2015). Pb dopant induced changes in structural, optical and electrical properties of CdSe thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 953-959.

Rosly, H. N., Rahman, K. S., Harif, M. N., Doroody, C., Isah, M., Misran, H., & Amin, N. (2020). Annealing temperature assisted microstructural and optoelectrical properties of CdSe thin film grown by RF magnetron sputtering. *Superlattices and Microstructures*, 148, 106716.