

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Cu-S İNCE FİLMLERİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurgül AYGÜN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

MART 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Cu-S İNCE FİLMLERİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nurgül AYGÜN
506161418**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI
Eş Danışman: Doç. Dr. Sedat BALLIKAYA**

MART 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506161418 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Nurgül AYGÜN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Cu-S İNCE FİLMLEİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Doç. Dr. Sedat BALLIKAYA**
İstanbul Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hasan TİRYAKİ
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **08 Mart 2019**
Savunma Tarihi : **19 Mart 2019**





Sevgili eşime ve aileme,



ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca değerli bilgilerini ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Akademik ve kişisel gelişimime sağladığı büyük katkılar ve tez çalışmalarımda vermiş oldukları değerli destekleri sebebiyle saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Sedat BALLIKAYA'ya özel teşekkürlerimi iletirim. Ayrıca fikir ve önerilerini benimle paylaşmaktan hiçbir zaman kaçınmayan ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a, Prof. Dr. Servet TİMUR'a ve Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans hayatım boyunca ARÇELİK A.Ş.'de tez çalışmalarına verdikleri destekler için Malzeme Teknolojileri Yöneticisi Dr. Mustafa SEZER'e ve değerli görüşlerini benden esirgemeyen Metal-Yüzey Takım Aile Lideri Dr. Alper YEŞİLÇUBUK'a özel teşekkürlerimi sunarım.

Arçelik Ar-Ge laboratuvarlarında teknik desteklerinden dolayı Sefa Yasin UZEN, Hasan BOZKURT, Emre YAVUZTÜRK ve Yunus Emre YÜCE'ye, İstanbul Üniversitesi laboratuvarlarında vermiş oldukları desteklerden dolayı Ümit Özgün ve Oğuz Genç'e, İTÜ laboratuvarlarındaki desteklerinden dolayı Erkan KAÇAR'a ve Serdar ÖZBAY'a teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde ve çalışmalarımda büyük emeği olan sevgili Nurgül TURGU'ya; hem teknik hem manevi desteklerinden dolayı değerli arkadaşlarım ve meslektaşlarım Cihan ERDEM ve Onur ÇETİN'e çok teşekkür ederim. İyi günde ve kötü günde yanımda olan, sevgi, saygı ve desteğini her zaman hissettiren sevgili eşim Ahmet Faruk AYGÜN'e ve son olarak her zaman yanımda olan, bugünlere gelmemi sağlayan ve desteklerini benden esirgemeyen AİLEM'e teşekkürlerimi sunarım.

Mart 2019

Nurgül AYGÜN
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TERMoeLEKTRİK ETKİ.....	3
2.1 Termoelektrik Performans	4
2.1.1 Termoelektrik performansı etkileyen parametreler	4
2.1.1.1 Yüklü taşıyıcı konsantrasyonu	5
2.1.1.2 Etkin kütle	6
2.1.1.3 Elektronik ve kafes termal iletkenlikleri	6
2.1.2 Termoelektrik performansı iyileştirme yöntemleri	7
2.1.2.1 Doplama	8
2.1.2.2 Nano kristal, kompozit ve inklüzyonlar oluşturma	8
2.1.2.3 Alaşımlama.....	9
3. İNCE FİLM TERMoeLEKTRİK MALZEMELER.....	11
3.1 İnce Film Termoelektrik Malzemelerin Sınıflandırılması	11
3.1.1 İnorganik ince film termoelektrik malzemeler.....	12
3.1.2 Organik ince film termoelektrik malzemeler	12
3.1.3 İnorganik-organik kompozit ince film termoelektrik malzemeler	12
3.2 Esnek Termoelektrik İnce Filmler.....	13
3.3 Termoelektrik İnce Film Kaplama Yöntemleri.....	14
3.4 İnce Film Termoelektrik Malzemelerin Karakterizasyon Yöntemleri	14
3.4.1 Elektriksel iletkenlik.....	15
3.4.2 Seebeck katsayısı.....	16
3.4.3 Termal iletkenlik	16
4. Cu-S İNCE FİMLER.....	17
4.1 Cu-S İnce Filmlerin Termoelektrik Özellikleri.....	19
4.2 Cu-S İnce Film Kaplama Yöntemleri	22
4.2.1 Kimyasal banyo yöntemi ile kaplama	22
4.2.1.1 Kaplama parametrelerinin Cu-S ince film özelliklerine etkisi.....	23
5. DENEYSEL TASARIM ve ÇALIŞMALAR.....	31
5.1 Cu-S İnce Filminin Kimyasal Banyo Yöntemi ile Kaplama İşlemi	31
5.1.1 Kaplama parametrelerinin belirlenmesi.....	31
5.1.2 Banyo çözeltisinin hazırlanması.....	32
5.1.3 Kaplama işlemi.....	33

5.2 Cu-S İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	34
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	37
7. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	49
EKLER	51
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	61



KISALTMALAR

TE	: Termoelektrik
XRD	: X-Ray difraksiyon yöntemi
RBS	: Rutherford geri sıçratma
FESEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopi
% at.	: Atomik Yüzde
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi



SEMBOLLER

Z	: Figure of merit
ZT	: Boyutsuz Figure of merit
α	: Seebeck katsayısı
ρ	: Elektriksel özdirenç katsayısı
σ	: Elektrik iletkenlik katsayısı
k	: Termal iletkenlik katsayısı
n	: Yüklü taşıyıcı konsantrasyonu
m^*	: Etkin kütle
k_{elekt}	: Yüklü taşıyıcıların hareketleri sonucu oluşan termal iletkenlik katsayısı
k_{kafes}	: Fononların hareketleri sonucu oluşan termal iletkenlik katsayısı
L	: Lorenz katsayısı
l	: Uzunluk
w	: Genişlik
d	: Kalınlık
I	: Akım
V	: Voltaj
ΔT	: Sıcaklık farkı
R	: Sıcaklığa bağlı elektriksel direnç



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : A, B, C, D, E numunelerinin yüklü taşıyıcı konsantrasyonları ve öz dirençleri.	19
Çizelge 4.2 : Farklı banyolarda oluşan ince filmlerin kompozisyonları.....	25
Çizelge 5.1 : Kaplama banyosunda kullanılan başlatıcı miktarları.	33
Çizelge 5.2 : Kaplama banyoları ve kaplama süreleri.	35
Çizelge 6.1 : Cu-S ince filmlerin EDS analiz sonuçları.	38



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Termoelektrik malzeme içerisindeki elektronların konsantrasyonları ve hareketleri.	4
Şekil 2.2 : Malzemelerde ZT değerini etkileyen faktörler.....	5
Şekil 3.1 : Dört problu ölçüm yöntemi.	15
Şekil 4.1 : Cu-S faz diyagramı.	17
Şekil 4.2 : α fazda bulunan kübik Cu_{2-x}S yapısı.....	18
Şekil 4.3 : a) Kimyasal banyo yöntemi ile kaplanan ve b) Daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanan ince filmlerin XRD spektrumları.	20
Şekil 4.4 : CuS ince filmin SEM görüntüsü.....	21
Şekil 4.5 : CuS ince filmin AFM görüntüsü.	21
Şekil 4.6 : CuS ince filmin elektriksel özellikleri; a) elektriksel direnç, b) yüklü taşıyıcı miktarı, c) mobilite.	22
Şekil 4.7 : Cu_xS film kalınlığı ve kaplama süresi değişimi, (A) 1:1, (B) 1:2, (C) 1:3, (D) 1:4, (E) 1:5.....	24
Şekil 4.8 : Cu-S Pourbaix diyagramı.	26
Şekil 4.9 : CuS kaplama süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değişimi.	26
Şekil 4.10 : Kaplama süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değişimi.	28
Şekil 4.11 : CuS ince filmlerin FESEM görüntüleri EDTA: Cu^{2+} oranları: (a) 0,5:1, (b) 1,5:1, (c) 3:1.....	29
Şekil 4.12 : EDTA eklenmemiş ve eklenmiş banyolarda meydana gelen reaksiyonlar ve ince film büyüme mekanizmaları.	29
Şekil 5.1 : Minitab analizi sonucu parametrelerin sonuçlar üzerindeki etkisi.	32
Şekil 5.2 : CuSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sulu çözeltileri a) 0,1M CuSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sulu çözeltisi, b) 0,2M CuSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sulu çözeltisi, c) 0,4M CuSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sulu çözeltisi.	33
Şekil 5.3 : Final kaplama banyoları a) B1 banyosu, b) B2 banyosu, c) B3 banyosu.	33
Şekil 5.4 : Kimyasal banyo yöntemi ile kaplama düzeneği.	34
Şekil 5.5 : Kimyasal banyo yöntemi ile Cu-S kaplama mekanizması.....	34
Şekil 5.6 : ZEM-3 Seebeck Ölçüm Cihazı.....	35
Şekil 5.7 : ZEM-3 Seebeck Ölçüm Cihazı içerisine yerleştirilen numune görüntüsü.	35
Şekil 5.8 : Numunelere uygulanan bükme işlemi.	36
Şekil 6.1 : Cu-S ince film ile kaplanan numuneler.	37
Şekil 6.2 : B1 banyosunda kaplanan Cu-S ince filmlerin Raman spektleri.....	39
Şekil 6.3 : B2 banyosunda kaplanan Cu-S ince filmlerin Raman spektleri.....	40
Şekil 6.4 : B3 banyosunda kaplanan Cu-S ince filmlerin Raman spektleri.....	41
Şekil 6.5 : S9, S10, S11 ve S12 Cu-S ince filmlerin XRD analiz sonuçları.	42
Şekil 6.6 : S3, S5, S6 ve S8 Cu-S ince filmlerin XRD analiz sonuçları.....	43
Şekil 6.7 : B1, B2 ve B3 banyosunda kaplanan numunelerin sırasıyla S10, S11 ve S12 ince filmlerinin yüzey görüntüleri.....	43

Şekil 6.8 :	B3 banyosunda kaplanan S3, S6, S9 ve S12 ince filmlerinin yüzey görüntüleri.	44
Şekil 6.9 :	Farklı banyolarda kaplanan Cu-S ince filmlerin zamana bağlı kalınlık değerleri.	45
Şekil 6.10 :	Cu-S ince filmlerin zamana bağlı iletkenlik değerleri.	45
Şekil 6.11 :	Farklı banyolarda kaplanan Cu-S ince filmlerin zamana bağlı Seebeck değerleri.	46
Şekil 6.12 :	Farklı banyolarda kaplanan Cu-S ince filmlerin zamana bağlı güç faktörü değerleri.	47
Şekil 6.13 :	Sırasıyla S3 ve S8 numunesinin optik mikroskop görüntüleri. Bükme işlemi a) öncesi, b) sonrası.	48
Şekil A.1 :	S1 ince filminin yüzey görüntüsü.	52
Şekil A.2 :	S2 ince filminin yüzey görüntüsü.	52
Şekil A.3 :	S4 ince filminin yüzey görüntüsü.	53
Şekil A.4 :	S5 ince filminin yüzey görüntüsü.	53
Şekil A.5 :	S7 ince filminin yüzey görüntüsü.	54
Şekil A.6 :	S8 ince filminin yüzey görüntüsü.	54

Cu-S İNCE FİMLERİN TERMoeLEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Son yıllarda giyilebilir teknolojilerin gelişmesiyle beraber termoelektrik malzemelerin ince film olarak hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi adına yürütülen çalışmalar artmıştır. Termoelektrik malzemelerin ince film olarak kaplanması çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Özellikle termal iletkenlik konusunda avantaj sağladığı belirlenmiştir. Diğer yandan, bu termoelektrik ince filmlerin esnek özellikleri de araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalarda ince film olarak kullanılan malzemeler organik, inorganik veya kompozit malzemeler olabilmektedir. Bu malzemeler esnek özellikli organik altlıklar üzerine kaplanarak hazırlanmaktadır. Çeşitli kaplama yöntemleri kullanılabilir. Kaplama yöntemi istenilen malzeme özelliklere göre belirlenmektedir. Termoelektrik malzemelerin özellikleri ve performansı Figure of merit (ZT) değerine bağlı olarak değerlendirilmektedir. ZT değeri ise elektriksel ve termal iletkenlik, Seebeck katsayısı ve mutlak sıcaklık ile ilişkilidir. İnce filmlerin karakterizasyonları gerçekleştirilerek bu özellikleri incelenmekte ve termoelektrik performansı belirlenmektedir.

Termoelektrik malzeme çalışmaları incelendiğinde Cu_{2-x}S malzemesinin yüksek performansa sahip olduğu görülmektedir. Yapısal özelliklerinin sıvı kristal benzeri davranış göstermesi sebebiyle termal iletkenliği düşük ve elektrik iletkenliği yüksektir. Bu özellikler yüksek termoelektrik performans için gerekli temel unsurlardır. Bunun yanı sıra ulaşılabilir olması, toksik özellik göstermemesi ve uygulama kolaylığı sebebiyle tercih edilebilecek bir malzemedir. Literatürde ince film olarak hazırlanan ve termoelektrik özelliklerini inceleyen kısıtlı çalışma mevcuttur. Esnek özellikleri de araştırılması gereken konular arasındadır.

Termoelektrik malzemelerin ince film formunda hazırlanması için çok çeşitli kaplama yöntemleri mevcuttur. Sprey piroliz, magnetron sıçratma, elektrokimyasal kaplama vb. yöntemler malzeme çeşidine ve istenilen özelliklere göre seçilebilmektedir. Tüm yöntemler incelendiğinde kimyasal banyo yönteminin uygulama kolaylığı, düşük maliyet gerektirmesi ve istenilen malzeme özelliklerini sağlaması dikkat çekmektedir. Cu_{2-x}S malzemesinin de bu yöntemle kaplanarak istenen özelliklerde malzemeler elde edilebileceği literatürde kanıtlanmıştır. Banyoda kullanılacak kimyasallar, molarite oranları, sıcaklık, pH gibi özellikler ayarlandıktan sonra istenilen özellikte Cu_{2-x}S ince filmler hazırlanabilmektedir.

Esnek Cu-S ince filmlerinin termoelektrik özelliklerinin belirlenebilmesi için kimyasal banyo yöntemi ile kaplama yapılmıştır. Banyolarda $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasalları başlatıcı olarak kullanılmaktadır. İstenilen kristal oluşumlarının elde edilebilmesi adına banyo sıcaklık ve pH değeri sabit tutulmuştur. Deney tasarımı gerçekleştirilerek öncül denemelerle deneyde kullanılacak molarite miktarları belirlenmiştir. Farklı molaritelerde 3 ayrı kaplama banyosu hazırlanmıştır. Filmler silikon polimer altlık üzerine kaplanmıştır. Hazırlanan numunelerin esnek özelliklerini anlamak adına 5 mm yarıçap verecek şekilde bükme işlemi uygulanmıştır. Bükme

işlemi öncesi ve sonrası morfolojik ve termoelektrik özelliklerin değişimi incelenmiştir.

Deneyssel çalışmalarla hazırlanan Cu-S ince filmlerin karakterizasyonu sonucunda yapısal ve termoelektrik özellikleri belirlenmiştir. EDS analizi ile bileşim, Raman analizi ile bağ yapısı, XRD ile oluşan fazlar belirlenmiştir. XRD analizi, oluşan kristalleri büyütmek adına yapılan ısıtma işlemi öncesi ve sonrasında yapılmıştır. SEM analizi ile film kalınlığı ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Ardından Seebeck katsayısı ve elektrik iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve güç faktörü hesaplanmıştır. Güç faktörü, termoelektrik özellikler hakkında bize yol göstermektedir. Termoelektrik özellikler bükme işlemi öncesi ve sonrası tüm numuneler için belirlenmiştir.

Deneyssel çalışmaların sonucunda kaplanan ince filmlerin bileşiminde Cu ve S elementlerinin varlığı belirlenmiştir. Ardından Raman spektrumu incelendiğinde ise tüm numunelerin S-S bağları içerdiği görülmüştür. S1, S2, S4, S5, S8 ve S11 numunelerinde CuS fazının mevcudiyeti de belirlenmiştir. Cu-S ince filmlerin ısıtma işlemi öncesi ve sonrasında XRD sonuçları incelendiğinde S1, S2, S4 ve S7 numunelerinde yalnızca hegzagonal SiO₂ fazı belirlenmiştir. Bu SiO₂ altlıkta yer alan SiO₂'den gelmektedir. Isıtma işlemi öncesinde S9, S10, S11 ve S12 numunelerinde hegzagonal SiO₂ fazının yanında kovalit fazı olan hegzagonal CuS fazı belirlenmiştir. 200°C derecede gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonrasında S3, S5, S6 ve S8 numunelerinde hegzagonal SiO₂ fazının yanında CuS ve Cu_{1.8}S fazları belirlenmiştir. Raman ve XRD sonuçları beraber incelendiğinde tüm numunelerde CuS fazı belirlenmiştir. S3, S5, S6 ve S8 numunelerinde ise CuS fazının yanında Cu_{1.8}S fazının oluşumu da belirlenmiştir.

Termoelektrik özellikleri incelendiğinde ise B2 banyosunda 6 saat kaplanan numunenin Seebeck katsayılarının en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. Elektrik iletkenliği sonuçlarına göre en iletken numuneler B1 ve B2 banyoları için 6 saat kaplanan numunelerdir. B3 banyosunda ise en iletken numuneler 4 saat kaplanarak hazırlanan ince filmlerdir. Numuneler içerisinde B1 banyosunda 6 saat kaplanan ince filmler en iyi iletkenliğe sahiptir ve 153,83 S.cm⁻¹'dir. İletkenlik ve Seebeck katsayısı değerleri ile hesaplanan güç faktörleri incelendiğinde B2 banyosunda 6 saat kaplanan numunelerin en yüksek güç faktörüne sahip olduğu görülmektedir. Bükme işlemi sonrasında elektriksel iletkenlik değerleri bükme işlemi öncesiyle kıyaslandığında düşüktür. Bükme işlemi sonrasında yüzeyden adacıkların kopması ve film kalınlığının azalması Seebeck katsayısının artmasına sebep olmuştur. Bu da güç faktörlerinin bükme işlemi sonrasında artmasına neden olmuştur.

INVESTIGATION OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF Cu-S THIN FILMS

SUMMARY

Thermoelectric material studies from past to present are generally carried out for bulk materials. Recent years, development of wearable technologies are increased number of thin film thermoelectric material researchs. Thin films are suitable for these applications because of their properties of thin, light and ability of flexible. Therefore, besides their thermoelectric properties, their flexible properties have been investigated. Materials used as thin film materials can be organic, inorganic or composite materials. These materials are prepared by coating them on flexible organic substrates. Various coating methods can be used. The coating method is determined according to desired material properties. Thermoelectric thin film materials provides several advantages for performance. In particular, they have been found to have an advantage in thermal conductivity that effect thermoelectric performance. Thin films are characterized to investigate their properties and performance.

Properties and performance of thermoelectric materials are evaluated according to the Figure of merit (Z) value. Z value is related to electrical and thermal conductivity, Seebeck coefficient. On the other hand, dimensionless figure of merit, which depends on the Z value and the absolute temperature, is ZT. If electrical conductivity of the thermoelectric module is high, thermal conductivity is low and Seebeck coefficient is high, ZT takes high value. For a high thermoelectric performance, dimensionless Figure of merit value must be high.

High ZT value is directly related to material properties. Some of these features are charge carrier concentration, effective mass, electronic thermal conductivity and crystal thermal conductivity. It is possible to change electrical conductivity and thermal conductivity by changing material properties. Thus, value of ZT can changed. In order to increase value of ZT by changing these properties, alloying, doping etc. methods can be used.

When the thermoelectric material studies are investigated, it is seen that Cu_{2-x}S material has high performance. Because of its liquid-like behavior, its crystal structure has low thermal conductivity and high electrical conductivity. These features are essential factors for high thermoelectric performance. In addition, it is a material that can be preferred due to its non-toxicity and ease of coating application. There are limited studies in the literature which are prepared as thin film and examine thermoelectric properties. Flexible features are among the topics to be investigated.

A wide variety of coating methods are available for preparing thermoelectric materials in the form of a thin film. Spray pyrolysis, magnetron sputtering, electrochemical coating, chemical bathing method and so on. The methods can be selected according to the type of material and the desired properties. When all methods are examined, it is advantageous for the chemical bath method to provide ease of application, low cost and desired material properties. It has been proven in the literature that the materials

of the desired properties can be obtained by coating the Cu-S material with this method. In order to provide the desired material properties with this method, chemicals in the solution, temperature, pH, molarity parameters must be adjusted. After that Cu_2S thin films can be prepared with proper parameters.

In order to investigate thermoelectric properties of thin films, characterization methods are used to determine electrical conductivity, thermal conductivity and Seebeck coefficient. For determine the electrical conductivity, measurement method with four probes is generally used. Seebeck coefficient is independent of the size and geometry of the sample. It is calculated depending on the voltage and temperature. It can be identified by homemade devices or commercial devices. On the other hand, biggest barrier to the characterization of thin film thermoelectric materials is the thermal conductivity measurement. This is due to the thermal late response of the films. As a result of these reasons, measurements include major error rates. For this reason, the safest way to investigate thermoelectric properties of thin films is power factor calculation regardless of thermal conductivity. This calculation explain thermoelectric property based on electrical conductivity and Seebeck coefficient.

In this thesis, thermoelectric properties of Cu-S thin films was investigated. Chemical bath deposition method was chosen as coating method. Due to its flexible properties, 1.5 cm x 2.4 cm x 0.6 mm natural colored silicone elastomer was used as substrate. Chemical bath was included solvent and Cu and S ion sources. Pure water was used as solvent. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were used sources. Experimental design was carried out to determine the amount of molarity to be used in the experiment. Three different coating baths were prepared in different molarities. pH values was chosen from pourbaix diagram. pH values were set to 2,2-2,3 with addition of 95-97% H_2SO_4 to the baths. Substrates and chemical bath were placed in the closed container. Then container was placed in a water bath at 70°C. And the coating process was carried out for 4,6,8 and 10 hours. In order to understand the flexible properties of the prepared samples, bending processes were performed to give radius of 5 mm for 50 cycles. The changes of morphological and thermoelectric properties were investigated before and after bending process.

For the characterization of the samples coated with chemical bath method, firstly the composition and structure of samples were examined. For this purpose, the composition of thin films were determined with energy distribution spectroscopy (EDS) analysis. Phases formed in thin films were determined with XRD analysis before and after heat treatment doing for crystal growth. Bonds formed were examined with Raman analysis. Thickness and morphology properties were determined with SEM. Finally, in order to determine the thermoelectric properties, conductivity and Seebeck coefficient measurements were performed with ZEM-3 Seebeck measurement device. Power factor were calculated related to conductivities and Seebeck coefficients. The power factor guides us about thermoelectric properties of thin films. Thermoelectric properties were determined for all samples before and after bending.

As a result of experimental studies, Cu and S elements were determined in the composition of the thin films coated. When Raman spectrums were examined, it was found that all samples contained S-S bonds. The presence of CuS phase was determined in S1, S2, S4, S5, S8 and S11 samples. According to XRD results before and after heat treatment, only SiO_2 phase determine in S1, S2, S4 and S7. On the other

hand, all samples had SiO_2 peaks. Before heat treatment, S9, S10, S11 and S12 had covalite CuS phase. After heat treatment, S3, S5, S6 ve S8 had CuS and $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ phases.

When the surface morphology was examined, it was observed that island like blocks were formed on the surface. These islands have different dimentions according to bath compositions and coating time. Bath included high amuont of initiators is caused rough surface and big islands. Because the reaction was rapid in that bath, large islands and non-homogeneous morphology were formed. Conversely, smaller islands were formed in the bath, which had low concentration. Surface got homogenous when coating time was increased. And islands sizes were decreased.

When the thermoelectric properties are examined, it is seen that the Seebeck coefficients of the sample which has been coated for 6 hours in the B2 bath has reached the highest value. According to the results of electrical conductivity, conductive samples are coated for 6 hours in B1 and B2 baths. In B3 bath, conductive samples are prepared for 4 hours. Thin films coated in B1 bath for 6 hours have best conductivity. When the power factors calculated with conductivity and Seebeck coefficient values are examined, it is seen that the samples coated in B2 bath for 6 hours have the highest power factor. And its value is $13,7 \times 10^{-2} \mu\text{W.K}^{-2}.\text{cm}^{-1}$. After bending for 50 cycles, conductivity and Seebeck coefficient values of S3 and S6 samples could be measured. These samples were had highest film thicknesses and morphology with large islands. And that caused large islands to be pealed off the surface after bending. Thus, film thicknesses of samples were reduced. All these reasons, the electrical conductivity values of bended samples are low. And, Seebeck coefficient and power factor were increased after bending. Power factor of S3 sample increased from 10^{-10} to $10^{-6} \text{ W.K}^{-2}.\text{cm}^{-1}$. Power factor of S6 sample was increased double times.



1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesi ile beraber enerji ihtiyacı hızla artmaktadır. Günümüzde her evde kullanılan beyaz eşyalar, televizyon, bilgisayar, telefon gibi cihazlar büyük miktarda enerji harcamaktadır. Bunların yanında, elektrik ile çalışan araba teknolojisindeki gelişmeler elektrik enerjisi ihtiyacını doruğa ulaştırmıştır. Bu gelişmelerin paralelinde elektrik enerjisi üretimi için alternatif çözümler araştırılmaktadır. Yapılan çalışmaların bir bölümü elektrik enerjisinin atık enerjilerden üretilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Böylece bir enerji diğerine dönüştürülecektir. Mekanik veya elektronik tüm aletlerde bir miktar atık ısı enerjisi oluşmaktadır. Bu nedenle atık enerjilerin en yaygın türü ısı enerjisidir. Termoelektrik (TE) jeneratör denilen cihazlar sayesinde ısı enerjisi direkt elektrik enerjisine çevrilebilmektedir. Bu dönüşüm termoelektrik jeneratörlerin içerisinde yer alan TE malzemeler sayesinde gerçekleşmektedir. Malzemenin iki yüzeyi arasında oluşan ısı farkı akım üretmektedir. Termoelektrik malzemelerin enerjiyi kolayca dönüştürmesi ekonomik ve çevre dostu uygulamaların önünü açmaktadır.

Termoelektrik malzemelerin ortaya çıkışından itibaren yapılan araştırmalar, bu malzemelerin verimini arttırmak ve efektif enerji dönüşümünün sağlanması üzerine yapılmaktadır. Ancak giyilebilir elektronik teknolojisi, araştırmaların yönünü değiştirmiştir. Giyilebilir elektroniklerde kullanılan elektronik parçaların vücut ısı ile çalışabilmesi düşüncesinden yola çıkan araştırmacılar, ince film TE malzemelerin bu amaçla kullanılabileceğini keşfetmişlerdir. Giyilebilir cihazlarda, malzeme yüzeyinin insan tenine teması ve diğer yüzeyin dış ortam sıcaklığına maruz kalması sonucunda sıcaklık farkı oluşmaktadır. Bu fark elektriksel yüklü taşıyıcıları harekete geçirerek elektrik enerjisi üretilmesini sağlayacaktır. Ayrıca TE ince filmlerin kullanılması, cihazların hafifliği ve esnek yapısına uyum sağlaması açısından oldukça avantajlıdır. Bu avantajlar esnek özelliğe sahip altlık üzerine kaplanacak TE ince film malzeme sayesinde gerçekleşecektir. Ancak bu teknoloji oldukça yeni olmakla beraber, son dönemlerde popüler hale gelen bu çalışmaların sayısı sınırlıdır. Yüksek performanslı malzeme araştırma çalışmaları devam etmektedir.

Termoelektrik malzeme çalışmaları incelendiğinde, literatürde yer alan çalışmaların büyük kısmı bulk malzeme araştırmalarını içerirken, ince film çalışmaları 2010'dan sonra artış göstermektedir. Bulk malzeme çalışmaların büyük bölümü, termoelektrik verimi yüksek olan malzemeler üretmek için yapılmıştır. Bulk malzemenin termoelektrik verimi Seebeck katsayısına, elektriksel ve ısı iletkenliğine bağlıdır. Bu değerler ile hesaplanan Z değeri termoelektrik performansı ifade eden bir terimdir. Günümüze kadar ZT (boyutsuz Z) değeri yüksek olan malzemelere bakıldığında literatürde CsBi₄Te₆ [1], BiSbTe [2], In₄Se₃ [3], Cu_xBiTeSe [4], MgAgSb [5], PbTe–SrTe [6], Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7} [7], Cu_{2-x}Se [8], GeTe–Bi₂Te₃ [9], Pb (Te, Se, S) [10], PbS–CdS [11], SnSe [12], Cu_{2-x}S [13], PbTe–PbS [14] ve SnTe–CdS [15] vb. malzemeleri göze çarpmaktadır. İnce filmlerde yapı ve kalınlık özelliklerinin farklılaşmasına paralel olarak Seebeck katsayısı, elektriksel ve ısı iletkenlik özellikleri de değişmektedir. Bu değişim sonucunda malzemenin ZT değeri bir diğer deyişle termoelektrik performansı etkilenmektedir. Literatürde çeşitli yöntemlerle hazırlanmış Bi₂S₃ [16], Cu doplanmış ZnSb [17], In doplanmış ZnSb [18], Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ [19], Bi_{0.5}Te_{2.7}Se_{0.3} [19], CrSi₂ [20], Bi_xSb_{2-x}Te₃ [21] vb. ince film çalışmaları mevcuttur. Tüm ince film çalışmaları göz önüne alındığında kullanılan malzemelerin büyük bir kısmının maliyeti yüksek, bulunması zor ve toksik özellikte olduğu görülmektedir. Bunun yanında bulk malzemelerin birçoğunun özellikleri bilinirken, ince filmlerin özellikleri hala araştırılmaktadır.

Bulk halde TE performansı iyi olan birçok malzemenin ince film özellikleri ve performansı bilinmemektedir. Literatürde ince film performanslarının belirlenmesi adına yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Bu gelişmelerden yola çıkarak malzemeler incelendiğinde toksik olmayan ve ulaşılması kolay Cu_{2-x}S malzemesi göze çarpmaktadır. Bu malzemenin TE performansı yüksek sıcaklıklarda oldukça iyidir [13]. Diğer taraftan ince film formundaki TE özellikleri bilinmemektedir. Bu çalışmanın amacı, Cu-S malzemesinin ince film olarak kaplanması ve termoelektrik özelliklerinin incelenerek performansının belirlenmesidir. Silikon malzeme üzerine kaplanarak ince filmin esnek özellikleri de incelenecektir. Kimyasal banyo yöntemi ile kaplama yapılarak düşük sıcaklık performansı araştırılacaktır. Giyilebilir teknolojiler için umut olabilecek bu çalışma sonucunda elde edilen değerlerin literatüre katkı sağlayacağı ve yeni çalışmaların önünü açacağı öngörülmektedir.

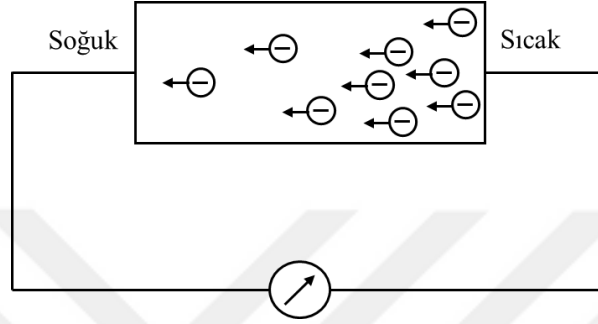
2. TERMoeLEKTRİK ETKİ

Termoelektrik etki termal enerjinin elektrik enerjisine veya elektrik enerjisinin termal enerjiye dönüştürülmesi olarak basitçe açıklanabilir. Termoelektrik özellik esasen 3 etki olarak incelenmektedir. Bunları iyice anlayabilmek için tarihine bakmak gerekmektedir. Bu kavramın tarihi 1821 yılında Thomas Johann Seebeck'in keşfine uzanır. Bu keşfinde Seebeck, birleştirilen iki farklı metalin birleşim noktaları ısıtıldığında ya da bir diğer deyişle birleşim noktaları arasında sıcaklık farkı oluşturulduğunda, bir potansiyel fark yarattıldığını gözlemlemiştir. Bu özellik Seebeck etkisi olarak anılmaktadır. 1834'e gelindiğinde ise Fransız bilim adamı Jean Charles Athanase Peltier elektrik akımı uygulanması sonucunda 2 farklı metalin birleştirilmesi ile oluşan yapıda ısı farkı oluştuğunu keşfetmiştir. Seebeck etkisinin tersi olan bu etki Peltier etkisi olarak anılmaktadır [22]. Günümüzde uygulama alanı olmasa da termoelektrik etkilerin üçüncüsü William Thomson'ın 1854'te keşfetmiş olduğu Thomson etkisidir. Bu etki Peltier etkisinin sebebi olarak açıklanabilir. Malzeme elektrik akımı uygulanması sonucu akımın yönüne bağlı olarak ya ısıyı emer ya da soğurur [23]. Tüm bu keşiflerin ve konu üzerine yapılan ayrıntılı çalışmaların sonucunda günümüzde sanayide termoelektrik malzemelerin kullanımı oldukça yaygındır. Özellikle jeneratör ve soğutucu olarak kullanılan ve çeşitli cihazlarla entegre çalışan termoelektrik modüller başlı başına bir sektör oluşturmaktadır.

Termoelektrik etkinin iyice anlaşılabilmesi için malzeme içerisindeki elektron (ve diğer yüklü taşıyıcıların) hareketlerinin iyi anlaşılması gerekir. Şekil 2.1'de termoelektrik malzeme davranışı açıklanmıştır. İletken bir malzemenin iki ucunda sıcaklık farkı oluşturulursa sıcak taraf daha çok serbest elektron üretmektedir. Bu serbest elektronlar sıcak taraftan soğuk tarafa difüze olur. Böylece ısı akım yönünün tersinde hareket eder. Bu ısı iletimi elektronik termal iletkenlik ile ilişkilidir.

Malzeme özellikleri termoelektrik performansı etkilemektedir. Malzeme özelliklerine bağlı olan yüklü taşıyıcı hareketleri ve ısı iletimi termoelektrik özellikler ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle termoelektrik etki incelenirken mutlaka kullanılan malzemeler ile değerlendirilmelidir. Burada da malzemelerin fiziksel özellikleri önem kazanır.

Jeneratör ve soğutucu olarak kullanılan TE modüllerden beklenen özellikleri belirlemek için malzeme özellikleri ve yüklü taşıyıcı hareketlerini incelemek yeterlidir. Malzemelerin elektrik iletkenlikleri ne kadar yüksek olursa o kadar çok şarj taşınabilecektir. Bunun aksine ısıнын taşınması ile sıcaklık farkı düşecek ve yüklü taşıyıcı hareketleri azalarak termoelektrik özelliğın performansının düşmesine sebep olacaktır. Bu durumda modüllerin ve malzemelerin elektriksel iletkenliklerinin yüksek, ısıl iletkenliklerinin ise düşük olması beklenmektedir.



Şekil 2.1 : Termoelektrik malzeme içerisindeki elektronların konsantrasyonları ve hareketleri.

2.1 Termoelektrik Performans

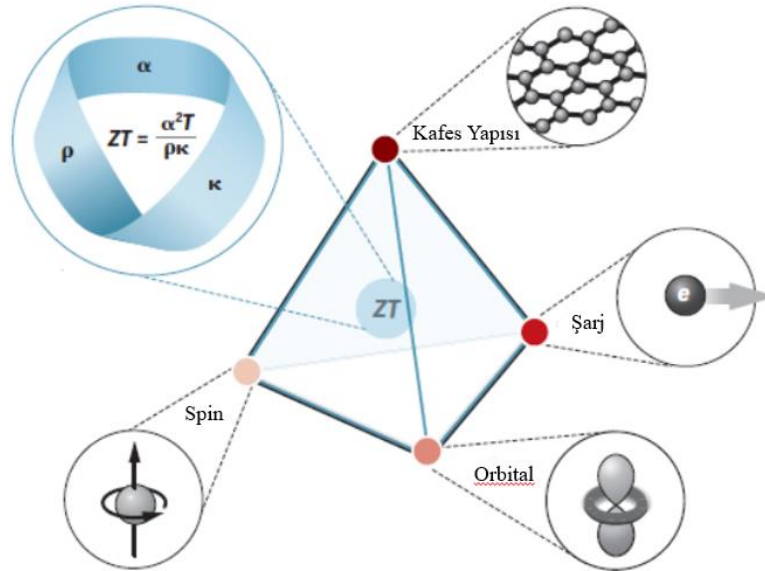
Geçmişten günümüze yapılan araştırmaların geldiği noktada termoelektrik performansı belirlemek adına bir formül geliştirilmiştir. Denklem 2.1’de görülen formül literatürde termoelektrik modüllerin performansını ifade etmektedir. Bu formülde; Z figure of merit, α Seebeck katsayısı, ρ elektriksel direnç, $\sigma = 1/\rho$ elektrik iletkenliği ve k ise termal iletkenliği ifade etmektedir. $\alpha^2\sigma$ ifadesinin sonucu ise güç faktörünü verir. ZT ifadesi boyutsuz figure of merit olarak bilinen termoelektrik özelliğı belirlemek için kullanılmaktadır. Burada T mutlak sıcaklığı ifade eder [23]. Termoelektrik modülün elektriksel iletkenliğinin yüksek olması, termal iletkenliğinin düşük olması ve Seebeck katsayısının yüksek olması durumunda ZT yüksek bir değeri alır. Buraya kadar öğrendiklerimizle değerlendirecek olursak figure of merit ne kadar yüksek olursa termoelektrik performans o kadar iyi olacaktır.

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho k} = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} \quad (2.1)$$

2.1.1 Termoelektrik performansı etkileyen parametreler

Termoelektrik performans bir önceki bölümde açıklanan ZT değeri ile ifade edilmektedir. Bu ZT değerinin hesaplanmasında kullanılan değerler doğrudan

malzeme özellikleri ile ilişkilidir. Termoelektrik malzemeler yarı iletken malzemelerdir. Kompleks kristal yapıların geliştirilebilmesi, nanoteknoloji çalışmalarının ilerlemesi ile yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük termal iletkenliğe sahip malzemeler üretmek mümkün olmuştur. Bu gelişmelerin sonucu olarak da ZT değerleri yüksek ve dolayısıyla TE performansı yüksek modüller geliştirilebilmiştir. Buradaki gelişmeleri anlayabilmek için öncelikle malzeme özelliklerinin TE performansına etkisi incelenmelidir. Malzemelerin kafes yapısı, yüklü taşıyıcı miktar ve özellikleri, orbital hareketleri ve spin hareketleri elektriksel ve termal iletkenliği etkilemekte, dolayısıyla TE özelliklerde belirleyici olmaktadır [24]. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi bu özelliklerin hepsi TE performansını yani ZT değerini etkilemektedir. Bu etkileri yüklü taşıyıcı konsantrasyonu, etkin kütle, elektronik termal iletkenlik ve kafes termal iletkenlikleri başlıkları altında inceleyeceğiz.



Şekil 2.2 : Malzemelerde ZT değerini etkileyen faktörler [24].

2.1.1.1 Yüklü taşıyıcı konsantrasyonu

Termoelektrik performansın iyi olabilmesi için ZT değerinin yüksek olması gerekmektedir. Denklem 2.1’de görüldüğü gibi ZT değerinin yüksek olması için Seebeck katsayısının yüksek olması gerekmektedir. Tek tip yüklü taşıyıcı içeren malzemelerin Seebeck katsayılarının büyük olduğu bilinmektedir. n tipi ve p tipi yüklü taşıyıcılar aynı anda malzeme içerisinde bulunursa, sıcaklık farkı oluştuğunda birbirlerine zıt yönde hareket ederek potansiyel farkı oluşmasını engeller. Bu devamlı elektrik üretimini durdurabilmekte ve Seebeck katsayısını düşürmektedir. Bu durumun

sebebi zıt yüklerin birbirlerini nötrleyebilmeleridir. Tek tip taşıyıcı içeren düşük iletkenliğe sahip yarı iletkenlerin bile iyi termoelektrik özellikler göstermelerinin sebebi budur. Diğer bir deyişle yüksek Seebeck katsayısına sahip olabilmeleridir. Yüklü taşıyıcı konsantrasyonu ve Seebeck katsayısı arasındaki ilişki elektron taşınımı ile kolayca açıklanabilir. Metaller için verilen Seebeck katsayısı Eşitlik 2.2’de görülmektedir. Burada n yüklü taşıyıcı konsantrasyonunu ve m^* ise etkin kütleyi ifade etmektedir. Yine Eşitlik 2.3’te görülen iletkenlik formülünde, e elektron ağırlığı ve μ ise mobilitiyi ifade etmektedir. Buna göre de yüklü taşıyıcı sayısının artması iletkenliği de arttıracaktır [25].

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = ne\mu \quad (2.3)$$

2.1.1.2 Etkin kütle

Termoelektrik malzemelerin yüksek ZT ’de üretilememesinin önündeki bir diğer engel de yüklü taşıyıcıların kütlesidir. Yüksek ısı iletkenlik ve yüksek elektrik iletkenliğinin aynı anda elde edilememesinin en büyük sebebi yüklü taşıyıcı kütlesidir. Etkin kütle değerlendirilirken bant yapısı da değerlendirilmelidir. Etkin kütlenin arttırılması için ya bant sayısının arttırılması ya da yüklü taşıyıcıların kütlelerinin arttırılması gerekmektedir [26]. Ağır yüklü taşıyıcılar düşük mobiliteye sahiptir. Bir diğer deyişle yavaş hareket ederler. Bu da düşük elektriksel iletkenliğe neden olur. Etkin kütle ve mobilité arasındaki karmaşık ilişki elektronik yapı, saçılma mekanizmaları ve anizotropiye bağlıdır. Tipik olarak yüksek mobilité ve düşük etkin kütle, arasında küçük elektronegatif farklar bulunan elementlerden oluşan malzemelerde görülmektedir. Yüksek etkin kütle ve düşük mobilité ise bant açıklığı dar olan malzemelerde görülmektedir [25].

2.1.1.3 Elektronik ve kafes termal iletkenlikleri

Termoelektrik performansı incelemek için elektrik iletkenliği ve termal iletkenliği beraber incelemek faydalıdır. Elektronik termal iletkenlik, ısı taşıyan yüklü taşıyıcılar tarafından belirlenir. Eşitlik 2.4’de yer alan k_{elekt} yüklü taşıyıcılar, k_{kafes} ise fononların hareketleri sonucu oluşan termal iletkenlik katsayısını belirtir. Eşitlik 2.5’te L Lorenz faktörüdür. Yine eşitlik 2.6’te görüldüğü üzere k_{elekt} Wiedemann–Franz yasasına göre

elektrik iletkenliği ile ilişkilidir. Bu ilişki TE performansın yüksek olabilmesi önündeki en büyük dar boğazı yaratır. Isıl iletkenliğin düşük olması için k_{elekt} değerinin düşük olması gerekir. Ancak k_{elekt} değerinin düşük olması elektriksel iletkenliğin de düşük olması anlamına gelir ki bu TE performansını negatif etkileyen bir durumdur. Eşitlik 2.6 incelendiğinde elektriksel iletkenliğin yüksek ve k_{kafes} değerinin düşük olması TE performansını iyileştirdiği görülür. Yine bu eşitlik üzerinden güç faktörü ($\alpha^2\sigma$) ifadesi anlam kazanır. Bu ifade elektronların termal iletkenlikten bağımsız TE performansını açıklar [27].

$$k = k_{elekt} + k_{kafes} \quad (2.4)$$

$$k_{elekt} = L\sigma T \quad (2.5)$$

$$ZT = \frac{\alpha^2/L}{1 + \frac{k_{kafes}}{k_{elekt}}} \quad (2.6)$$

ZT değerinin yüksek olması için kafes yapısı, atomların konumları ve özellikleri önemlidir. Çünkü kafes içerisinde ısı taşıyan fononların davranışları da bu özelliklere bağlıdır. Bu davranışlar da Eşitlik 2.6'te yer alan k_{kafes} değerini etkilemektedir. Kafes yapısı içerisindeki hatalar fononların saçılmasına sebep olabilmektedir. Bunun sonucunda oluşan ek termal direnç nedeniyle k_{kafes} değeri düşmektedir [26]. Bu değer düşmesi ise ZT değerinin düşmesi anlamına gelmektedir.

Amorf malzemeler iyi termoelektrik özellikler gösteremezler. Bunun sebebi elektriksel iletkenliklerinin düşük olmasıdır. Bu nedenle kristalin malzemelerin termoelektrik özellikleri daha iyidir. Özellikle elektrik iletkenliğini düşürmeden fononların iletimini engelleyen kristalin malzemeler çok iyi termoelektrik özellik göstermektedir [25].

2.1.2 Termoelektrik performansı iyileştirme yöntemleri

TE performansın iyileşmesi için öncelikle TE malzemelerin performansının artması gerekmektedir. Bir diğer deyişle TE malzemelerin ZT değeri yüksek olmalıdır. Bu nedenle yüksek güç faktörü ve düşük termal iletkenlik gerekmektedir. Bunun yanında, malzemelerin bu özelliklere sahip olması için üretim yöntemlerinin ve yapı özelliklerinin önemi büyüktür. Çeşitli üretim yöntemleri ile malzemelerin iyi termoelektrik özellikler göstermesi sağlanabilir. Bu yöntemlere doplama, alaşımlama,

nano kristaller oluşturma örnek olarak verilebilir. Bu bölümde bu yöntemler açıklanacak ve etkileri incelenecektir.

2.1.2.1 Doplama

Doplama, malzeme yapısı içerisinde farklı uygulamalar ile belirli elementler eklenmesi yöntemidir. Uygun doplama elementleri malzemeye doplandığında, malzeme içerisindeki yüklü taşıyıcı konsantrasyonunu arttırarak elektronik bant yapısını değiştirebilmektedir. Fermi seviyesine yakın ve uygun miktarlarda bantlar açılması elektron taşınımını arttırmaktadır. Bu durum da Seebeck katsayısının artmasına ve dolayısıyla ZT değerinin yükselmesine neden olmaktadır. Bunun yanında valans ve iletim bandının yaklaşmasının hem elektriksel iletkenliği hem de Seebeck katsayısını arttırdığı bilinmektedir. Buna paralel olarak Fermi seviyesinin iletim bandına yakın olması optimum durumu oluşturarak ZT değerinin artmasını sağlamaktadır [28]. Ancak yüklü taşıyıcı konsantrasyonu belirli bir değeri aştığında Seebeck katsayısı üzerinde olumsuz etkiye sebep olmaktadır.

Malzemenin içerisinde doplanan malzemeler kafes yapısı içerisinde belirli bölgelere dağılmaktadır. Malzemenin bant yapısını da değiştiren bu durum fononların dağınık saçılmasına neden olmaktadır. Daha önce de bahsedildiği gibi fononların saçılması düşük termal iletkenlik elde edilmesini sağlamaktadır. Yani ZT değerinin yükselmesine katkı sağlar.

Malzemenin TE performansının iyi olabilmesi için malzeme içerisindeki yüklü taşıyıcı tipinin aynı olması gerekmektedir. Bazı durumlarda ise yüklü taşıyıcı konsantrasyonu arttırılmadan yüklü taşıyıcı kütesinin arttırılması yeterli olmaktadır. Sonuç olarak doplanan element ve malzemeye vereceği özellikler doğru belirlenirse doplama işlemi ZT değeri üzerinde olumlu etkiler gösterebilmektedir.

2.1.2.2 Nano kristal, kompozit ve inklüzyonlar oluşturma

Nano boyutta çalışmaların gelişmesi ile beraber TE malzemelerin ZT değerlerinde de büyük iyileşmeler kaydedilmiştir. Nano yapıda oluşturulan heterojen yapılar malzeme içerisinde fonon hareketlerini saçarak termal iletkenliğin azalmasına neden olur. Bu durum da malzemenin ZT değerinin artmasını açıklamaktadır. Ayrıca nano yapılarda arayüzlerin oluşumunun kafes termal iletkenliğini azalttığı keşfedilmiştir [29]. Ayrıca

nano boyutta oluşan yapılar iletken yollar oluşturarak elektriksel iletkenliği arttırabilmektedir.

2.1.2.3 Alaşımlama

Alaşımlama g faktörünü arttırarak ve termal iletkenliği azaltarak ZT değerine katkıda bulunur. Matris içerisinde dağılmış olan takviye elemanları termal iletkenliği azaltan bir saçılma merkezi oluşturur. Ve yine elektronların hareket edebileceği iletken bir yol oluşturarak elektriksel iletkenliğin yükselmesine katkı sağlar [30].





3. İNCE FİLM TERMOELEKTRİK MALZEMELER

İnce film TE malzemeler, çeşitli yöntemlerle altlık malzeme üzerine kaplanan ve TE etki gösterebilen malzemelerdir. Elektrik devrelerinin giderek küçülmesi ve giyilebilir elektroniklerin yaygınlaşmasıyla paralel olarak ince film TE malzeme çalışmaları gelişmektedir. Küçük boyutlarda soğutma ve elektrik üretimi gerektiren bu uygulamalarda ince film TE malzemeler kullanmak avantajlıdır. Bunun yanında bulk malzemelerle kıyaslandığında tepki verme süreleri hızlı ve güç yoğunlukları daha yüksektir [31]. Bulk malzemelerin sahip olduğu şekil kısıtlamaları ince filmlerle aşılabilecektir. Daha hafif ve daha ucuz TE malzemeler ince film olarak hazırlanabilmektedir. Bulk malzemelerin sahip olduğu ZT değerlerinden daha yüksek değere sahip TE ince filmler büyütülebileceği öngörülmektedir. Bu sav kontrollü büyütülen bir termoelektrik filmin termal iletkenliğinin düşük olmasına dayandırılmaktadır. İnce film oluşturularak esnek veya uzayabilen TE malzemeler de hazırlanabilmektedir. Diğer yandan, büyük alanlara kaplandığında performans düşüklüğü olması ve homojen kaplama yapılması önündeki engeller TE ince filmlerin dezavantajları arasında sayılabilir.

TE filmler kimyasal ve fiziksel kaplama yöntemleri ile çeşitli altlıklar üzerinde büyütülebilmektedir. Bulk malzemelerden farklı olarak organik malzemeler kullanılarak da hazırlanabilmektedirler. Bunun yanında karakterizasyon yöntemleri bulk malzemelerde kullanılan yöntemlerden farklıdır. Bu bölümde ince film termoelektrik malzeme çeşitleri ve karakterizasyon yöntemleri açıklanacaktır.

3.1 İnce Film Termoelektrik Malzemelerin Sınıflandırılması

İnce film TE malzemeler temel olarak üç farklı sınıfta toplanmaktadır. Bunlar inorganik, organik ve inorganik-organik kompozit ince film TE malzemelerdir. Bu bölümde bu malzemeler ve temel özellikleri açıklanacaktır.

3.1.1 İnorganik ince film termoelektrik malzemeler

Son yıllarda yapılan çalışmalarda inorganik ince film TE malzemelerin yüksek ZT değerlerine ulaşması sağlanmıştır. Bunun en büyük sebeplerinden biri fonon saçılımında ince filmlerin daha iyi olması ve bu durumun da kafes termal iletkenliğini azaltmasıdır. Yine süperlatis etkisi gösteren ince filmlerin hazırlanabilmesi de sebepler arasındadır. Süperlatisler farklı malzemeden oluşan ince katmanların üst üste dizilmesi ile oluşturulmuş malzemelerdir. Katmanların arayüzünde kafes uyumsuzluğu ve farklı malzemeler arasında elektronik potansiyel farklılıkları meydana gelmektedir. Bunun sonucunda arayüz fononların saçılmasını sağlamakta ve termal iletkenlik değerini düşürmektedir. Bunun yanında, bant yapısı modifikasyonları ile elektron taşınımını korunabilmektedir. Sonuç olarak süperlatislerin düşük termal iletkenlik ve yüksek elektriksel iletkenlik sağlamasıyla yüksek ZT değerlerine ulaşılmaktadır [32]. Literatürde yer alan inorganik ince film malzemelere örnek olarak Bi_2S_3 [16], $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [19], $\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [19], CrSi_2 [20], $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ [21] verilebilir. Yüksek ZT değerleri elde edilebilmesine rağmen inorganik TE ince film malzemelerin üretim maliyetleri yüksek ve uygulama alanları kısıtlıdır.

3.1.2 Organik ince film termoelektrik malzemeler

Son yıllarda giyilebilir teknolojilerin gelişmesi ile organik malzemeler dikkatleri çekmiştir. Bu durumun en büyük sebebi organik malzemelerin hafif ve bükülgen olmasıdır. İletken polimerler çalışmalarının ve yarı iletken polimer malzemelerin gelişmesine paralel olarak da termoelektrik malzeme çalışmalarında da organik malzemeler kullanılmaya başlamıştır. Yarı iletken polimer malzemeler inorganik malzemelere göre düşük termal iletkenliklere sahiptir. Üretimlerinin kolay olması ve ucuz olmaları ise diğer avantajlarıdır. Diğer yandan düşük verimlilik ve stabilite yarı iletken polimer TE malzemelerin en büyük dezavantajlarıdır. Organik TE filmler oluşturulduğunda ise yüksel iletkenlik ve düşük termal iletkenlik için doplama gerekliliği uygulamanın negatif yönüdür. Literatür incelendiğinde doplanmış polimerler olarak polianilin, polipirrol, politiyofen gibi malzemeler dikkat çeker [33].

3.1.3 İnorganik-organik kompozit ince film termoelektrik malzemeler

Yüksek ZT değerlerine ulaşmak için organik ve inorganik malzemelerin yanında bu malzemelerin kombinasyonu da kullanılabilir. Organik ve inorganik malzemelerin avantajlarını bir araya getirerek düşük termal iletkenlik ve yüksek

elektriksel iletkenlik elde etmek mümkün olabilmektedir. Sonuç olarak da ZT değeri yüksek malzemeler ortaya çıkacaktır. Bunun yanında hafif, daha uzun ömürlü, performansı yüksek, stabil ve verimli TE ince film malzemeler de hazırlanabilmektedir. Bu amaçla metal-organik kompozitleri ve karbon nano tüp polimer kompozitleri kullanılabilmektedir [34].

3.2 Esnek Termoelektrik İnce Filmler

Esnek TE ince filmler, birden fazla kere büküldüğünde performanslarında bir değişme meydana gelmeden TE özellik göstermeye devam eden malzemeler olarak açıklanabilmektedir. Bu ince filmler bir önceki bölümde açıklanan inorganik, organik veya organik-inorganik kompozit TE malzemelerden oluşabilmektedir. Bu malzemelerin hepsinin esnek özellik gösterebilmesi mümkündür ancak kendi içlerinde avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Örneğin organik malzeme kullanılarak hazırlanmış bir TE ince filmin esnek olarak çalışma performansı yüksektir ancak stabilite ve ömür problemleri olabilmektedir. Diğer yandan inorganik TE ince filmlerin rijit yapısı nedeniyle esnek özellikleri düşük olurken; uzun ömür, stabilite ve kullanım kolaylığı sağlayabilmektedir.

Literatür incelendiğinde esnek TE ince film özellikleri çeşitli malzemeler için incelenmiştir. Bunlara örnek olarak Te [35], CuI [36] ve Sb₂Te₃ [37] ile karbon nanotüp/Bi₂Te₃ nanotel [38] ve PEDOT:PSS/SiC nanotel [39] kompozit malzemeleri verilebilir. Tellür ile çalışılan araştırmada elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak TE esnek ince film hazırlanmıştır. Hazırlanan filmin TE özellikleri oda sıcaklığında belirlenmiştir. Sonuçta, güç faktörü 3,21 $\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$, termal iletkenliği 4,4 $\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ ve ZT değeri 0.02 olarak belirlenmiştir [35]. Diğer bir çalışmada CuI malzemesi kullanılarak transparan ve esnek TE ince film hazırlanmıştır. Bu kaplama p-tipi yarı iletken özellik göstermektedir. Çalışma sonucunda ise 300K'de ZT değeri 0,21 olarak belirlenmiştir [36]. Sb₂Te₃ malzemesinin ince film olarak hazırlandığı ve esnek özellik gösterdiği çalışmada seçilimli olarak (015) kristal yapısı büyütülmüştür. Bu kontrollü yapı sayesinde elektrik iletkenliği ve Seebeck katsayısı arttırılmış ve kafes termal iletkenliği düşürülmüştür. Sonuç olarak güç faktörü 6,0 $\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ve ZT değeri 0,42 olarak bulunmuştur [37]. Bir diğer çalışmada kompozit karbon nanotüp/Bi₂Te₃ nanotel ince filminin TE özellikleri incelenmiştir. N-tipi yarı iletken özellik gösteren ince filmler in-situ kimyasal metodla membran üzerine hazırlanmıştır.

Yüksek TE özellik ve esnek özellik gösterdiği belirlenen kaplamaların güç faktörü $0,74 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ olarak belirlenmiştir [38]. Son örnek çalışmada PEDOT:PSS/SiC nanotel kompoziti ile TE ince film hazırlanmıştır. Saf PEDOT:PSS içeren ince filmin güç faktörü $31,8 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ olarak hesaplanırken, ağırlıkça %3 SiC nanotel içeren PEDOT:PSS/SiC nanotel kompozit ince filminin güç faktörü $128,3 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Maksimum ZT değeri 0,17 olarak bulunmuştur [39].

3.3 Termoelektrik İnce Film Kaplama Yöntemleri

TE ince filmler hazırlanırken çeşitli kaplama yöntemleri ile çalışılmıştır. Yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük termal iletkenlik gerektiren TE ince filmler için fiziksel buhar biriktirme ve atomik layer kaplama gibi daha kontrollü yöntemler seçilebilmektedir. Bunun yanında farklı avantajlarından dolayı kimyasal buhar biriktirme, kimyasal banyo içerisinde kaplama ve daldırarak kaplama gibi çeşitli yöntemler de kullanılabilmektedir. Kısaca ince film TE malzemenin sahip olacağı özelliklere göre seçilecek kaplama yöntemi belirlenebilmektedir.

3.4 İnce Film Termoelektrik Malzemelerin Karakterizasyon Yöntemleri

İnce film TE malzemelerin karakterizasyon yöntemleri bulk malzemelerin karakterizasyon yöntemlerinden ayrı incelenmelidir. İnce film malzemelerin küçük boyutlarda olması daha hassas ölçüm yapılmasını gerektirmektedir. Altlık malzemesi olarak kullanılan malzeme özelliklerini ve ince film özelliklerini ayırmanın zorluğu özellikle termal iletkenlik katsayısının ölçümünü zorlaştırmaktadır. Bunu önlemek amacıyla ince filmlerin karakterizasyonu için filmi yüzeyden kaldırmak veya yalıtkan yüzeye kaplama gibi yöntemler kullanılabilmektedir. Malzemenin özellikleri yöne göre değişebilmektedir. Buna bağlı olarak ince filmlerde alınan ölçümler yatay ve dikeyde malzemenin özelliklerini belirlemek olarak ikiye ayrılabilir. Ancak dikeyde ince film kalınlığının küçük olması ölçümlerin önünde engeldir. Bu nedenle bu bölümde ince film yüzeyinden yatayda alınan ölçüm yöntemleri açıklanacaktır.

İnce film TE malzemeler için elektriksel ve termal özellikler belirlenirken dikkatli ölçümler alınmalıdır. İnce film TE malzemelerin en büyük dar boğazını karakterizasyon yöntemleri oluşturmaktadır. İnce filmlerin termal olarak geç tepki vermesi ölçüm alınmasını zorlaştıran bir etkidir. Termal iletkenliğin zor

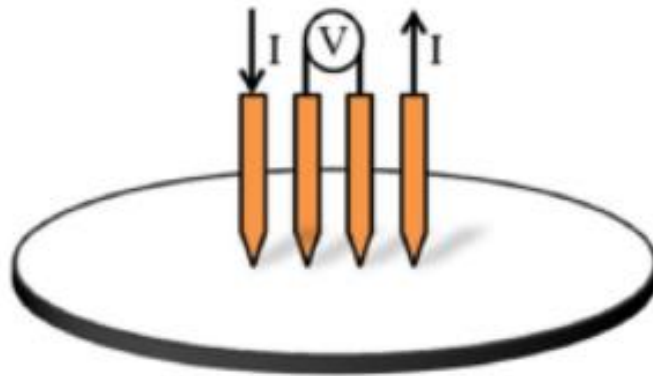
ölçülmesinin en büyük sebebi ise altlıktan gelen termal iletkenlik katsayısının yüksek olmasıdır. Genellikle tüm ince film TE malzemeleri homojen olarak ölçebilen bir yöntem geliştirilememiştir. Genellikle el yapımı düzeneklerle ölçümler alınmaktadır. Bu bölümde TE ince film malzemelerin elektriksel iletkenlik, seebeck katsayısı ve termal iletkenlik özelliklerinin nasıl belirlendiği açıklanacaktır.

3.4.1 Elektriksel iletkenlik

İnce film TE malzemelerin elektriksel iletkenlik ölçümlerinde bulk malzemelerde kullanılan iki problu ve dört problu ölçüm yöntemleri kullanılabilmektedir. Ancak bu ölçüm yöntemlerini kullanmadan önce bazı engelleri aşmak gerekmektedir. TE ince filmlerin kalınlıklarının küçük olması ölçüm alınmasını engellemektedir. İnce film TE malzemelerin üzerine yüksek iletken bir elektrot hazırlanarak bu problemin önüne geçilmektedir. Bu yöntem sayesinde hem homojen hem de daha doğru ölçümler alınabilmektedir [40].

$$\sigma = \frac{l}{wd} \frac{I}{V} \quad (3.1)$$

Elektriksel iletkenlik (σ) Denklem 3.1’de açıklanan Ohm yasası ile belirlenir. Burada l , w ve d sırasıyla uzunluk, genişlik ve kalınlıktır. I uzunluk yönünde akan akım ve V ise uzunluk yönündeki voltajdır. En basit elektriksel iletkenlik ölçüm yöntemi olan iki problu ölçüm yönteminde iki elektrot arasından sabit bir akım uygulanmaktadır. İki prob arasından voltaj okunur. Sonuç olarak ise toplamın toplam direnci belirlenir ve buna kontakt direnci, probe direnci ve problemler arasında değişken olan dirençler de dahildir. Bu nedenle ince film TE filmin elektriksel iletkenliğini tek başına belirlemek güçleşmektedir [40].



Şekil 3.1 : Dört problu ölçüm yöntemi [40].

İnce filmlerin elektriksel iletkenliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntem ise dört problu ölçüm yöntemidir. Bu yöntemde kontakt direnci elimine edilmektedir. Bu yöntemde voltajı ölçmek için üzerinden akım geçmeyen iki ayrı prob yer almaktadır. Bu sayede problemlerin direnci ve kontakt direnci okunmamaktadır. Sadece filmin direnci belirlenmektedir. Geleneksel ve van der Pauw methodu gibi dört problu ölçüm yöntemleri mevcuttur. Şekil 3.1’de geleneksel dört prob ölçüm yöntemi gösterilmektedir. Geniş alanlarda kullanıma uygun bir yöntemdir.

3.4.2 Seebeck katsayısı

Seebeck katsayısı numunenin boyut ve geometrisinden bağımsız bir değerdir. N tipi malzemelerde negatif ve p tipi malzemelerde pozitif değerler almaktadır. Seebeck katsayısı Denklem 3.2 ile hesaplanmaktadır. α Seebeck katsayısı, V voltaj ve ΔT ise sıcaklık farkıdır [40].

$$\alpha = -\frac{V}{\Delta T} \quad (3.2)$$

Pratikte Seebeck katsayısını ölçmek için numune farklı sıcaklıklardaki iki plaka arasına yerleştirilir. İki plaka da referans sıcaklığa bağlı direnç ölçen bir sensör içerir. Sıcaklık değişimine bağlı olarak direnç Denklem 3.3’ten hesaplanır. Burada $R_0=100$ ohm, $a_1=3.90802 \mu ^\circ C^{-1}$ ve $a_2= 0.5802 \mu ^\circ C^{-1}$ olarak alınır [41].

$$R = R_0(1 + a_1T - a_2T^2) \quad (3.3)$$

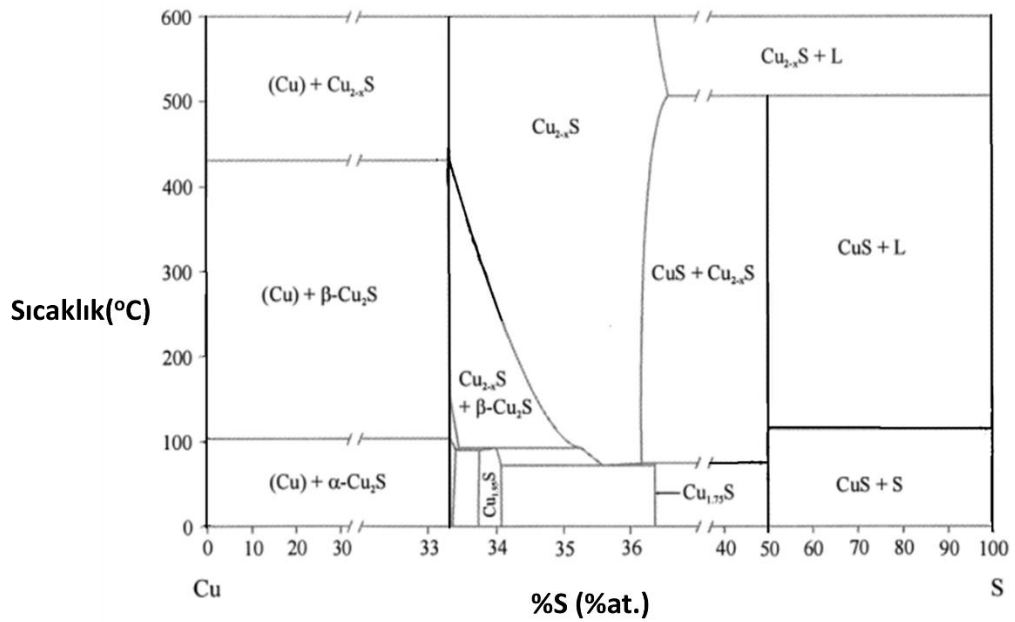
Bu ölçüm yöntemi için el yapımı düzenekler hazırlanabileceği gibi ticari olarak satılan ölçüm cihazları da mevcuttur. Bu cihazlar genellikle bulk malzemelerin ölçümlerinde kullanılsa da ince film ölçüm aparatları eklenmesi ile ince film TE malzemelerin de ölçümleri gerçekleştirilebilmektedir.

3.4.3 Termal iletkenlik

İnce film TE malzemelerin karakterizasyonunda en büyük engel termal iletkenlik ölçümündedir. Bunun nedeni filmlerin ince olması ve termal olarak geç tepki vermesidir. Bu nedenlerin sonucunda ölçümler büyük hata oranları içermektedir. Termal iletkenlik ölçümleri için 3W ve dört nokta prob yöntemleri gibi ölçüm yöntemleri mevcuttur. Ancak bu yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Güvenilirlik ve hata oranları düşürülmeye çalışılmaktadır.

4. Cu-S İNCE FİLMLER

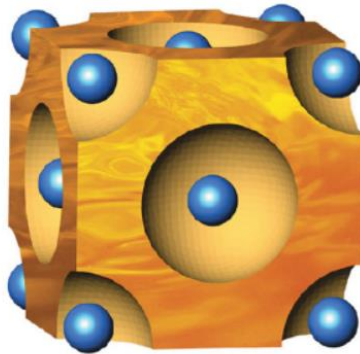
Cu-S ince filmleri incelendiğinde yarı iletken özellikleri ve bulk halde göstermiş oldukları yüksek termoelektrik özelliklerinden dolayı Cu_{2-x}S malzemelerine yoğunlaşılacaktır. İnce film özellikleri incelemeden önce bulk özelliklerini incelemek faydalıdır. Cu_{2-x}S malzemeler yarı iletken özellikleri ile dikkat çeken ve p tipi özellik gösteren malzemelerdir. Özellikle yapısının sahip olduğu komplekslik ve ideal bant açıklığı sebebiyle çokça araştırılan bir malzemedir. Cu-S faz diyagramı Şekil 4.1’de görülmektedir [42]. Bu diyagrama göre Cu ve S’in temel olarak CuS, $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$, $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ ve çeşitli Cu_{2-x}S fazları mevcuttur. TE malzemeler incelendiğinde bulk olarak Cu_{2-x}S malzemesinin yüksek sıcaklıklardaki performansı göze çarpmaktadır [13]. TE performansının yüksek olmasının nedeni ise Cu_{2-x}S malzemesine benzer olarak sahip olduğu fonon-likit elektron-kristal yaklaşımına uymasındır. Bu yapı temelinde süper iyonik iletkenlik gösteren bir yapıdır ve likit benzeri davranış gösteren bakır iyonları içermektedir. Bunun sonucu olarak da yüksek fonon saçılması ve spesifik ısı düşüşü gerçekleşmekte ve termal iletkenlik düşmektedir. ZT değeri yani malzemenin performansı da düşük ısı iletkenliğe bağlı olarak yüksek olmaktadır [43].



Şekil 4.1 : Cu-S faz diyagramı [42].

Yine Cu_2Se 'ye benzer olarak Cu_2S düşük sıcaklıklarda kompleks bir kristal yapıya sahiptir. Cu_2S stokiyometrik yapısında 97 ve 427°C sıcaklıklarda olmak üzere 2 faz dönüşümü geçirir. 97 °C altında düşük kalkosit olarak adlandırılırken γ fazındadır. 97 ve 427°C arasında yüksek kalkosit ismini alarak α fazındadır. 427°C üzerinde ise β faza geçerek yüzey merkezli kübik yapıda bulunur [13]. Şekil 4.2'de α fazda bulunan Cu_{2-x}S yapısı görülmektedir. Mavi küreler sülfür iyonlarını temsil etmektedir. Bakır iyonları ise likit benzeri davranış göstererek sülfür iyonları arasında serbestçe dolaşabilmektedir. Cu_{2-x}S malzemesinin p tipi yarı iletken olduğu bilinmektedir. Malzeme yapısı içerisinde bakır boşluklarının artması ile beraber elektriksel iletkenlik artmakta ve Seebeck katsayısı azalmaktadır.

Cu_{2-x}S malzemesinin 3 farklı kristal yapısına paralel olarak davranışları da değişiklik göstermektedir. Bu yapılar düşük kalkosit, kübik kalkosit ve yüksek kalkosit'tir. Düşük kalkosit γ fazında sıcaklık artarken elektrik iletkenliği artmaktadır. Bu davranış yarı iletkenlerin davranışına benzetilebilir. Diğer yandan α fazındaki kübik kalkositin ise metallere benzer olarak sıcaklık artışı ile elektriksel iletkenliğinde düşüş görülmektedir. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişiminde olduğu gibi Seebeck katsayısı, güç faktörü ve termal iletkenlik özellikleri de 3 farklı davranış göstermektedir. Düşük kalkosit γ fazının sıcaklık arttıkça ısı iletkenlik katsayısı düşmektedir. Bu kristalin malzemelerin tipik davranışlarıdır. Yüksek kalkosit α fazı ve kübik kalkosit β fazında ise likit benzeri davranışları olan bakır iyonları nedeniyle termal iletkenlik özellikleri sıcaklıktan bağımsız bir rejim çizmektedir [13]. TE özellikler açısından incelendiğinde ise Cu_{2-x}S malzemenin yüksek sıcaklıklarda TE özellikleri fark edilir derecede iyileşmektedir. Düşük sıcaklıklarda da diğer TE malzemelerle kıyaslandığında nispeten iyi özellikler göstermektedir.



Şekil 4.2 : α fazda bulunan kübik Cu_{2-x}S yapısı [13].

Cu_{2-x}S ince filmlere bakıldığında ise farklı kullanım alanları için araştırıldığı görülmektedir. Cu_{2-x}S ince filmler genel olarak gaz sensörü [44], fotosensör [45] gibi uygulamalar için araştırılmıştır. Uygulama alanları göz önüne alındığında hazırlanan ince filmlerin yarı iletken davranışları ve elektriksel iletkenlikleri oldukça önemlidir. TE özelliklerin araştırıldığı çalışmalara bakıldığında ise bu konuda yeterli veri olmadığı görülmektedir. Diğer yandan yarı iletken özellikleri ve elektriksel iletkenliğinin iyi olması Cu_{2-x}S ince filmlerin yüksek TE performans sergileyeceğinin bir göstergesidir. Bu bölümde Cu-S ince filmler incelenecektir. Öncelikle bugüne kadar yapılan araştırmalara göre ulaşılan TE özellikleri incelenecektir. Ardından kaplama yöntemleri ve bu tez kapsamında kullanılacak kaplama yönteminin ince film yapısına etkileri incelenecektir.

4.1 Cu-S İnce Filmlerin Termoelektrik Özellikleri

Literatür incelendiğinde Cu-S ince filmlerin TE özelliklerini araştıran sınırlı sayıda çalışma vardır. Bu çalışmalar genellikle ince filmin morfolojik ve yapısal özelliklerini incelemek ve elektriksel özelliklerini belirlemekten öteye gidememiştir. Bu bölümde Cu-S ince filmlerin termoelektrik özelliklerini en iyi açıklayan 3 örnek çalışma incelenecektir.

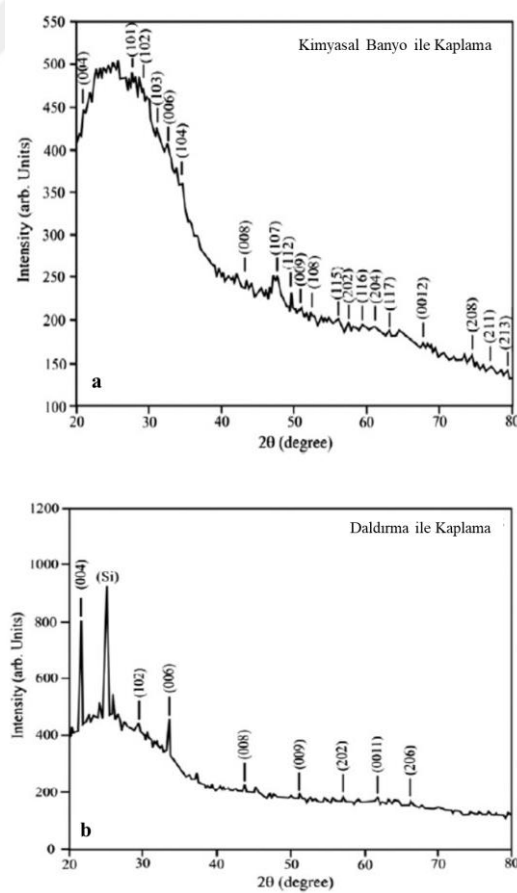
Çizelge 4.1 : A, B, C, D, E numunelerinin yüklü taşıyıcı konsantrasyonları ve özdirençleri [45].

Cu_xS Numuneleri	Yüklü Taşıyıcı Konsantrasyonları(cm^{-3})	Özdirenç ($\Omega.\text{cm}$)
A	$1,6 \times 10^{22}$	$1,0 \times 10^{-4}$
B	$3,0 \times 10^{21}$	$1,8 \times 10^{-3}$
C	$1,1 \times 10^{21}$	$4,1 \times 10^{-3}$
D	$4,5 \times 10^{20}$	$5,8 \times 10^{-3}$
E	$1,2 \times 10^{20}$	$1,4 \times 10^{-2}$

İlk örnek çalışmada transparan Cu_xS ince film malzemenin özellikleri incelenmiştir [46]. Vakum altında termal evaporasyon yöntemi ile cam üzerine Cu_xS ince filmi

kaplanmıştır. Ardından tavlama işlemi yapılmış, yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. A numunesi tavlama yapılmamış numunedir. Diğer numunelerde ise farklı tavlama süreleri çalışılmıştır. Artan süreye göre sırayla numuneler B, C, D, E olarak isimlendirilmiştir. Tavlama yapılmamış numunede kovelit (CuS) fazı görülürken, tavlama süresi arttıkça sırasıyla dijenit (Cu_9S_5), kalkosit ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) ve kuprit (Cu_2S) fazları görülmüştür. Çizelge 4.1’de 70 nm kalınlığındaki kaplamaların yüklü taşıyıcı miktarları, öz dirençleri ve optik bant açıklıkları yer almaktadır. Buna göre tavlama miktarı arttıkça yüklü taşıyıcı konsantrasyonu ve öz direnç değerleri artmaktadır [46].

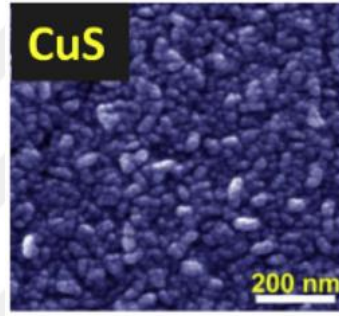
Bir diğer çalışmada ise kimyasal banyo ve daldırarak kaplama yöntemleri ile cam üzerine kaplanan CuS nanokristalin ince filmin özellikleri araştırılmıştır [47]. Kaplama sonrasında kristal yapı özellikleri, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. XRD analiz sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 4.3’de yer almaktadır. Bu sonuçlara göre iki yöntem ile kaplanan numuneler yalnızca kovelit fazı içermektedir.



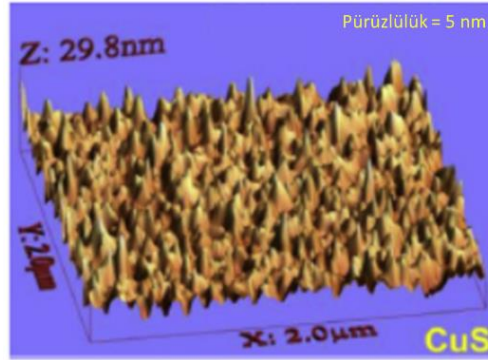
Şekil 4.3 : a) Kimyasal banyo yöntemi ile kaplanan ve b) Daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanan ince filmlerin XRD spektrumları [47].

Kimyasal banyo ve daldırarak kaplama yöntemleri sonucunda hazırlanan filmlerin kristal boyutları sırasıyla 11 nm ve 13 nm olarak hesaplanmıştır. Çalışmanın sonucunda, banyo yöntemi ile kaplanan numunenin yüklü taşıyıcı konsantrasyonu $5,76 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olarak ölçülmüştür. Daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanan numunenin ise $2.23 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olduğu belirlenmiştir [47].

Son örnekte transparan CuS-ZnS nanokompozit ince filmlerin özellikleri incelenmiştir [48]. CuS, ZnS ve farklı oranlarda karıştırılmış CuS-ZnS nanokompozit ince filmleri kimyasal banyo yöntemi ile hazırlanmıştır. Cam ve PET üzerine kaplama yapılmıştır. Numuneler içeriklerindeki ZnS miktarına göre ZnS, S10, S35, S60, S80 ve CuS olarak isimlendirilmiştir. Karakterizasyonu gerçekleştirilen saf CuS ince filmin hegzagonal kovelit fazdan oluştuğu bulunmuştur.



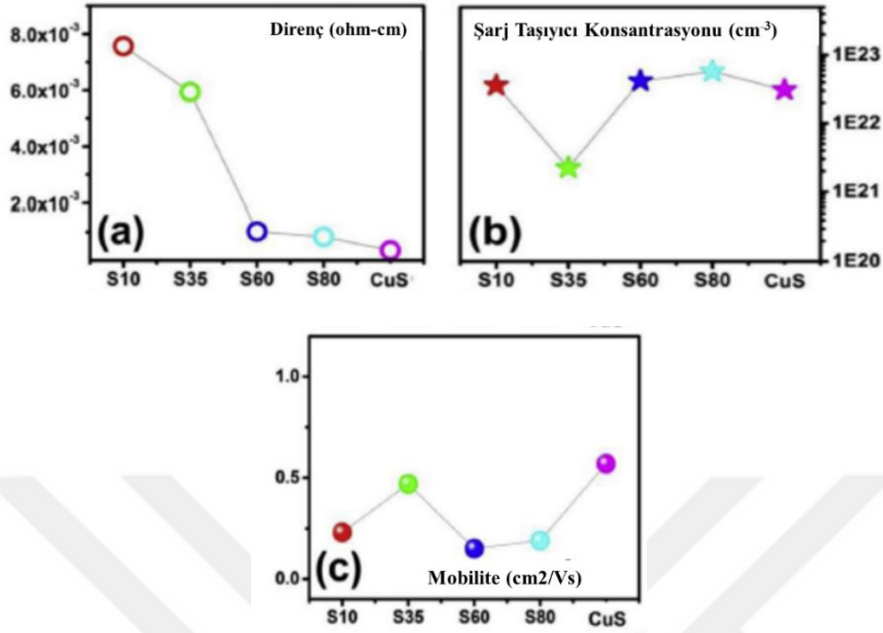
Şekil 4.4 : CuS ince filmin SEM görüntüsü [48].



Şekil 4.5 : CuS ince filmin AFM görüntüsü [48].

CuS ince filmin SEM görüntüsü Şekil 4.4'te görülmektedir. Yine Şekil 4.5'te CuS ince filmin AFM (Atomik Kuvvet Mikroskopi) görüntüsü yer almaktadır. Pürüzlülük değeri 5 nm olarak belirlenmiştir. ZnS ve nanokompozit malzemeler ile karşılaştırıldığında CuS ince filmi en pürüzsüz yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Şekil 4.6'da hazırlanan ince filmlerin elektriksel özellikleri görülmektedir. Bu özellikler incelendiğinde CuS ince filminin en düşük elektriksel direnç ve en yüksek mobiliteye

sahip olduğu görülmektedir. Bunun yanında yüklü taşıyıcı konsantrasyonu da diğer numuneler kadar yüksek çıkmıştır [48].



Şekil 4.6 : CuS ince filmin elektriksel özellikleri; a) elektriksel direnç, b) yüklü taşıyıcı miktarı, c) mobilite [48].

4.2 Cu-S İnce Film Kaplama Yöntemleri

Cu-S ince filmler fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, spreylendirme, atomik layer kaplama, fotokimyasal kaplama vb. yöntemleri ile hazırlanabilmektedir. Bu yöntemler arasında uygulama kolaylığı ve maliyet özellikleri nedeniyle en çok dikkat çeken yöntem kimyasal banyo yöntemi ile kaplama yöntemidir.

4.2.1 Kimyasal banyo yöntemi ile kaplama

Cu-S malzemesinin ince film olarak hazırlanabilmesi için en uygun yöntemlerden biri kimyasal banyo yöntemi ile kaplama yapmaktır. Uygulama olarak kolay ve maliyeti düşük bir yöntemdir. Bu yöntemde kompleks cihazlara ihtiyaç duyulmaması en önemli tercih sebebidir. Bu nedenle $Cu_{2-x}S$ ince film oluşturmak için kimyasal banyo yöntemi ile kaplama umut vaadeden ve yaygınlaşacağı ön görülen bir yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen filmler amorf ve kristalin karışık yapılar olarak elde edilmektedir. İstenilen yapıya ulaşmak için sonrasında ısıtma işlemleri uygulanabilmektedir.

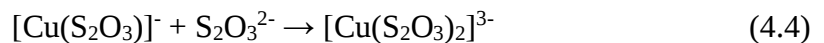
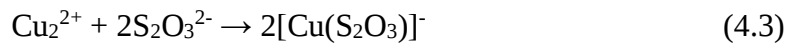
Cu-S ince film oluşturmak için kullanılacak banyoda çözücü içerisinde bakır ve sülfür kaynağı olması yeterlidir. Bakır ve sülfür iyonları uygun koşullar oluşturulduğunda

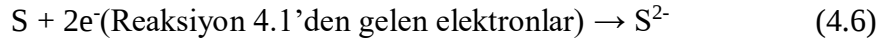
film olarak yüzeye kaplanmaktadır. Uygun koşulların oluşturulabilmesi adına kimyasal banyo içerisine altlık yerleştirilmekte ve reaksiyonların gerçekleşebilmesi için dışarıdan sıcaklık uygulanmaktadır. Elde edilecek yapıyı geliştirmek adına kompleks yapıcı çeşitli kimyasallar da banyoya eklenebilmektedir. Bu yöntemin mekanizmasını daha iyi anlamak ve parametrelerin ince film üzerindeki etkisini ortaya koyabilmek adına birkaç örnek incelenecektir.

4.2.1.1 Kaplama parametrelerinin Cu-S ince film özelliklerine etkisi

Kaplama banyosunda bulunan bakır ve tiyosülfat oranı

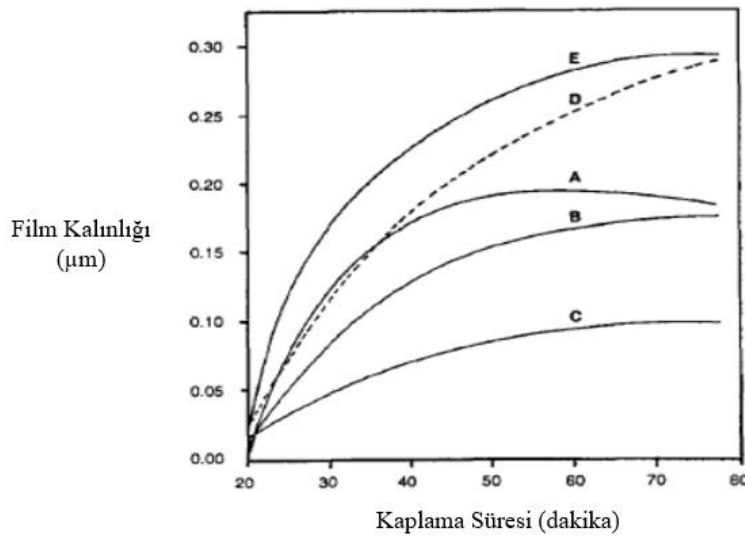
Cu_xS malzemesinin kimyasal banyo yöntemi ile kaplanması üzerine yapılan bir çalışmada bakır ve tiyosülfat oranının kaplama üzerindeki etkileri incelenmiştir [49]. Bakır sülfid ince filminin oluşma mekanizmasını anlamak için eklenen kimyasalların reaksiyonlarını incelemek gerekir. Öncelikle tiyosülfat iyonlarının temel 3 özelliği vardır. İlki tiyosülfatın redükleme özelliğidir. Eşitlik 4.1 ve 4.2’de yer alan yarı hücre reaksiyonlarını gerçekleştirir. Bu reaksiyonlar sonucunda Cu^{2+} iyonu Cu^+ iyonuna redüklenir. Bu sayede Cu_2S final ürününe ulaşılabilir. İkincisi kompleks yapıcı özellikte olmasıdır. Tiyosülfat bakır iyonları ile Eşitlik 4.3 ve 4.4’te görülen reaksiyonları gerçekleştirerek kompleks oluşturur. Bu reaksiyonlar çok önemlidir çünkü Cu^+ iyonları suda çözünmez. Su da çözünebilmeleri için bu reaksiyonların gerçekleşmesi ve kompleks oluşturması gerekmektedir. Kompleksler suda çözünerek Cu^+ iyonlarının Cu_2S oluşturmaları için gerekli ortamı hazırlar. Son olarak ise tiyosülfat asidik ortamda hidrolitik dekompoze olarak sülfid iyonları açığa çıkarır. Dekompoze olurken gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 4.5 ve 4.6’da görülmektedir. Ardından Eşitlik 4.7’de görüldüğü gibi bakır iyonları sülfid ile birleşerek çözünmeyen Cu_2S oluşturmaktadır [49]. Tüm bu reaksiyonlar tek başına tiyosülfat iyonlarının davranışını açıklayamaz. Bu reaksiyonların yanında sulu ortamda başka reaksiyonların olduğu da bilinmektedir. Bunu ince film içerisinde Cu_2S dışında CuS yapısının da oluşmasından açıklayabiliriz. Bu nedenledir ki tiyosülfat içeren bu sistemin tam olarak mekanizması bilinmemektedir.





Gerçekleşen reaksiyonları inceledikten sonra parametrelerin etkisine bakabilmek için çalışmada yapılan deneysel çalışma anlaşılmalıdır. Bu çalışmada pH 5 olan asidik ortamda çalışılmıştır. Çözücü olarak su, başlatıcı olarak 0.5 M bakır sülfat ve 0.5 M sodyum tiyosülfat kullanılmıştır. Bu iki başlatıcıdan 10 ml alınarak karıştırılmış ve toplam 100 ml olacak şekilde saf su eklenmiştir. Bu numune $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oranına uygun olarak 1:1 olarak isimlendirilmiştir. Diğer numuneler de 1:2, 1:3, 1:4 ve 1:5 oranlarında olacak şekilde hazırlanmıştır. Asetik asitle pH istenilen seviyeye getirilmiştir. Numuneler banyo içerisine yerleştirildikten sonra 50°C'de tutulmuştur [49]. Deney sonucunda kaplama kalınlıkları, yapı özellikleri ve kompozisyon incelenmiştir.

Değişik sürelerde bekletilen numunelerin kaplama kalınlıkları belirlenmiştir. Şekil 4.7'de yer alan grafikte kaplama süresi ve kalınlık ilişkisi görülmektedir. 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarının eğrisi incelendiğinde sodyum tiyosülfat miktarı arttığında kaplama kalınlığının azaldığı görülmektedir. Diğer taraftan 1:4 ve 1:5 eğrisi incelendiğinde diğer üç numuneye göre kaplama kalınlığının hızla arttığı ve daha yüksek kalınlık değerlerine ulaştıkları görülmektedir. 1:10 oranına kadar kaplama kalınlığının 1:4'te yer alan kaplama kalınlığından daha yüksek değerlere çıkamadığı görülmüştür. Yani 1:4 davranışına benzer davranışları tekrarladıkları belirlenmiştir [49].



Şekil 4.7 : Cu_xS film kalınlığı ve kaplama süresi değişimi, (A) 1:1, (B) 1:2, (C) 1:3, (D) 1:4, (E) 1:5 [49].

Yapı özellikleri için X-Ray difraksiyon yöntemi (XRD) sonuçları incelendiğinde ince filmlerinin büyük kısmının amorf olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında, 1:10 gibi bakır tiyosülfat oranı yüksek olan numunelerde polikristalin CuS fazları görülmüştür [49].

Rutherford geri sıçratma (RBS) yöntemi ile filmin kimyasal bileşimi incelenmiştir. Çizelge 4.2’te yer alan tabloda Cu ve tiyosülfat oranlarına göre oluşan ince filmlerin kompozisyonları yer almaktadır. Buna göre tiyosülfat açısından zengin banyolarda CuS oluşmaktadır. 1:1 oranında bakır ve tiyosülfat içeren banyoda $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ kompozisyonu yer alır. Bunun sebebi, reaksiyonlarda kullanılan tiyosülfat miktarıdır. Tiyosülfatın bir kısmı bakır (II) iyonlarını bakır (I) iyonlarına redüklerken kullanılmakta (Eşitlik 4.1 ve 4.2) ve diğer kısmı ise bakır (I) iyonlarıyla kompleks yapmak üzere (Eşitlik 4.3 ve 4.4) kullanılmaktadır. Bunun sonucunda da banyoda hala redüklenmemiş bakır (II) iyonları bulunmaktadır. Bu iyonların redüklenmemesi ve yapıya girmemesi sonucunda ise $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ kompozisyonu oluşmaktadır. 1:2 oranındaki banyoda Cu_2S oluşmaktadır. 1:2,5 banyosunda ise farklı olarak $\text{Cu}_{1.4}\text{S}$ oluşmaktadır [49].

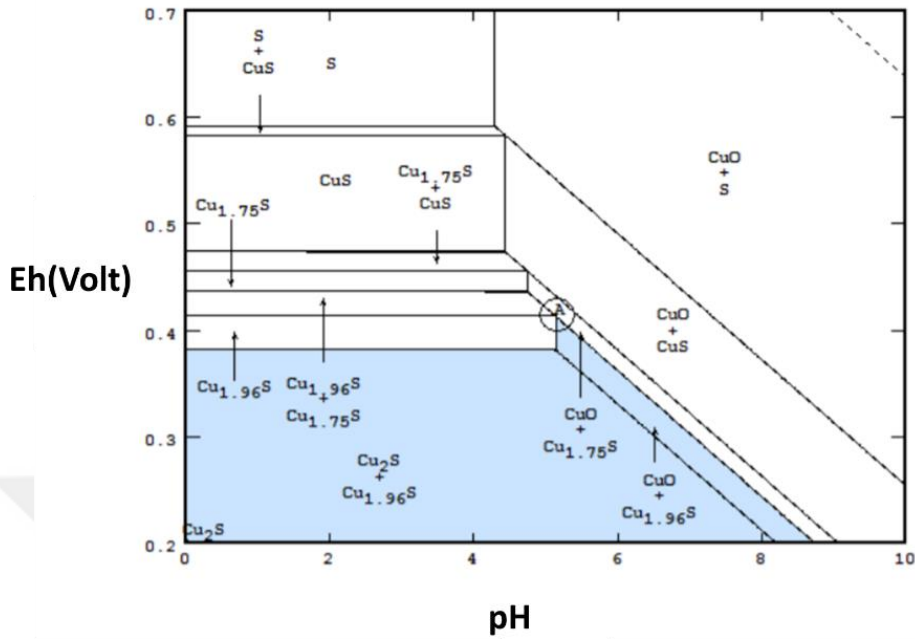
Çizelge 4.2 : Farklı banyolarda oluşan ince filmlerin kompozisyonları [49].

Banyo	Cu:Tiyosülfat (molar oran)	Kompozisyon
A	1:1	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$
B	1:2	Cu_2S
C	1:2,5	$\text{Cu}_{1.4}\text{S}$
D	1:3	CuS
E	1:4	CuS
F	1:5	CuS

Kaplama banyosunun pH değeri

Kimyasal banyo ile kaplama yönteminde banyo karışımının kimyasal özellikleri oldukça önemlidir. Kimyasal banyo yöntemi ile CuS kaplama uygulamasına örnek olarak literatürde yer alan bir çalışmada bakır kaynağı olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve sülfür kaynağı olarak $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kullanılmıştır [50]. Ayrıca kompleks yapıcı olarak çözücüsü su olan banyoya EDTA eklenmiştir. Kimyasal banyoya H_2SO_4 eklenerek pH değeri 2,2-2,3 seviyelerine getirilir. Sodyum tiyosülfatın asidik ortamda hidrolitik olarak dekompoze olduğu bilinmektedir [49]. pH=2,3 değeri de kaplama reaksiyonunun gerçekleşmesi için uygun bir değerdir. Bunun yanında sulu ortamda Cu ve S iyonlarından elde edilebilecek fazlar Cu-S Pourbaix diyagramından incelenebilir.

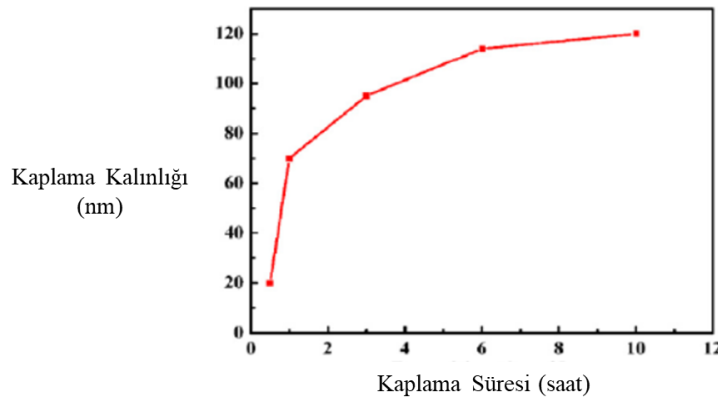
Şekil 4.8’de Cu-S Pourbaix diyagramı görülmektedir. Buna göre Cu ve S içeren fazların pH 4 ve altında yer alan asidik bölgede olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.8 : Cu-S Pourbaix diyagramı [51].

Kaplama süresi

Kaplama süresi ve kalınlık ilişkisini anlamak için bir önceki bölümünde açıklanan çalışma incelendiğinde, çalışmada hazırlanan CuS ince filminin zamana bağlı kaplama kalınlıkları araştırılmıştır [50]. Kaplama öncesi altlık yüzeyinde fonksiyonel gruplar oluşturulan bu çalışmada, mikro yapıda CuS elde edilmiştir. Şekil 4.9’de zamana bağlı olarak kaplama kalınlığı görülmektedir. Sonuç olarak kaplama kalınlığının ilk 4 saat içerisinde hızla arttığı, sonrasında ise daha yavaş bir ivme ile artmaya devam ettiği görülmektedir.



Şekil 4.9 : CuS kaplama süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değişimi [50].

Kompleks yapıcı kimyasal reaksiyonları

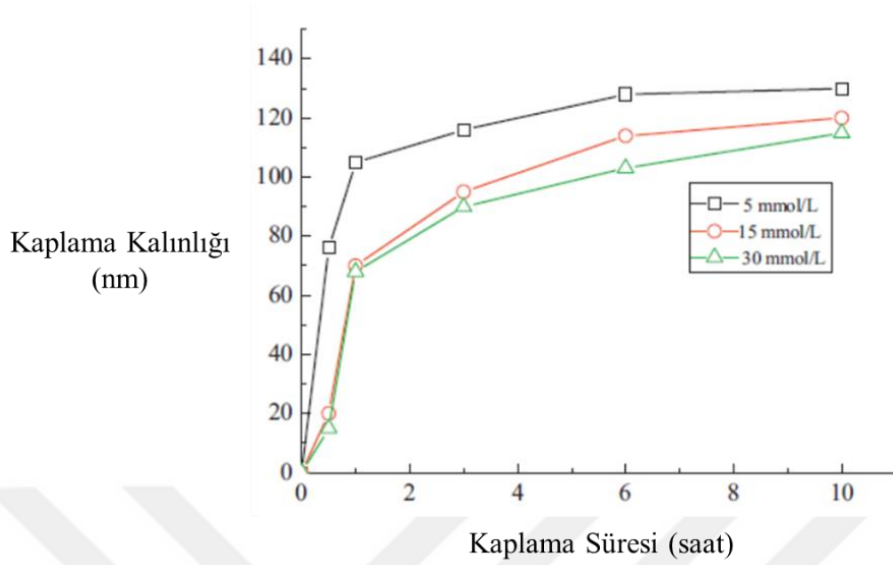
Kompleks yapıcı kimyasalların Cu-S ince filminin özellikleri üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir. Literatürde bu ilişkiyi göstermek adına çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan birinde kompleks yapıcı olarak farklı miktarlarda EDTA, bakır kaynağı olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve sülfür kaynağı olarak $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kullanılmıştır [52]. Banyo çözeltisi çözücü olarak saf su, 10 mmol/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 10 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ içermektedir. Diğer yandan kaplama üzerindeki etkisinin iyi anlaşılması için EDTA, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ile 0,5, 1,5 ve 3 molar oranlarında eklenmiştir. Yine pH değerini 2,3 değerine getirmek adına banyoya H_2SO_4 eklenmiştir. Kaplama banyosuna altlık yerleştirildikten sonra 70°C sabit sıcaklıktaki su banyosu içerisine konulmuştur. Kaplama sonrası yüzey saf su ile ve ultrasonik olarak temizlenmiştir. Çalışma sonrasında kristal büyümesi ve yapı özellikleri incelenmiştir [52].

EDTA kimyasalının davranışlarını incelemeyi önce kaplamanın oluşma mekanizmasını iyi anlamak gerekir. Temel mekanizma Cu^{2+} ve S^{2-} iyonlarının yavaşça salınması ve kaplamanın yavaşça oluşturulmasıdır. Sülfür iyonları banyodaki $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tarafından 4.1, 4.5 ve 4.6 eşitliklerinde yer alan reaksiyonların sonucunda üretilmektedir [52]. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzu ise su içerisinde çözünerek $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ iyonlarını oluşturur. Bu iyonlar banyoya ligant eklenmesi ile birlikte kompleks oluşturmaktadır.

Molar oranı 0,5 olarak eklenen düşük konsantrasyonda EDTA içeren banyoda 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7 reaksiyonları gerçekleşir ve Cu_2S kompozisyonu oluşmaktadır. Diğer taraftan 1,5-3 gibi yüksek molar oranlarda EDTA içeren banyoda Cu(II) önce EDTA ile kompleks yapmaktadır. EDTA kompleksleri sıcaklığın etkisi ile beraber Cu(II) iyonlarını yavaşça bırakmaktadır. Ardından bu bakır iyonları sülfid iyonları ile birleşerek CuS ince filmini oluşturmaktadır. Bu mekanizmadan anlaşılabileceği gibi banyoya farklı miktarlarda kompleks yapıcı ilavesi ile oluşacak kristal yapı ve kompozisyon kontrol edilebilmektedir [52].

DeneySEL çalışmaların sonucunda oluşan Cu-S filmlerinin büyüme hızı incelendiğinde EDTA: Cu^{2+} oranına bağlı olarak farklı sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4.10'da yer alan kaplama süresi ve kalınlık grafiği incelendiğinde ilk 4 saatte kaplama kalınlığının genel olarak arttığı sonrasında ise daha az oranda arttığı görülmektedir. Buna ek olarak banyoya eklenen EDTA miktarı azaldığında kaplama kalınlığı daha çok artmaktadır. Bu da kompleks yapıcının etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Kompleks yapıcının

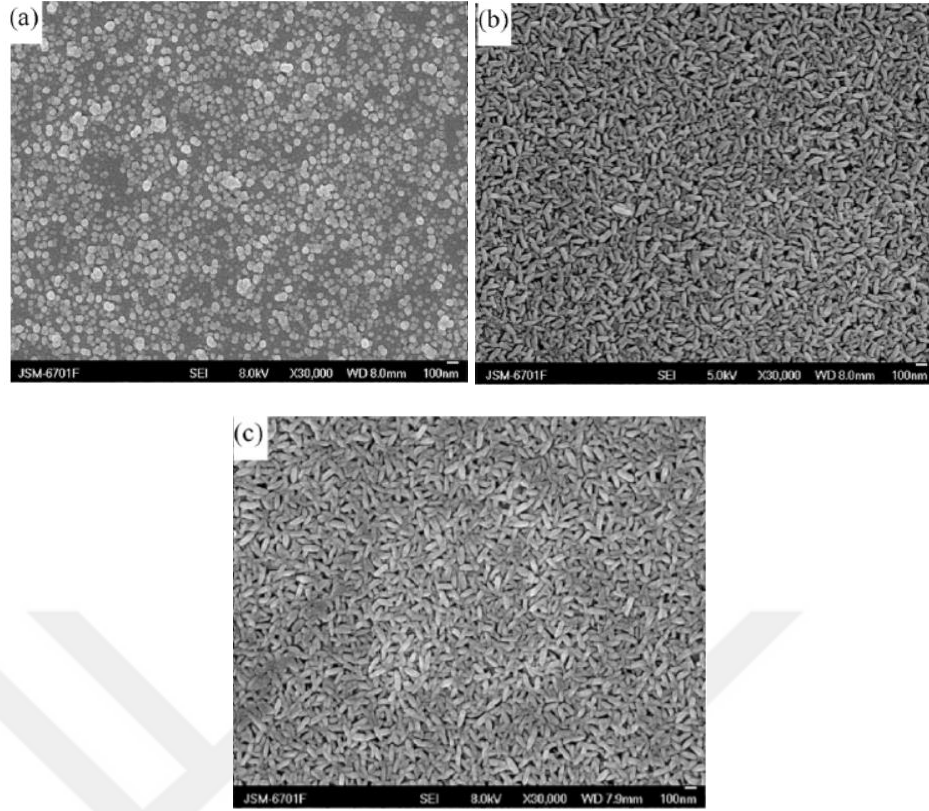
oluşan kompleksten Cu(II) iyonlarını yavaşça bırakması reaksiyonu yavaşlatıcı etki yapmaktadır.



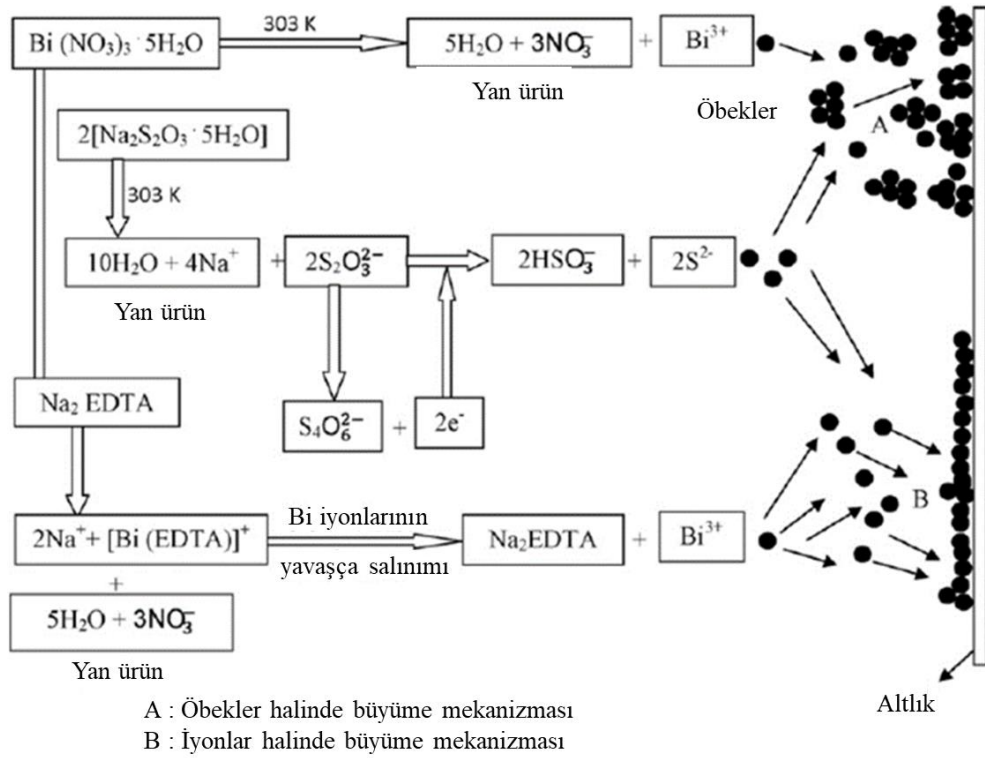
Şekil 4.10 : Kaplama süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değişimi [52].

Şekil 4.11’de yer alan Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopu (FESEM) görüntülerinde kompleks yapıcı miktyarının oluşan film üzerindeki etkisi görölmektedir. Buna göre kompleks yapıcı miktyarı değıştikçe nanokristallerin şekil ve boyutları değışmektedir. 0,5 oranda EDTA içeren banyodan çıkan ince film küresel yapıda oluşurken, daha yüksek oranda EDTA içeren banyolarda oluşan ince filmler altlığa dik olarak yatay şekillerde büyümüştür [52]. Bunun sebebi ise kimyasal banyo yönteminde çekirdeklenme ve büyüme mekanizması olmasıdır. Çekirdeklenme ve büyüme adımlarında gerçekleşen olaylar morfolojiyi doğrudan etkilemektedir. Yüksek miktarda EDTA eklenmesi ile Cu(II) daha yavaş bırakılmakta ve çekirdeklenme adımında daha homojen ve stabil çekirdekler oluşmaktadır. Bu homojen ve stabil yapının yüzey enerjisinin düşük olması yüzeye dik ve yatayda büyüyen nanopartiküller oluşmasına neden olmaktadır. Diğer yandan düşük EDTA içeren ya da EDTA içermeyen yapılarda Cu iyonları hızla çekirdeklenmeyi başlatmakta ve hızlı ilerleyen reaksiyonlar yüzey enerjisi yüksek bölgeleri hızla kaplayarak küresel yapılar oluşturmaktadır. Bunun yanında altlıklar üzerinde polikristalin ince filmler büyümüştür. Ayrıca EDTA miktarına bağlı olarak kristalin yapı oranı değışmektedir.

XRD sonuçlarına göre banyodaki EDTA miktarı arttırıldığında oluşan filmin kristalin yapı oranı da artmaktadır. Ancak yapı Cu₂S’ten CuS’e dönüşmektedir.



Şekil 4.11 : CuS ince filmlerin FESEM görüntüleri EDTA:Cu²⁺ oranları: (a) 0,5:1, (b) 1,5:1, (c) 3:1 [52].



Şekil 4.12 : EDTA eklenmemiş ve eklenmiş banyolarda meydana gelen reaksiyonlar ve ince film büyüme mekanizmaları [53].

Kompleks yapıcı eklenerek hazırlanan banyodaki ince film büyüme mekanizmasını görsel olarak incelemek daha faydalı olacaktır. Bu amaçla kimyasal banyo yöntemi ile Bi_2S_3 ince film hazırlanması incelenecektir [53]. Bi ve S içeren başlatıcılar sırasıyla $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kullanılmaktadır. Kompleks yapıcı olarak ise EDTA kullanılmaktadır. Şekil 4.12’de yer alan görselde kimyasal banyo içerisinde meydana gelen reaksiyonlar ve mekanizma, EDTA eklenmiş ve eklenmemiş durumlar için açıklanmıştır. Yüksek miktarlarda başlatıcı kullanmak çok hızlı iyon oluşumu ve çökelme oluşmasına neden olmaktadır. Bu da ince filmin öbekler halinde büyümesine sebebiyet vermektedir. Kompleks yapıcı olarak EDTA eklendiğinde ise üretilen Bi^{3+} iyonlarının öncelikle EDTA ile kompleks yapmaktadır. Ardından komplekslerin Bi^{3+} iyonlarını yavaşça salması sayesinde iyonlar yavaşça yüzeye yerleşerek büyümektedir. Bu sayede daha homojen ve daha kararlı bir ince film yapısı oluşmaktadır.

5. DENEYSEL TASARIM ve ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında silikon altlık üzerine kimyasal banyo yöntemi ile Cu-S ince film oluşturulması ve karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır. Altlık olarak esnek özelliği sebebi ile natürel renkli silikon elastomer kullanılmıştır. Altlık boyutları 1,5 cm x 2,4 cm x 0,6 mm'dir. Ardından kimyasal banyo yöntemi için gerekli parametreler belirlenmiştir. Parametreleri belirlemek adına deney tasarımı yapılmış ve öncül testler bu tasarıma göre gerçekleştirilmiştir. Ardından belirlenen parametreler ile 3 farklı banyo hazırlanmış ve farklı sürelerde kaplama gerçekleştirilmiştir.

5.1 Cu-S İnce Filminin Kimyasal Banyo Yöntemi ile Kaplama İşlemi

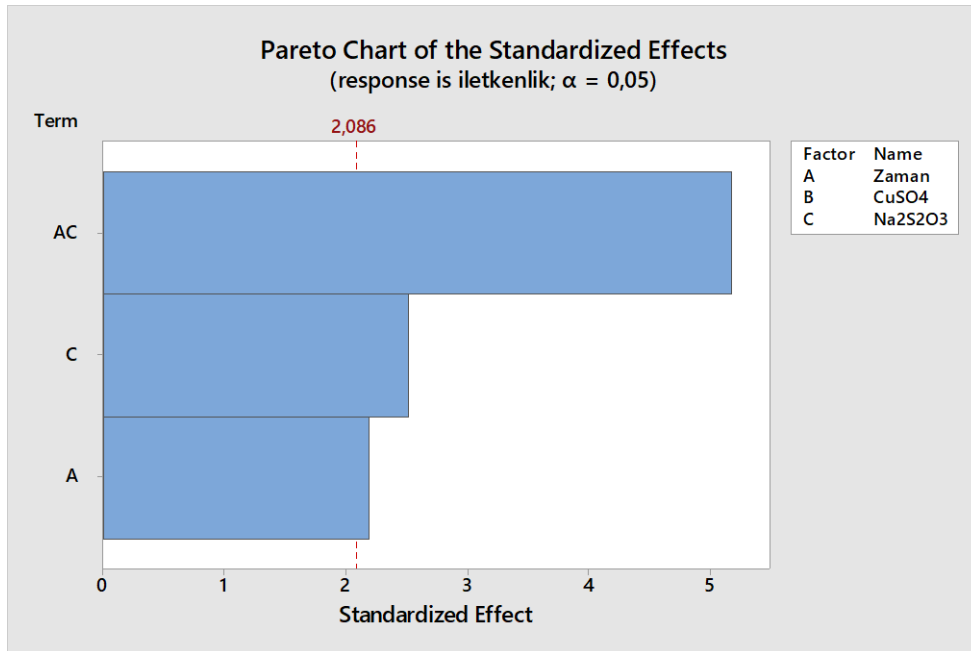
İnce filmlerin oluşturulması için kimyasal banyo yöntemi kullanılmıştır. Kimyasal kaplama banyosu hazırlarken çözücü olarak saf su, başlatıcı olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. 3 farklı kaplama banyosu hazırlanmıştır. Banyolara %95-97'lik H_2SO_4 eklenerek pH değerleri 2,2-2,3 aralığına getirilmiştir. Hazırlanan numuneler kapalı kaptaki banyo içerisine yerleştirilmiştir. Ardından kap 70°C'deki su banyosuna konulmuş ve farklı sürelerde kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.1.1 Kaplama parametrelerinin belirlenmesi

Kaplama işleminin parametrelerini belirlemeden önce deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. İdeal faz olan Cu_{2-x}S 'in oluşumu için gerekli sıcaklık ve pH sabit kabul edilmiştir. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ miktarları ve zaman değişkeni olarak belirlenmiştir. Çalışma Minitab programında deney tasarımı modülü ile gerçekleştirilmiştir. Faktöriyel modda ve 3'er deneme yapılacak şekilde deney planı oluşturulmuştur. Zaman olarak minimum ve maksimum değerler sırasıyla 4 ve 12 saat seçilmiştir. Molarite olarak ise 0,1 ve 0,4 molar alt ve üst sınır olarak belirlenmiştir. Değerler programa girilerek deney planı elde edilmiştir. Plana göre öncül deneyler gerçekleştirilmiştir. Ardından numunelerin elektriksel direnç değerleri 2 nokta iletkenlik ölçüm yöntemi ile belirlenmiştir. Bu öncül testlerin elektriksel direnç

sonuçları üzerinden analiz gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Minitab programı üzerinden faktöriyel modda analiz edilmiştir.

Deney tasarımı çıktıları zaman ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ikili etkileşiminin sonuçlar üzerinde etkisi olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçlar Şekil 5.1’de görülmektedir. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kompleks yapıcı etkisinden dolayı ince film oluşumunu etkilemektedir. Buna ek olarak literatürde yer alan bilgiler ışığında 1:1 oranlarında $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ fazının oluştuğu gözlemlenmiştir [49]. Bu sonuçlar göz önüne alınarak hazırlanacak kaplama banyolarında değişken molaritelerde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ve bu molariteye eşit miktarlarda CuSO_4 kullanılmıştır. Yine elektriksel iletkenlik değerlerini etkilediği bilinen zaman parametresini değerlendirmek adına 4 farklı sürede kaplama yapılmıştır.



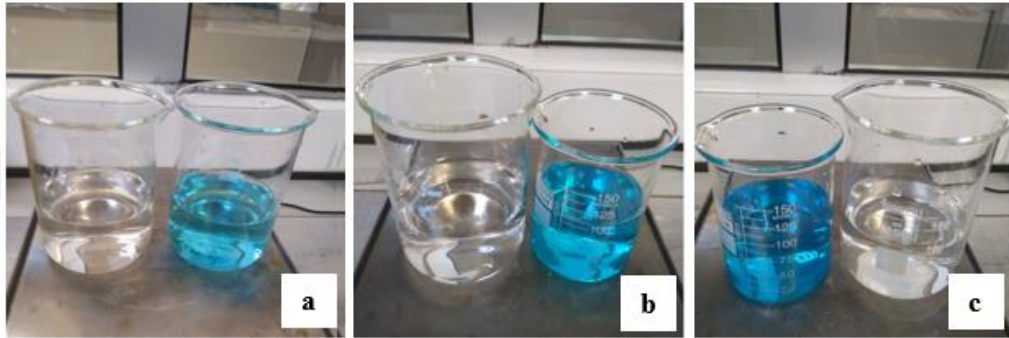
Şekil 5.1 : Minitab analizi sonucu parametrelerin sonuçlar üzerindeki etkisi.

5.1.2 Banyo çözeltisinin hazırlanması

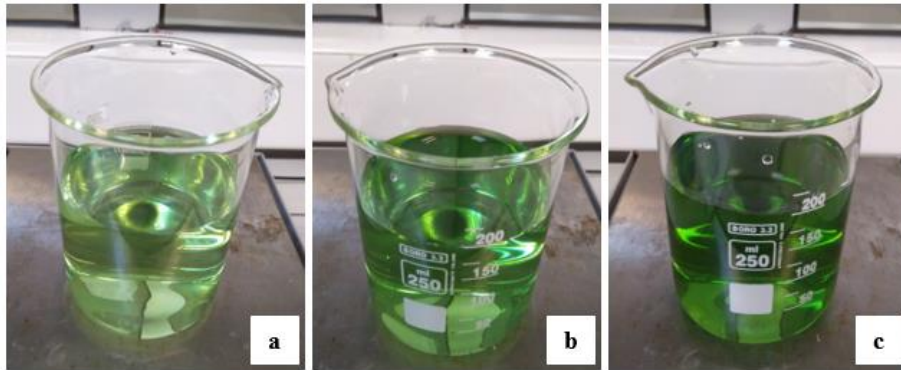
Çizelge 5.1’de yer alan molarite miktarlarında ayrı ayrı hazırlanan CuSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sulu çözeltileri birleştirilerek kaplama banyoları oluşturulmuştur. Şekil 5.2’de CuSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sulu çözeltileri görülmektedir. CuSO_4 sulu çözeltilerinin eklenen $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ miktarı attıkça renginin koyulaştığı açıkça görülmektedir. Bu mavi renk çözelti içerisinde yer alan bakırdan kaynaklanmaktadır. Son olarak banyolara %95-97’lik H_2SO_4 eklenerek pH değerleri 2,2-2,3 aralığına getirilmiştir. pH ölçümleri HANNA marka pH metre ile yapılmıştır. Şekil 5.3’te ise final kimyasal banyolar yer almaktadır.

Çizelge 5.1 : Kaplama banyosunda kullanılan başlatıcı miktarları.

Kaplama Banyosu	Bakır Kaynağı	Sülfür Kaynağı	Çözücü
B1	0.1M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100'er ml Saf Su (Toplam 200 ml)
B2	0.2M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
B3	0.4M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.4M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	



Şekil 5.2 : CuSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sulu çözeltileri a) 0,1M CuSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sulu çözeltisi, b) 0,2M CuSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sulu çözeltisi, c) 0,4M CuSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sulu çözeltisi.

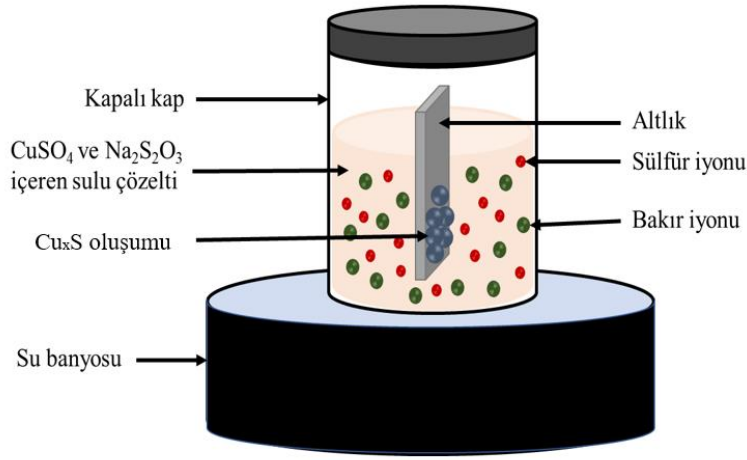


Şekil 5.3 : Final kaplama banyoları a) B1 banyosu, b) B2 banyosu, c) B3 banyosu.

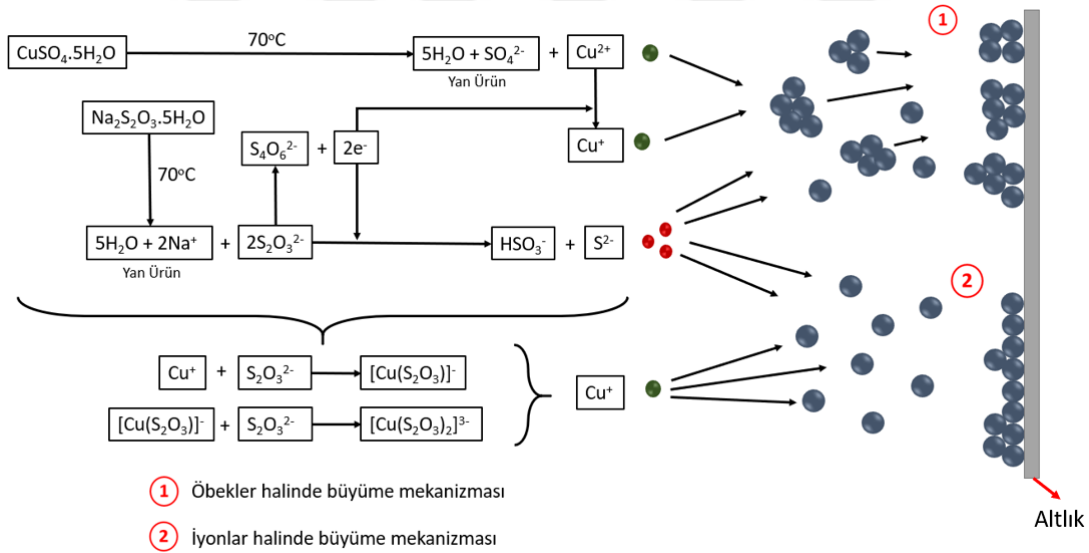
5.1.3 Kaplama işlemi

Kaplama banyoları hazırlandıktan sonra kapaklı kaplar içerisine paylaştırılmıştır. Bu kaplar içerisine altlık olarak kullanılan silikonlar yerleştirilmiştir. Altlıkların dikey olarak yerleştirilmesine özen gösterilmiştir. Ardından kaplar 70°C'deki su banyosuna yerleştirilmiştir. Kaplar sıcak su banyosu içerisinde 4, 6, 8, 10 saat olmak üzere farklı sürelerde bekletilmiştir. Çizelge 5.2'de kaplama süreleri, banyolar ve kaplanan

numuneler açıklanmaktadır. Kaplama mekanizması ve kullanılan düzenek genel hatları ile Şekil 5.4’de görülmektedir.



Şekil 5.4 : Kimyasal banyo yöntemi ile kaplama düzeniği.



Şekil 5.5 : Kimyasal banyo yöntemi ile Cu-S kaplama mekanizması.

5.2 Cu-S İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Kimyasal banyo yöntemi ile kaplanan numunelerin karakterizasyonu için öncelikle oluşan filmin bileşimi ve yapısı incelenmiştir. Bu amaçla enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizi ile ince filmin kompozisyonu yani içeriğinde yer alan elementler belirlenmiştir. Analiz ince filmlerin yüzeylerinden haritalama yöntemi ile yapılmıştır. 50000x büyütmede, 20kV güçte sekonder mod kullanılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Kaplama içerisinde yer alan elementlerin oluşturduğu bağlar Raman analizi ile belirlenmiştir. Analiz Renishaw marka inVia Raman mikroskobu ile

gerçekleştirilmiştir. 532 nm dalgaboyuna sahip laser kaynağı ile 0-1000 cm^{-1} aralığında 0,45 W laser gücünde çalışılmıştır.

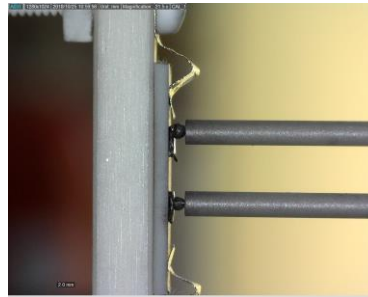
Çizelge 5.2 : Kaplama banyoları ve kaplama süreleri.

Numune Adı	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
Kaplama Süresi (Saat)	4	4	4	6	6	6	8	8	8	10	10	10
Kaplama Banyosu	B1	B2	B3	B1	B2	B3	B1	B2	B3	B1	B2	B3

Cu-S ince filmlerin içeriğinde oluşan fazlar XRD yöntemi ile belirlenmiştir. Hazırlanan ince filmlerin içeriklerinde yer alan fazların daha net görülebilmesi adına ısıtma işlemi yapılarak kristallerin büyümesi sağlanmıştır. Bu ısıtma işlemi 200°C’de 1 saat uygulanmıştır. Isıtma işlemi öncesinde ve sonrasında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz $2\theta=0-60$ aralığında gerçekleştirilmiştir. İnce film aparatı kullanılarak 1° girişim açısı kullanılmıştır. Kimyasal banyo yöntemi ile hazırlanan Cu-S ince filmlerin morfolojik özelliklerini belirlemek adına yüzeyden SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Yine numunelerin kesitinden SEM analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen görüntülerden ince filmlerin kalınlıkları belirlenmiştir.



Şekil 5.6 : ZEM-3 Seebeck Ölçüm Cihazı.



Şekil 5.7 : ZEM-3 Seebeck Ölçüm Cihazı içerisine yerleştirilen numune görüntüsü.

İnce filmlerde termal iletkenlik ölçümünde çeşitli dar boğazların olduğu daha önceki bölümlerde açıklanmıştır. Bunun sonucu olarak bu çalışmada hazırlanan Cu-S ince filmlerin termoelektrik özellikleri güç faktörü üzerinden tartışılacaktır. Şekil 5.5’de görülen ZEM-3 Seebeck Ölçüm Cihazı ile seebeck katsayısı ve iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Bu cihazın çalışma prensibi dört problu ölçüm yöntemine dayanmaktadır. İnce film aparatına 4mmx10mm boyutlarında numuneler yerleştirilmiştir. Numune ve ölçüm problemleri arasında grafit eklenmiştir. Elektrot olarak platin kullanılmıştır. Numunenin cihaz içerisine yerleştirildikten sonraki görüntüleri Şekil 5.6’de görülmektedir. Ölçümler -0.1 MPa vakum altında alınmaktadır. Helyum içeren inert atmosferde oda sıcaklığında ölçüm alınmıştır. Ölçülen iletkenlik ve seebeck katsayısı değerleri ile Denklem 5.1’de yer alan denkleme göre güç faktörleri hesaplanmıştır.

$$\text{Güç Faktörü} = \alpha^2 \sigma \quad (5.1)$$

Cu-S ince filmlerin esnek özelliklerini belirlemek adına numunelere bükme işlemi yapılmıştır. Bu işlemler Zwick çekme cihazı ile 50 çevrimde gerçekleştirilmiştir. 5 mm yarıçap verecek şekilde art arda manuel olarak bükme işlemi yapılmıştır. Şekil 5.7’de bükme işlemi görülmektedir.

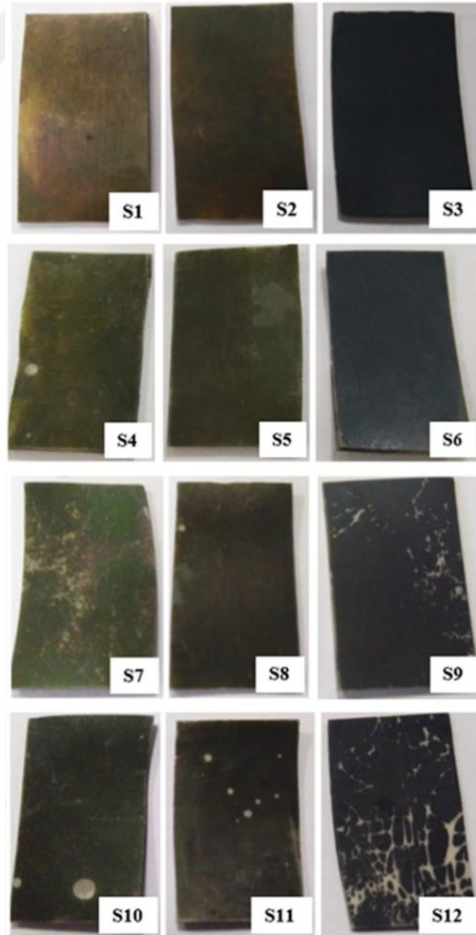


Şekil 5.8 : Numunelere uygulanan bükme işlemi.

Bükme işlemi gerçekleştirildikten sonra özelliklerin değişimini görmek adına öncelikle yüzeyde çatlaklar ya da dökülmelerin oluşumu incelenmiştir. Optik mikroskop ile işlemlerden önce ve sonra yüzey görüntüleri alınmıştır. Ardından elektriksel ve termoelektrik özelliklerin değişimi incelenmiştir. ZEM-3 Seebeck Ölçüm Cihazı ile Seebeck katsayısı ve iletkenlik değerleri belirlenmiş ve bu değerlerle güç faktörü hesaplanmıştır.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Kimyasal banyo yöntemi ile Cu-S ince filmler oluşturulmuştur. Numuneler Şekil 6.1’de görülmektedir. Numune yüzeyleri incelendiğinde kaplama süresi arttıkça kaplamanın yüzeyden kalktığı görülmektedir. Kaplamanın yüzeyden atması, B3 banyosunda kaplanan S3, S6, S9 ve S12 numunelerinde açıkça görülmektedir. Bunun sebebi kaplama mekanizması olan öbekler halinde kaplama üzerinden açıklanabilmektedir. Konsantrasyonu yüksek kaplama banyosunda kaplanan numuneler büyük öbekler oluşturmuş ve kaba adacıklar oluşturmuştur. Bu adacıklar belirli bir büyüklüğe ulaştıktan sonra yüzeyden kısmi olarak kopmuş veya bölgesel olarak tamamen ayrılmıştır. S7, S9 ve S12 numunelerinde bölgesel olarak tamamen yüzeyden ayrılan kısımlar olduğu görülmektedir.



Şekil 6.1 : Cu-S ince film ile kaplanan numuneler.

Cu-S ince filmlerin içeriğinde yer alan elementler EDS analizi ile belirlenmiştir. Sonuçlar ise Çizelge 6.1’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde silisyum, karbon ve oksijen oranlarının yüksek olduğu görülmektedir. Bu oranlar altlık olarak kullanılan silikonun içeriğinde yer alan elementlerden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan kaplama içerisinde yer almasını beklediğimiz bakır ve sülfür elementlerinin de varlığı belirlenmiştir. Tüm numunelerde oransal olarak sülfür atomları bakır atomlarından fazladır.

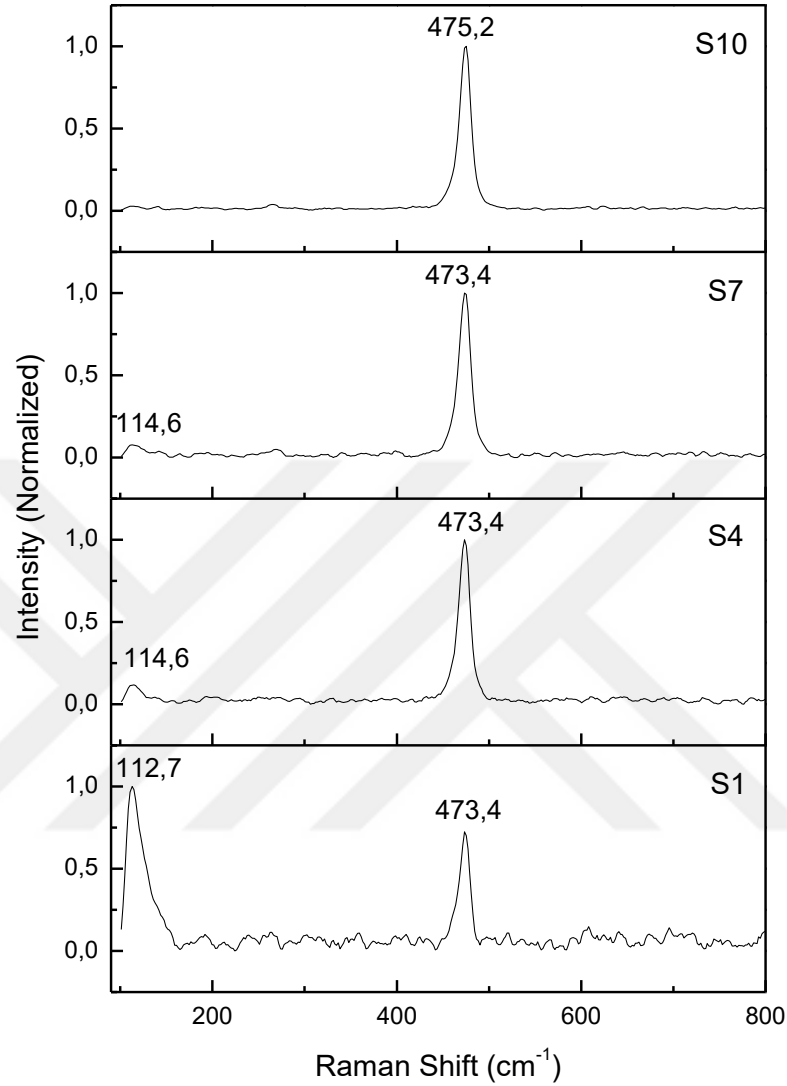
Çizelge 6.1 : Cu-S ince filmlerin EDS analiz sonuçları.

Element	S1 Bileşim	S2 Bileşim	S3 Bileşim	S4 Bileşim	S5 Bileşim	S6 Bileşim	Birim
Si	23.58	23.64	8.38	22.51	20.93	9.68	% at.
C	43.25	45.76	56.66	43.83	46.93	59.37	% at.
O	26.37	21.97	18.32	27.80	24.32	16.07	% at.
S	6.30	7.93	14.87	5.61	7.31	13.35	% at.
Cu	0.50	0.71	1.76	0.26	0.51	1.53	% at.
	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	

Element	S7 Bileşim	S8 Bileşim	S9 Bileşim	S10 Bileşim	S11 Bileşim	S12 Bileşim	Birim
Si	22.70	19.73	13.30	23.38	22.97	12.32	% at.
C	46.17	48.75	55.37	42.81	45.66	55.33	% at.
O	22.93	22.12	17.75	27.68	23.69	17.10	% at.
S	7.70	8.69	12.20	5.85	7.33	13.81	% at.
Cu	0.50	0.70	1.38	0.28	0.36	1.44	% at.
	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	

Kaplama içerisinde yer alan elementlerin oluşturduğu bağlar Raman analizi ile belirlenmiştir. Analiz sonucunda alınan ölçümler Şekil 6.2-6.4’de görülmektedir. Literatür incelendiğinde 474 cm^{-1} piki S-S bağlarının uzayıp kısılma davranışını ifade eder. 66 , 115 ve 266 cm^{-1} noktalarında pik veren düşük frekanslı bölge ise CuS fazının varlığını ifade eder. 322 cm^{-1} noktasındaki pik ise Cu_{2-x}S ($0,6 \leq x \leq 1$) fazı ile ilişkilidir [54]. Bu bilgiler göz önüne alınarak hazırlanan ince filmlerin Raman spektleri değerlendirilmiştir. Buna göre tüm numunelerde S-S bağları mevcuttur. Diğer yandan S1, S2, S4, S5, S7, S8 ve S11 numunelerinde CuS fazının mevcudiyeti de belirlenmiştir. Şekil 6.1 incelendiğinde $0,1\text{M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $0,1\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ içeren B1 banyosunda hazırlanan numuneler 4, 6 ve 8 saat kaplanırlarsa CuS fazı içermektedir. Daha uzun süre kaplama yapıldığında CuS pikinin kaybolduğu görülmektedir. B2 banyosunda kaplanan tüm numunelerde CuS fazı belirlenmiştir. Ek

olarak Şekil 6.4 incelendiğinde içeriğinde 0,4M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0,4M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olan B3 banyosunda hazırlanan numunelerde CuS fazının oluşmadığı belirlenmiştir.

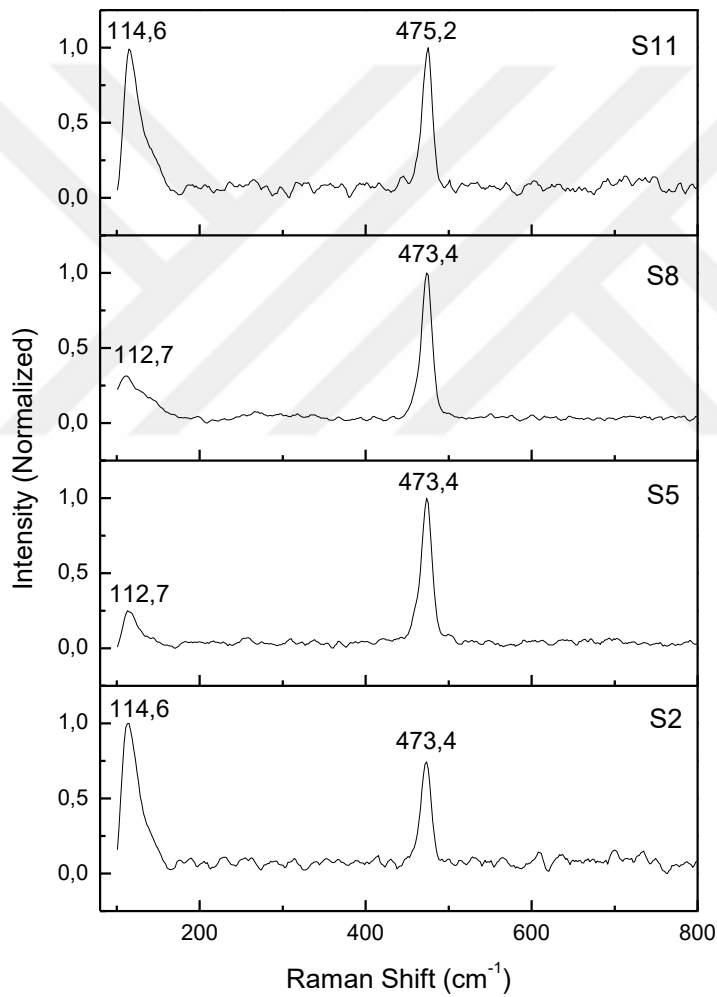


Şekil 6.2 : B1 banyosunda kaplanan Cu-S ince filmlerin Raman spektleri.

Cu-S ince filmlerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrasında XRD sonuçları incelendiğinde S1, S2, S4 ve S7 numunelerinde yalnızca hegzagonal SiO_2 fazı belirlenmiştir. Diğer numunelerde de hegzagonal SiO_2 fazı görülmektedir. Bu fazdan gelen piklerin yoğunluğu yüksek olduğu için diğer fazları belirlemek zorlaşmaktadır. Isıl işlem öncesinde yalnızca S9, S10, S11 ve S12 numunelerindeki fazlar belirlenebilmiştir. Bunun sebebinin zamanla oluşan kristallerin büyümesi olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle uzun sürede kaplanan S9, S10, S11 ve S12 numunelerinde oluşan fazlar belirlenebilmiştir. Bu numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 6.5'te verilmiştir. Buna göre bu numunelerde hegzagonal SiO_2 fazının yanında kovalit fazı olan hegzagonal

CuS fazı belirlenmiştir. Pik şiddetleri düşük olduğu için diğer fazlar hakkında yorum yapılamamaktadır. Isıl işlem öncesi diğer numunelerinin kristalin malzeme oranının düşük olması fazların görünürlüğünü azaltmaktadır.

S9, S10, S11 ve S12 numunelerinin ısıtıl işlem sonrasında yüzeyinden kaplamalar döküldüğü için XRD analizleri gerçekleştirilememiştir. 200°C derecede gerçekleştirilen ısıtıl işlem sonrasında S3, S5, S6 ve S8 numunelerinde yer alan fazlar belirlenmiştir. S3, S5, S6 ve S8 numunelerinin XRD sonuçları Şekil 6.6'da verilmektedir. Buna göre bu numunelerde hegzagonal SiO₂ fazının yanında CuS ve Cu_{1,8}S fazları belirlenmiştir.

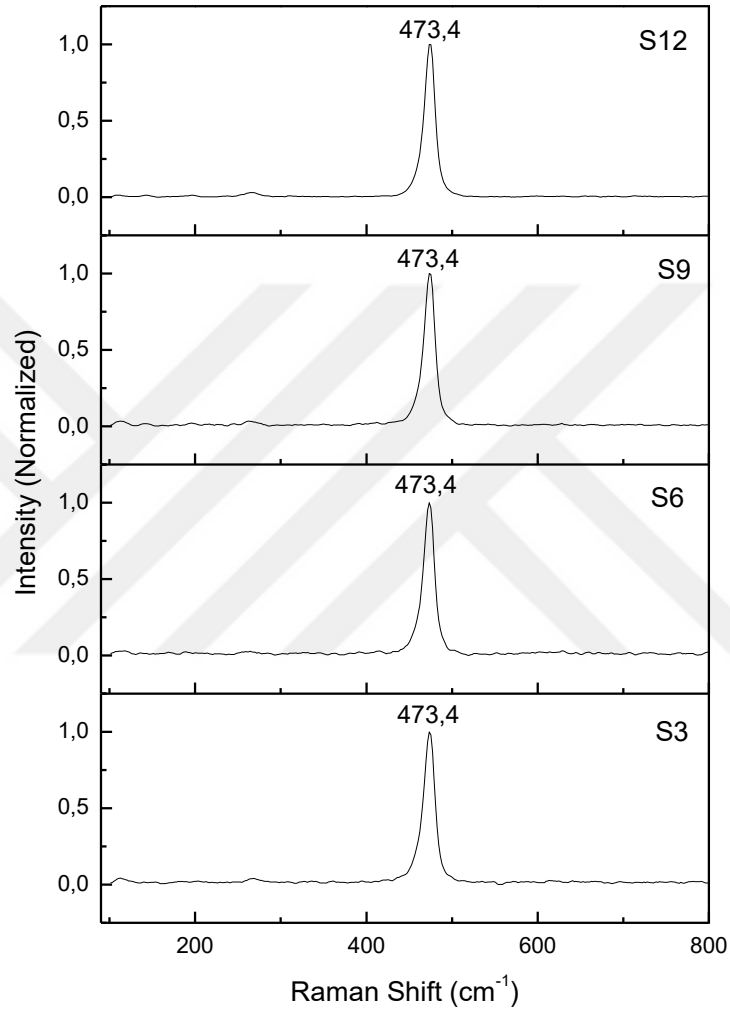


Şekil 6.3 : B2 banyosunda kaplanan Cu-S ince filmlerin Raman spektleri.

Isıl işlem öncesi ve sonrasındaki numunelerin Raman ve XRD sonuçları beraber incelendiğinde S1, S2, S4 ve S7 numunelerinin içeriğinde yer alan fazlar XRD analizi ile belirlenememiştir. Bu numuneler kaplama kalınlığı düşük olan numunelerdendir.

Kaplama kalınlığının düşük olması fazların görünürlüğünü azaltmaktadır. Ancak Raman analizi sonucunda CuS fazının varlığı belirlenmiştir.

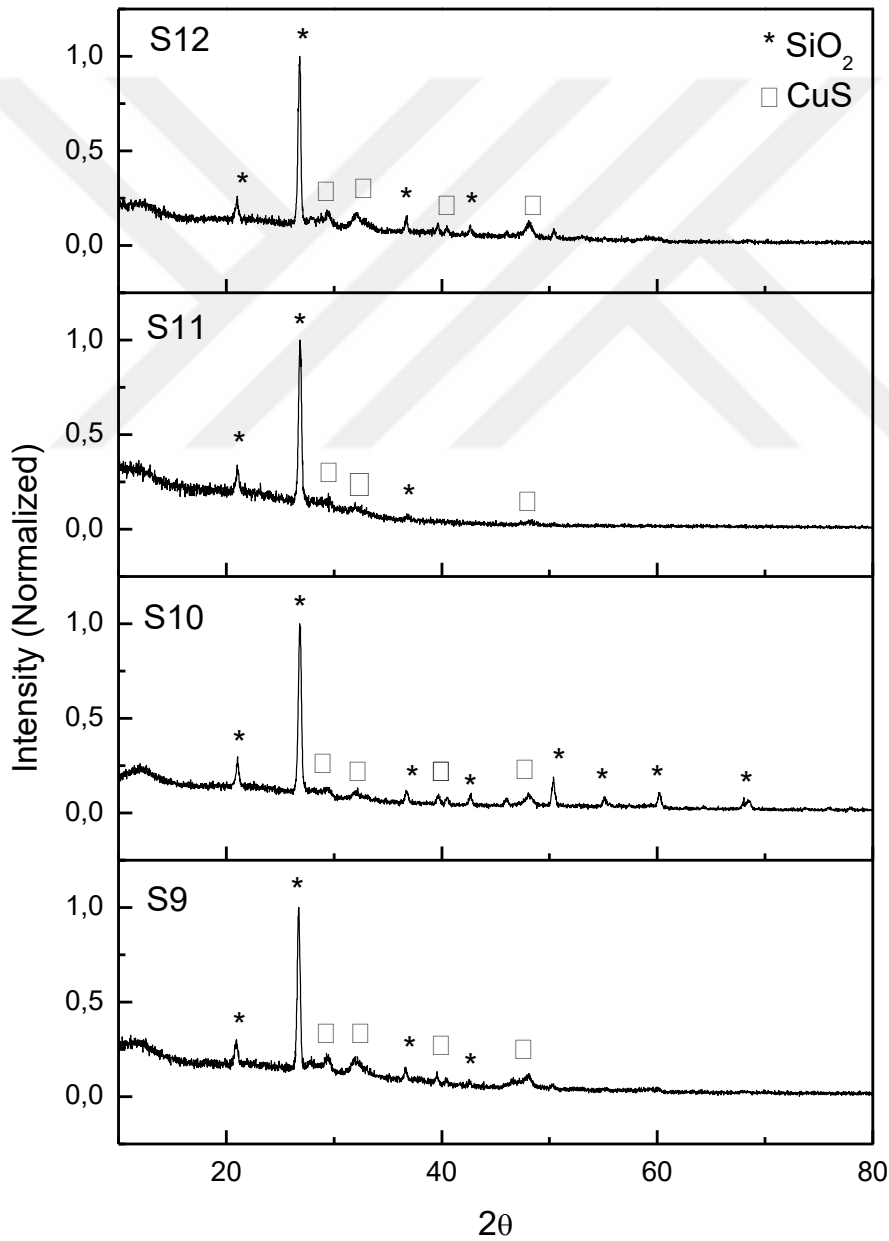
Isıl işlem öncesinde S9, S10, S11 ve S12 numunelerinin içeriğinde CuS fazının varlığı belirlenmiştir. Isıl işlem sonrasında ise S3, S5, S6 ve S8 numunelerinde CuS ve Cu_{1.8}S fazlarının oluştuğu belirlenmiştir.



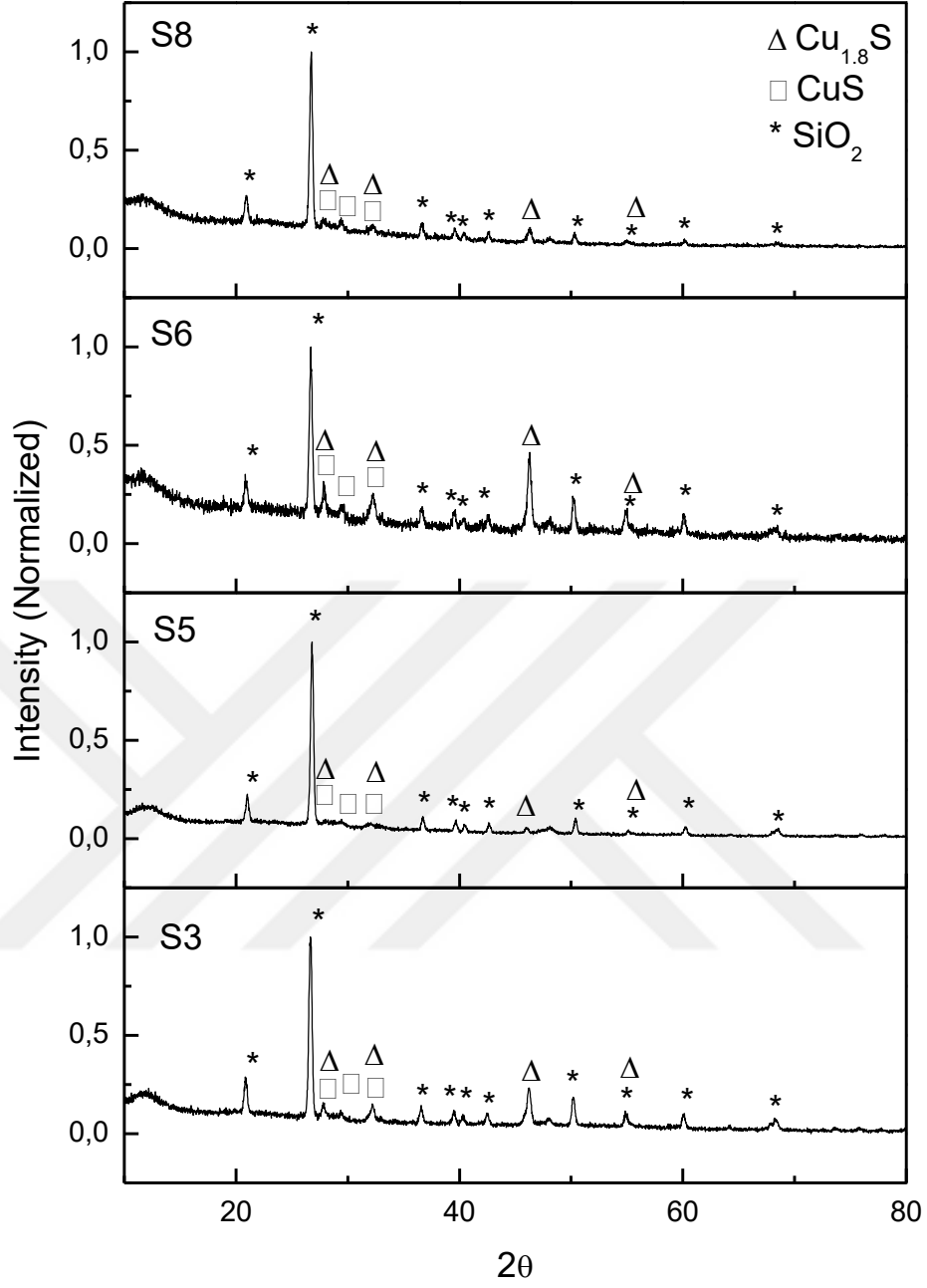
Şekil 6.4 : B3 banyosunda kaplanan Cu-S ince filmlerin Raman spektleri.

Kimyasal banyo yöntemi ile hazırlanan S3, S6, S9, S10, S11, S12 Cu-S ince filmlerin SEM görüntüleri 20KX büyütmede Şekil 6.7 ve 6.8’de görülmektedir. (Diğer numunelerin sonuçları için Ek A’ya bakınız.) Bu sonuçlar incelendiğinde kimyasal banyo içerisinde yer alan başlatıcı miktarlarının morfoloji üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Bu etkiyi reaksiyon hızı ile ilişkilendirmek mümkündür. Fazla başlatıcı içeren banyoda reaksiyon hızlı gerçekleştiği ve büyüme öbeklerle olduğu için büyük adacıklar ve homojen olmayan bir morfoloji oluşmuştur. Bu oluşum Şekil 6.7

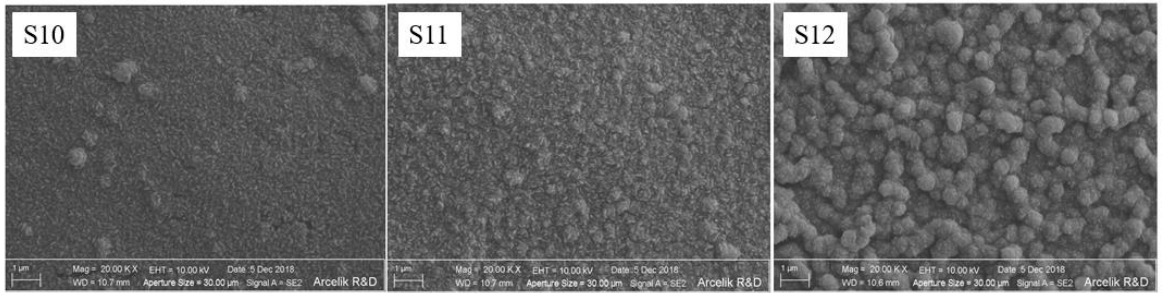
incelendiğinde net olarak görülmektedir. Az başlatıcı içeren banyodan çıkan S10 numunesinin daha ince adacıklar oluşturduğu görülmektedir. Diğer yandan kaplama süresinin de kaplama morfolojisi üzerine etkisi açıklanabilmektedir. Bu etki Şekil 6.8 incelendiğinde S3, S6, S9 ve S12 numunelerinde net olarak görülmektedir. Kaplama süresi uzadıkça banyodaki iyon konsantrasyonu düşmektedir. Buna bağlı olarak reaksiyon yavaşlamakta ve Cu-S öbekleri kaplama yüzeyine daha homojen tutunmaktadır. Bu nedenle tüm numunelerin zamana bağlı değişimi incelendiğinde süre arttıkça yüzey pürüzlülüğünün azaldığı görülmektedir. Buna ek olarak, kaplama zamanı arttığında iğne benzeri yapıların da daha belirginleştiği görülmektedir.



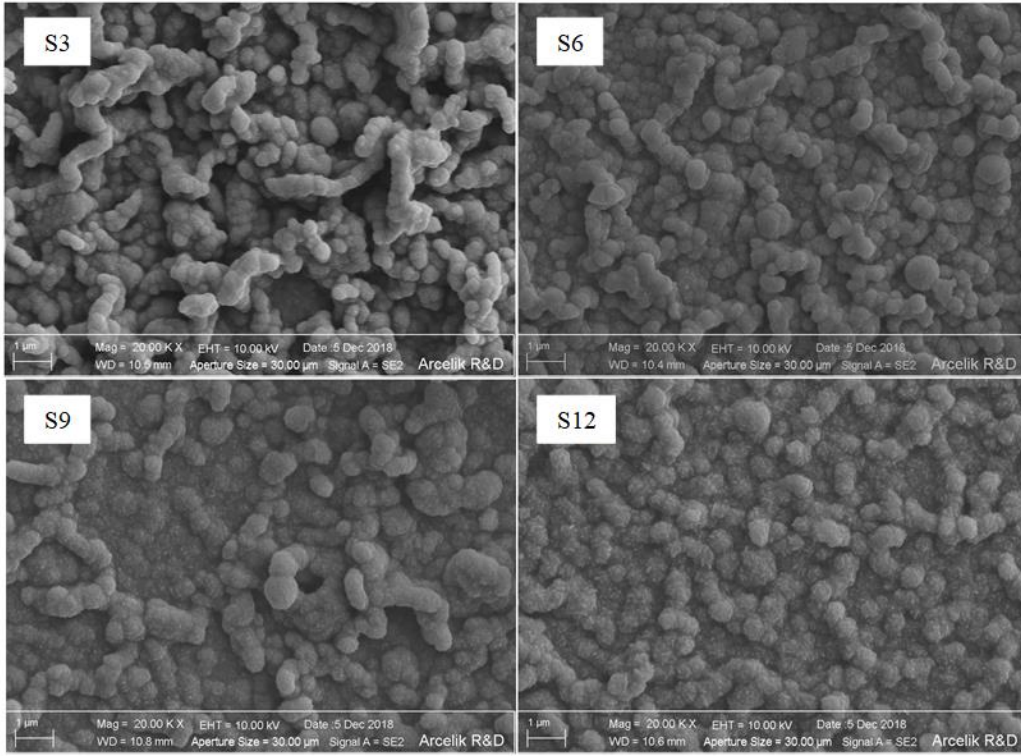
Şekil 6.5 : S9, S10, S11 ve S12 Cu-S ince filmlerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 6.6 : S3, S5, S6 ve S8 Cu-S ince filmlerin XRD analiz sonuçları.



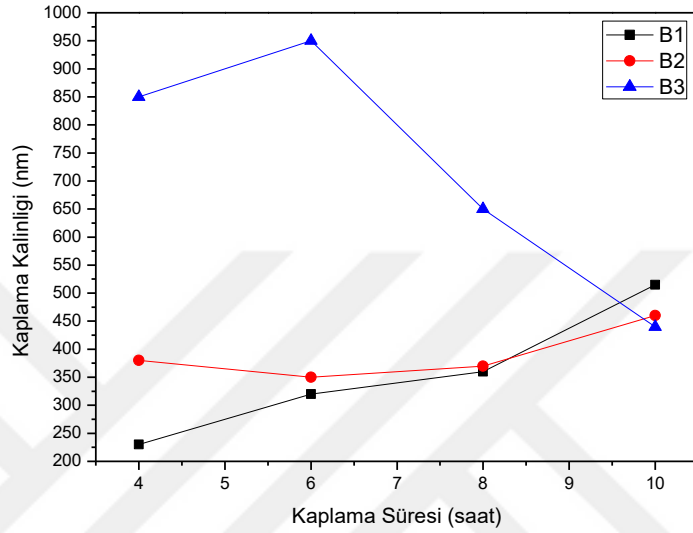
Şekil 6.7 : B1, B2 ve B3 banyosunda kaplanan numunelerin sırasıyla S10, S11 ve S12 ince filmlerinin yüzey görüntüleri.



Şekil 6.8 : B3 banyosunda kaplanan S3, S6, S9 ve S12 ince filmlerinin yüzey görüntüleri.

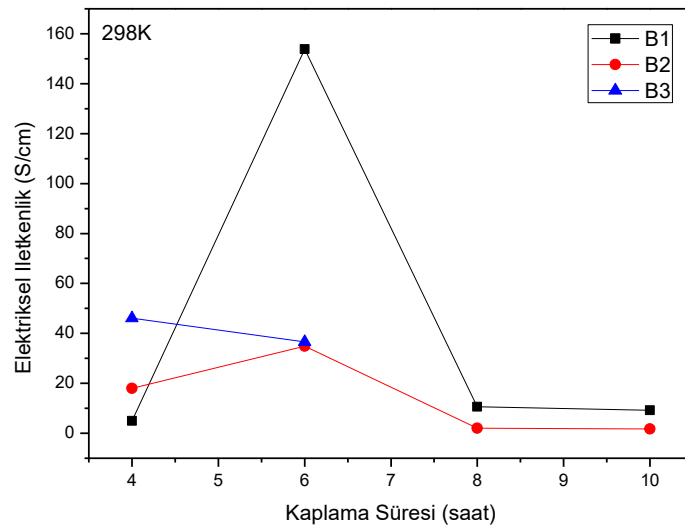
Kimyasal banyo yöntemi ile hazırlanan Cu-S ince filmlerin kalınlıkları SEM analizi yapılarak belirlenmiştir. Kaplama süresi ve zamana bağlı kalınlık değişimi Şekil 6.9’de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, kaplamaların kalınlıklarının zamana göre farklı davrandığı görülmektedir. 4 saat kaplanan numunelerin kalınlıklarının kimyasal banyo içerisindeki başlatıcı miktarları ile orantılıdır. Başlatıcı miktarı arttıkça kaplama kalınlığı artmaktadır. Başlatıcı miktarı arttıkça iyon haldeki Cu^{2+} ve S^{2-} ’in bir araya gelme ihtimali artmakta ve reaksiyon vermesi kolaylaşmaktadır. B1 banyosu sonucunda hazırlanan S1, S4, S7 ve S10 numunelerinin zamanla kalınlık değişimi incelendiğinde kaplama süresi arttıkça kalınlığın da arttığı görülmektedir. S7 numunesinde oluşan büyük adacıklar kaplama kalınlığında dalgalanma yaratmış ve görsel olarak homojen olmayan bir sonuç vermiştir. B2 banyosu sonucunda hazırlanan S2, S5, S8 ve S11 numunelerinin kalınlık davranışı incelendiğinde ise düzenli artış görülmemektedir. Bu davranışın sebebini anlamak için S5 numunesinin yüzeyi incelenmelidir. Yüzeyin S4 numunesine göre daha az homojen olduğu ve yüzeylerinde adacıkların olduğu görülmektedir. Bu adacıkların büyümesi kaplama kalınlığının belirli bir değerden sonra artmasını engellemektedir. Bu adacıklar üzerine tutunan Cu-S öbekleri kuvvetli bağlar oluşturamaz ve yüzeyden ayrılırlar. Bu nedenle S5, S8 ve

S11 numunelerinde zamanla büyük bir artış görülmemiştir. Aynı açıklama S3, S6, S9 ve S12 numunelerinde de geçerlidir. Bu numunelerde 6 saat sonrasında kalınlıkta düşüş görülmektedir. Buna yüzeyde oluşan adacıklar üzerine tutunan Cu-S öbeklerinin kuvvetli bağlar oluşturmaması ve yüzeyden ayrılması sebep olmaktadır. Dahası Şekil 6.1’de görüldüğü üzere kaplamanın bir kısmının yüzeyden kalkması ile sonuçlanmıştır.

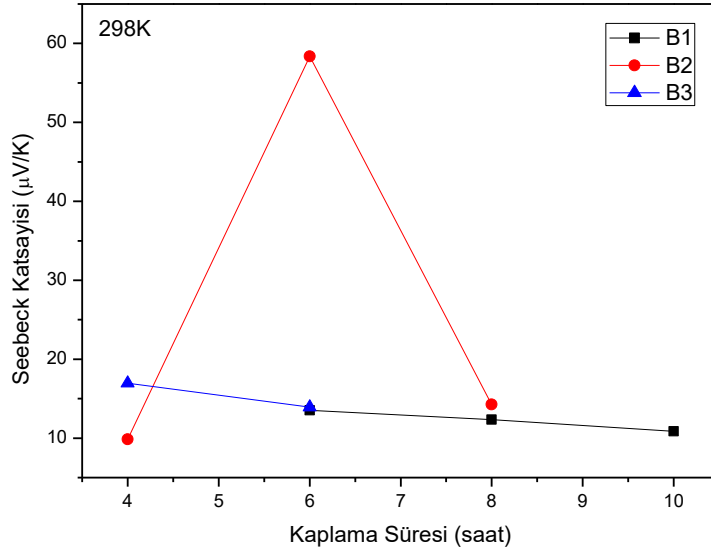


Şekil 6.9 : Farklı banyolarda kaplanan Cu-S ince filmlerin zamana bağlı kalınlık değerleri.

Cu-S ince filmlerin elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayı değerleri ZEM-3 cihazı ile belirlenmiştir. Oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik sonuçları Şekil 6.10’da ve Seebeck katsayı değerleri Şekil 6.11’de verilmiştir.



Şekil 6.10 : Cu-S ince filmlerin zamana bağlı iletkenlik değerleri.



Şekil 6.11 : Farklı banyolarda kaplanan Cu-S ince filmlerin zamana bağlı Seebeck değerleri.

Elektriksel iletkenlik sonuçları incelendiğinde B1 banyosunda kaplanan 6 saat kaplama yapılan numunenin iletkenlik değeri maksimumdur ve $153,83 \text{ S.cm}^{-1}$ 'dir. 6, 8 ve 10 saat sonrasında kaplanan numuneler karşılaştırıldığında B1 banyosundan çıkan S4, S7 ve S10 numunelerinin elektriksel iletkenlik değerleri diğer numunelere nazaran yüksektir. B3 banyosunda 8 ve 10 saat yapılan kaplamalarında iletkenlik ölçülememiştir. Diğer banyolarda ise yine 8 ve 10 saat kaplanan numunelerde iletkenlikler keskin olarak düşmüştür.

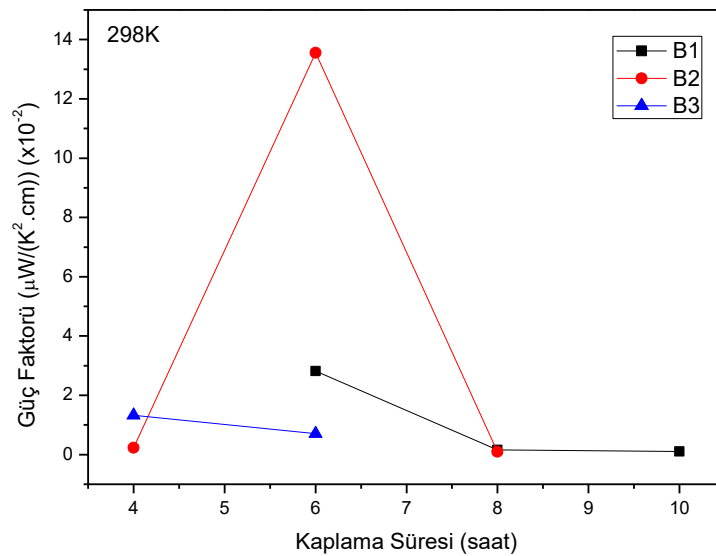
B1 ve B2 banyosu kendi içlerinde değerlendirildiğinde en yüksek iletkenlik değerlerini 6 saat kaplama sonucunda verdikleri görülmektedir. Bu numunelerin kaplama kalınlıkları 350 nm civarındadır. Bu durumda iki banyoda da kaplanan numunelerin en yüksek iletkenlik değerleri 6 saat kaplama sonucunda 350 nm kaplama kalınlığında görülmektedir.

Morfolojik açıdan değerlendirildiğinde ise ince adacık oluşan numunelerin iletkenlik değerleri kaba adacık oluşan numunelere göre yüksektir. Tane sınırlarının artması ve kaplama içerisindeki süreksizliğin iletkenliği düşürmesi beklenmektedir [51]. Burada tersi bir durum gözlenmiştir. Bunun sebebi kaba tanelerin homojen yayılmaması ve adacıklar arasında boşluk bulunmasıdır. Bu homojensizlik ve boşluklar iletkenliği düşürücü etki yapmaktadır. Bu durumda kaplama banyosundaki başlatıcı miktarının azalması daha küçük taneler oluşturacağından homojen ve boşluksuz bir yapı oluşturur. Bu yapı da iletkenliği arttırıcı etki göstermektedir.

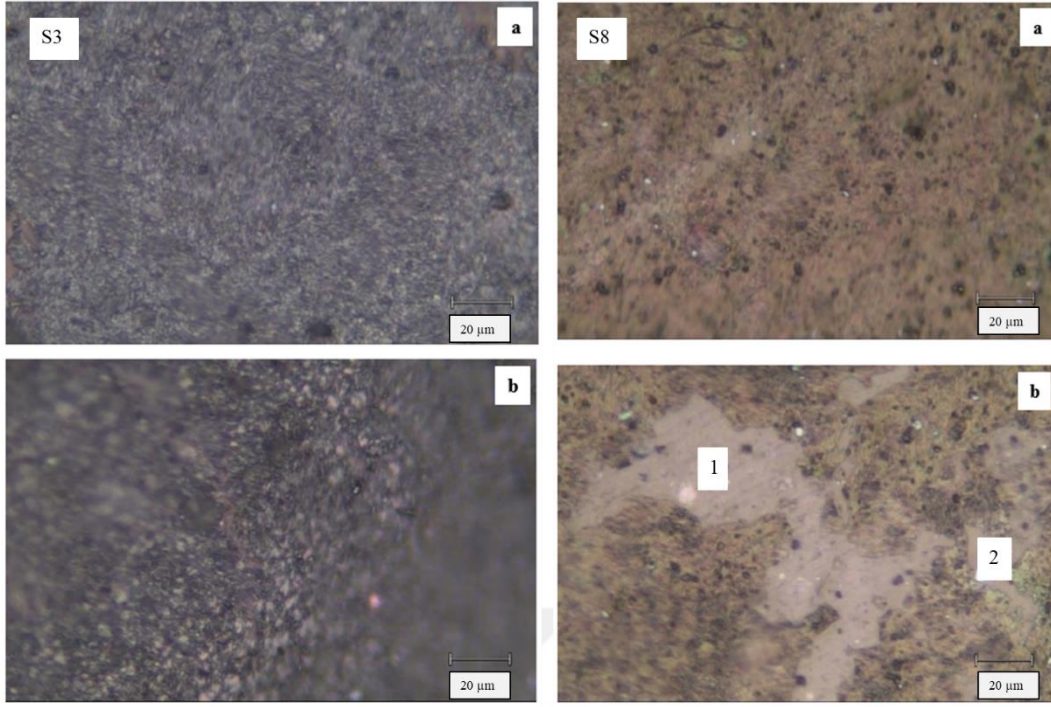
Seebeck katsayı sonuçları kaplama banyolarına göre değerlendirildiğinde B1 ve B3 banyosundan çıkan numunelerin Seebeck katsayılarının zamana göre azaldığı ve B2 değerinden düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında B2 banyosunda 6 saat kaplanan numunenin Seebeck katsayılarının en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. Ve değeri $58 \mu\text{V/K}$ 'dir. Seebeck katsayılarının pozitif değer alması ince filmlerin p tipi yarı iletken olduklarını kanıtlamaktadır. B2 banyosundan çıkan numunelerin elektriksel iletkenlik değerleri ise B1 ve B3 banyosundan çıkan numunelere göre daha düşüktür. Yani iletkenlik değerleri ve Seebeck katsayısı değerleri ters davranış göstermektedir. Elektriksel iletkenlik artarken Seebeck katsayısı düşmektedir. Bu da genellikle beklenen bir davranıştır.

İletkenlik ve Seebeck katsayısı değerleri ile hesaplanan güç faktörleri Şekil 6.12'de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde B2 banyosunda 6 saat kaplanan numunelerin en yüksek güç faktörüne sahip olduğu görülmektedir. Ve değeri $13,7 \times 10^{-2} \mu\text{W}/(\text{K}^2.\text{cm}^1)$ 'dir.

Cu-S ince filmlerin esnek özelliklerini belirlemek adına numunelere bükme işlemi yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin bükme işlemi öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri optik mikroskop ile kaydedilmiştir. S3 ve S8 numunelerinin görüntüleri Şekil 6.13'de verilmiştir. Bu iki örnekte görüldüğü gibi tüm numunelerde çekme sonrası noktasal veya bölgesel dökülmelerde artış görülmektedir. S8 numunesinde 1 ve 2 numaralı bölgelerde bölgesel dökülmeler net olarak görülmektedir.



Şekil 6.12 : Farklı banyolarda kaplanan Cu-S ince filmlerin zamana bağlı güç faktörü değerleri.



Şekil 6.13 : Sırasıyla S3 ve S8 numunesinin optik mikroskop görüntüleri. Bükme işlemi a) öncesi, b) sonrası.

50 çevrim bükme işlemi sonrasında numunelerin termoelektrik özellikleri tekrar belirlenmiştir. Yalnızca S3 ve S6 numunelerinden ölçüm alınabilmektedir. Bu numuneler kalınlıkları en yüksek olan numunelerdir. Bu nedenle bükme işlemi sonrasında yüzeye zayıf bağlanan adacıklar dökülmüştür. Tüm film yüzeyden kalkmamıştır ancak yine de yüzeyde mekanik hasar oluşmuştur. Elektriksel iletkenlik sonuçları bükme işlemi öncesinde ölçülen değerlerden düşüktür. Bu da yüzeyde oluşan görülmeyen çatlak benzeri mekanik hasardan kaynaklanmaktadır. İletkenlik değerinin aksine Seebeck katsayısı yükselmiş ve buna bağlı olarak güç faktörü değerleri artmıştır. Bunun sebebi de film tabakasının incelmış olmasıdır. S3 numunesinde güç faktörü $10^{-10} \text{ W.K}^{-2}.\text{cm}^{-1}$ seviyelerinden $10^{-6} \text{ W.K}^{-2}.\text{cm}^{-1}$ seviyelerine çıkmıştır. S6 numunesinde ise iki katı kadar bir artış görülmüştür.

7. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, kimyasal banyo yöntemi kullanılarak Cu-S ince filmi silikon altlık üzerine kaplanmıştır. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ başlatıcılarını içeren 3 farklı banyo hazırlanmış ve 4 farklı kaplama süresi denenmiştir. Bu kaplama banyolarında hazırlanan numunelerin termoelektrik özellikleri belirlenmiştir. Banyo içeriğinde yer alan başlatıcılar, kalınlık ve morfolojik özelliklerin elektriksel iletkenlik ve termoelektrik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- S1, S2, S4, S7, S9, S10, S11 ve S12 numunelerinde CuS fazı belirlenmiştir. S3, S5, S6 ve S8 numunelerinde ise CuS fazının yanında $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ fazının oluşumu da belirlenmiştir.
- Kimyasal banyo içerisinde yer alan başlatıcı miktarlarının ve kaplama süresinin morfoloji üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Az başlatıcı içeren banyoda reaksiyon yavaş gerçekleştiği ve büyüme küçük öbeklerle olduğu için küçük adacıklar ve homojen bir morfoloji oluşmuştur. Bunun yanında, tüm numunelerin zamana bağlı morfoloji değişimi incelendiğinde süre arttıkça yüzey pürüzlülüğünün azaldığı görülmüştür.
- Yüksek elektriksel iletkenlik değerleri 350 nm kaplama kalınlığına sahip numunelerde ölçülmüştür. Maksimum elektriksel iletkenlik değeri ise B1 banyosunda kaplanan 6 saat kaplama yapılan numunededir. İletkenlik değeri $153,83 \text{ S.cm}^{-1}$ 'dir.
- B2 banyosunda 6 saat kaplanan numunenin Seebeck katsayısının ve güç faktörünün en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. Seebeck katsayı değeri $58 \mu\text{V/K}$ 've güç faktörü $13,7 \times 10^{-2} \mu\text{W.K}^{-2}.\text{cm}^{-1}$ 'dir. Seebeck katsayılarının pozitif olması hazırlanan ince filmlerin p tipi yarıiletken özellik gösterdiğini kanıtlamaktadır.
- Bükme işlemi sonrasında yalnızca en kalın numuneler olan S3 ve S6 numunesinden ölçüm alınabilmektedir. Yüzeye zayıf bağlanan adacıklar

dökülmüş ancak kaplama yüzeyden tamamen kalkmamıştır. Kalınlık azalmasına bağlı olarak iletkenlik değerleri düşmüştür. Seebeck ve güç faktörü değerleri artmıştır. S3 numunesinde güç faktörü $10^{-10} \text{ W.K}^{-2}.\text{cm}^{-1}$ seviyelerinden $10^{-6} \text{ W.K}^{-2}.\text{cm}^{-1}$ seviyelerine çıkmıştır. S6 numunesinde ise iki katı kadar bir artış görölmüştür.

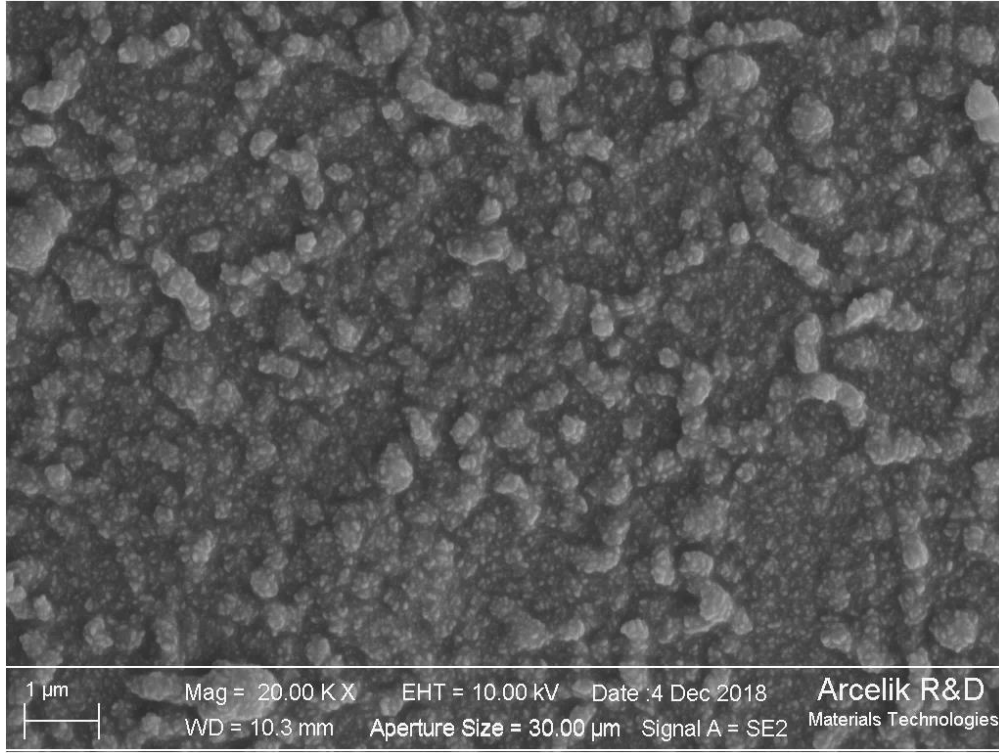
- İnce filmlerin termoelektrik özellikleri incelenirken en yüksek güç faktörüne sahip olan numunenin en iyi termoelektrik performansa sahip olacağı beklenmektedir. Bu çalışmada en yüksek güç faktörü B2 banyosunun 6 saat kaplanan S5 numunesindedir. Bu numune optimum kaplama kalınlığına sahiptir ve morfolojik olarak ise boşluksuz bir yapıdadır. Bu özellikler termoelektrik performansının yüksek olmasını açıklamaktadır.

EKLER

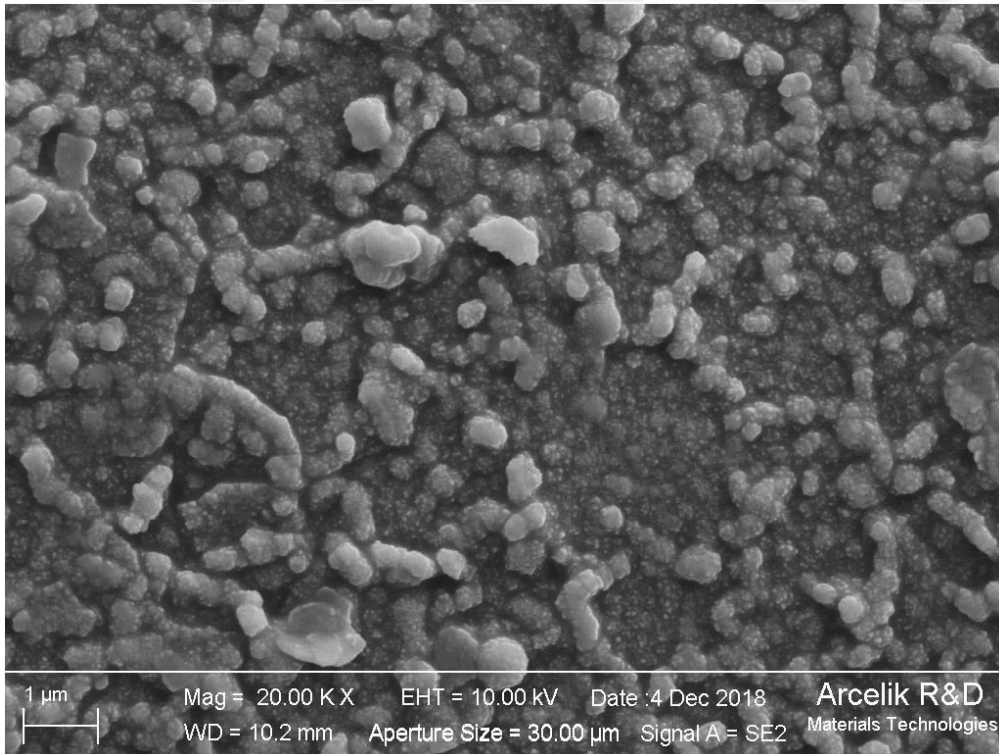
EK A: Cu-S ince filmlerin SEM analizi sonucunda alınan yüzey görüntüleri



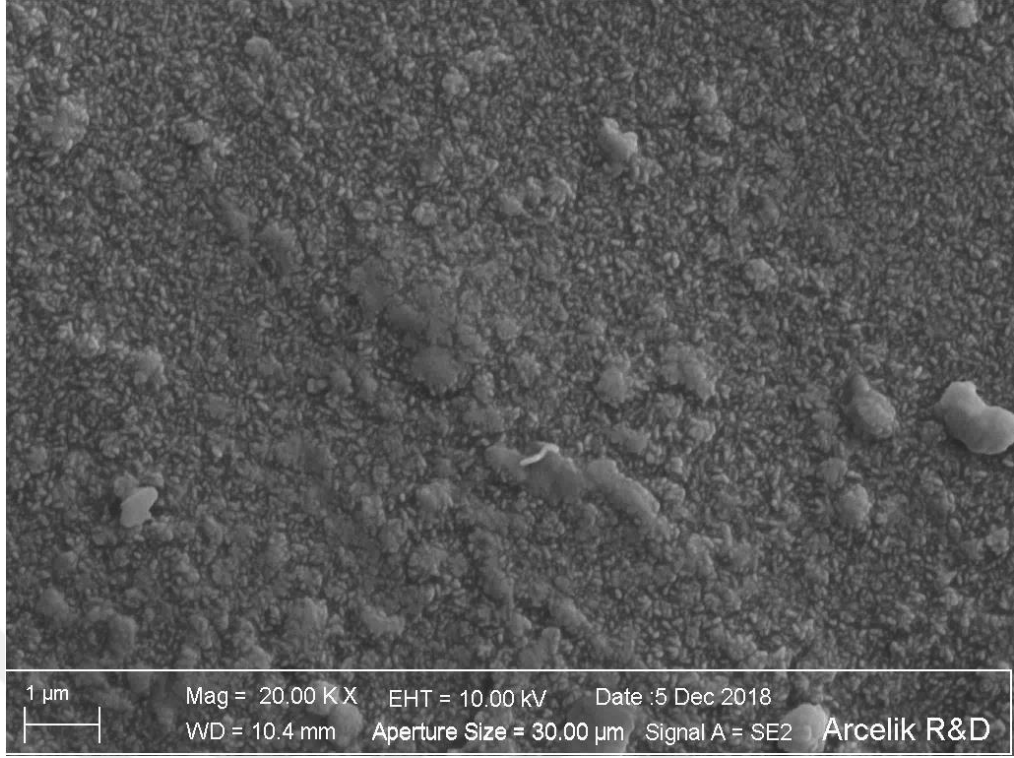
EK A



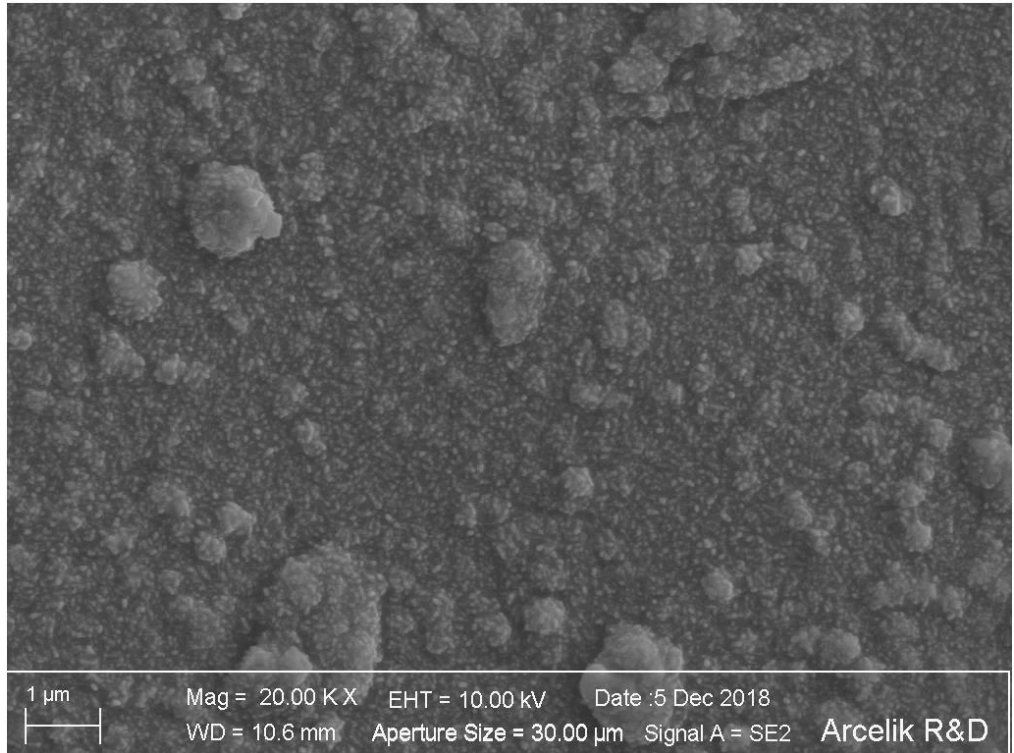
Şekil A.1 : S1 ince filminin yüzey görüntüsü.



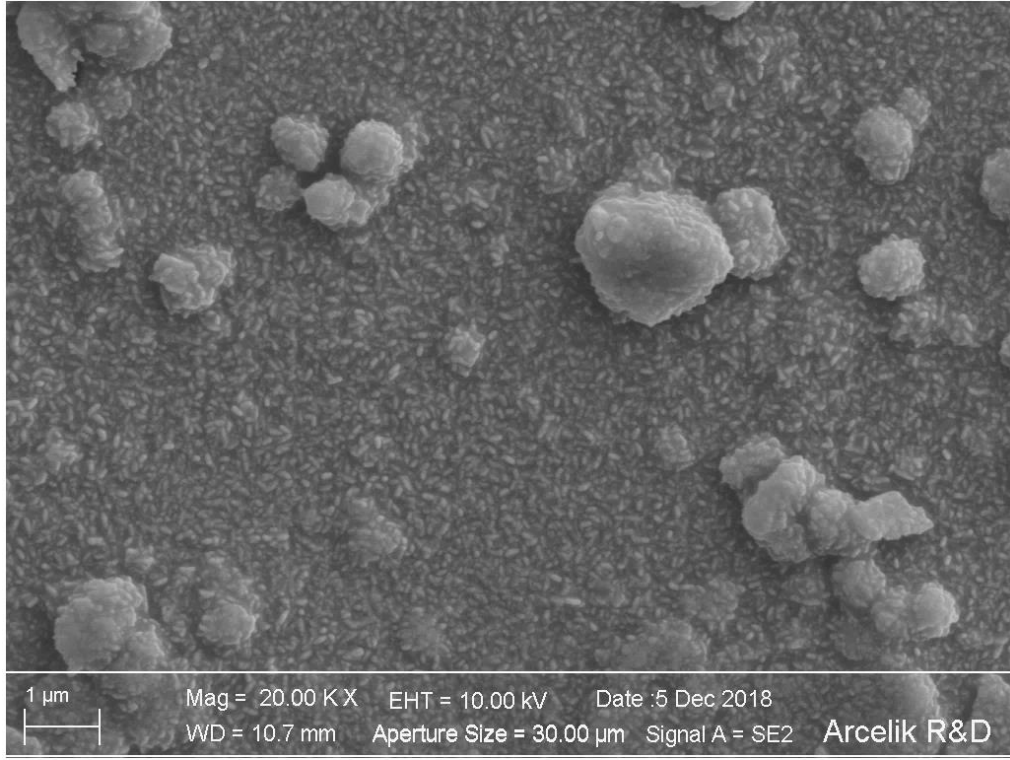
Şekil A.2 : S2 ince filminin yüzey görüntüsü.



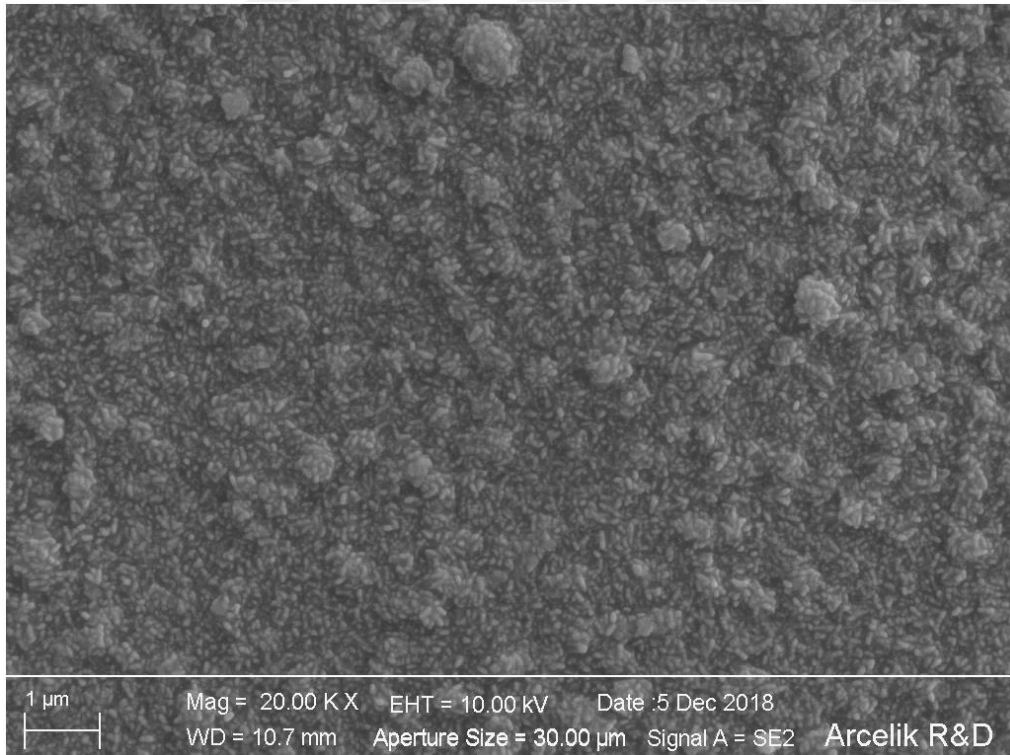
Şekil A.3 : S4 ince filminin yüzey görüntüsü.



Şekil A.4 : S5 ince filminin yüzey görüntüsü.



Şekil A.5 : S7 ince filminin yüzey görüntüsü.



Şekil A.6 : S8 ince filminin yüzey görüntüsü.

KAYNAKLAR

- [1] Chung, D. Y., Hogan, T., Brazis, P., Rocci-Lane, M., Kannewurf, C., Bastea, M., Uher, C. ve Kanatzidis, M. G. (2000). CsBi₄Te₆: A High-Performance Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications. *Science*, 287, 1024-1027.
- [2] Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Lan, Y., Minnich, A., Yu, B., Yan, X., Wang, D., Muto, A. ve Vashaee, D. (2008). High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science*, 320, 634-638.
- [3] Rhyee, J. S., Lee, K. H., Lee, S. M., Cho, E., Kim, S. I., Lee, E., Kwon, Y. S., Shim, J. H. ve Kotliar, G. (2009). Peierls Distortion as a Route to High Thermoelectric Performance in In₄Se_{3-δ} Crystals. *Nature*, 459, 965-968.
- [4] Wang, S., Li, H., Lu, R., Zheng, G. ve Tang, X. (2013). Metal Nanoparticle Decorated N-Type Bi₂Te₃-Based Materials with Enhanced Thermoelectric Performances. *Nanotechnology*, 24, 285702.
- [5] Zhao, H., Sui, J., Tang, Z., Lan, Y., Jie, Q., Kraemer, D., McEnaney, K., Guloy, A., Chen, G. ve Ren, Z. (2014). High Thermoelectric Performance of MgAgSb-Based Materials. *Nano Energy*, 7, 97-103.
- [6] Biswas, K., He, J., Blum, I. D., Wu, C. I., Hogan, T. P., Seidman, D. N., Dravid, V. P. ve Kanatzidis, M. G. (2012). High-Performance Bulk Thermoelectrics with All-Scale Hierarchical Architectures. *Nature*, 489, 414-418.
- [7] Liu, W., Tan, X., Yin, K., Liu, H., Tang, X., Shi, J., Zhang, Q. ve Uher, C. (2012). Convergence of Conduction Bands as a Means of Enhancing Thermoelectric Performance of N-Type Mg₂Si_{1-x}Sn_x Solid Solutions. *Physical Review Letters*, 108, 166601.
- [8] Liu, H., Shi, X., Xu, F., Zhang, L., Zhang, W., Chen, L., Li, Q., Uher, C., Day, T. ve Snyder, G. J. (2012). Copper Ion Liquid-Like Thermoelectrics. *Nature Materials*, 11, 422-425.
- [9] Wu, D., Zhao, L. D., Hao, S., Jiang, Q., Zheng, F., Doak, J. W., Wu, H., Chi, H., Gelbstein, Y. ve Uher, C., (2014). Origin of the High Performance in GeTe-Based Thermoelectric Materials Upon Bi₂Te₃ Doping. *Journal of the American Chemical Society*, 11412-11419.
- [10] Korkosz, R. J., Chasapis, T. C., Lo, S. H., Doak, J. W., Kim, Y. J., Wu, C.-I., Hatzikraniotis, E., Hogan, T. P., Seidman, D. N. ve Wolverton, C. (2014). High ZT in P-Type (PbTe)_{1-2x}(PbSe)_x(PbS)_x Thermoelectric Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 3225-3237.

- [11] Zhao, L. D., He, J., Hao, S., Wu, C. I., Hogan, T. P., Wolverton, C., Dravid, V. P. ve Kanatzidis, M. G. (2012). Raising the Thermoelectric Performance of P-Type PbS with Endotaxial Nanostructuring and Valence-Band Offset Engineering Using CdS and ZnS. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 16327-16336.
- [12] Zhao, L. D., Lo, S. H., Zhang, Y., Sun, H., Tan, G., Uher, C., Wolverton, C., Dravid, V. P. ve Kanatzidis, M. G. (2014). Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in SnSe Crystals. *Nature*, 508, 373-377.
- [13] He, Y., Day, T., Zhang, T., Liu, H., Shi, X., Chen, L. ve Snyder, G. J. (2014). High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide. *Advanced Materials*, 26, 3974-3978.
- [14] Wu, D., Zhao, L. D., Tong, X., Li, W., Wu, L., Tan, Q., Pei, Y., Huang, L., Li, J. F., Zhu, Y., Kanatzidis, M. G. ve He, J. (2015). Superior Thermoelectric Performance in PbTe-PbS Pseudo-Binary: Extremely Low Thermal Conductivity and Modulated Carrier Concentration. *Energy & Environmental Science*, 8, 2056-2068.
- [15] Tan, G., Shi, F., Hao, S., Chi, H., Zhao, L. D., Uher, C., Wolverton, C., Dravid, V. P. ve Kanatzidis, M. G. (2015). Codoping in SnTe: Enhancement of Thermoelectric Performance through Synergy of Resonance Levels and Band Convergence. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 5100-5112.
- [16] Ubale, A.U. (2010). Effect of complexing agent on growth process and properties of nanostructured Bi₂S₃ thin films deposited by chemical bath deposition method. *Materials Chemistry and Physics*, 121, 555-560.
- [17] Zheng, Z., Fan, P., Luo, J., Liang, G., Liu, P. ve Zhang, D. (2016). Enhanced thermoelectric properties of Cu doped ZnSb based thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 668, 8-12.
- [18] Zhenga, Z., Fana, P., Luoa, J. ve Lianga, G. (2017). Hybridization of electronic band structure and enhancement of thermoelectric properties of ZnSb thin film by In doping. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 103, 82-86.
- [19] Zhu, W., Deng, Y. ve Cao, L. (2017). Light-concentrated solar generator and sensor based on flexible thin-film thermoelectric device. *Nano Energy*, 34, 463-471.
- [20] Qader, M.A.E., Venkat, R., Kumar, R., Hartmann, T., Ginobbi, P., Newman, N. ve Singh, R. (2013). Structural, electrical, and thermoelectric properties of CrSi₂ thin films. *Thin Solid Films*, 545, 100-105.
- [21] Fan, P., Chen, T., Zheng, Z., Zhang, D., Cai, X., Cai, Z. ve Huang, Y. (2013). The influence of Bi doping in the thermoelectric properties of co-sputtering deposited bismuth antimony telluride thin films. *Materials Research Bulletin*, 48, 333-336.
- [22] Zhang, X., Zhao, Li. (2015). Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*, 1, 92-105.

- [23] **Lee, H.** (2016). *Thermoelectrics : Design and Materials*. Chichester, UK ; Hoboken, NJ : John Wiley & Sons.
- [24] **He, J., Tritt, T. M.** (2017). Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science*, 357, 1369.
- [25] **Snyder, G. J. ve Toberer, E. S.** (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature*, 7, 105-114.
- [26] **Tan, G., Zhao, L., Kanatzidis M. G.** (2016). Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials. *Chemical Reviews*, 116, 12123–12149.
- [27] **Twaha, S., Zhu, J., YuyingYan ve Li, B.** (2016). A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 698–726.
- [28] **Gayner, C. ve Kar, K. K.** (2016). Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science*, 83, 330–382.
- [29] **Kanatzidis, M. G.** (2010). Nanostructured thermoelectric: the new paradigm. *Chemistry of Materials*, 22, 648–659.
- [30] **Slack, G.A. ve Tsoukala, V. G.** (1994). Some properties of semiconducting IrSb₃. *Journal of Applied Physics*, 76, 1665–1671.
- [31] **Eslamian, M.** (2017). Inorganic and Organic Solution-Processed Thin Film Devices. *Nano-Micro Letters*, 9:3. DOI:10.1007/s40820-016-0106-4.
- [32] **Böttner, H., Chen, G. ve Venkatasubramanian, R.** (2006). Aspects of Thin Film Superlattice Thermoelectric Materials, Devices, and Applications. *MRS Bulletin*, 31, 211-217.
- [33] **Dubey, N. ve Leclerc, M.** (2011). Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49, 467–475.
- [34] **Chen, X., Dai, W., Wu, T., Luo, W., Yang, J., Jiang, J. ve Wang, L.** (2018). Thin Film Thermoelectric Materials: Classification, Characterization, and Potential for Wearable Applications. *Coatings*, 8, 244. DOI:10.3390/coatings8070244.
- [35] **Zhou, J., Wang, H., He, D. Zhou, Y., Peng, W., Fan, F. ve Huang, H.** (2018). Transferable and flexible thermoelectric thin films based on elemental tellurium with a large power factor. *Applied Physics Letters*, 112, 243904. DOI:10.1063/1.5034001.
- [36] **Yang, C., Souchay, D., Knei, M. Bogner, M., Wei1, H. M. Lorenz, M., Oeckler, O., Benstetter, G., Fu, Y. Q. ve Grundmann, M.** (2017). Transparent flexible thermoelectric material based on non-toxic earth-abundant p-type copper iodide thin film. *Nature Communications*, 8, 16076. DOI:10.1038/ncomms16076.
- [37] **Shen, S., Zhua, W., Deng, Y., Zhao, H., Peng, Y. ve Wang, C.** (2017). Enhancing thermoelectric properties of Sb₂Te₃ flexible thin film through microstructure control and crystal preferential orientation engineering. *Applied Surface Science*, 414, 197–204.

- [38] **An, H., Pusko, M., Chun, D., Park, S. ve Moon, J.** (2019). In-situ synthesis of flexible hybrid composite films for improved thermoelectric performance. *Chemical Engineering Journal*, 357, 547-558.
- [39] **Wang, X., Meng, F., Wang, T., Li, C., Tang, H., Gao, Z., Li, L., Jiang, F. ve Xu, J.** (2018). High performance of PEDOT:PSS/SiC-NWs hybrid thermoelectric thin film for energy harvesting. *Journal of Alloys and Compounds*, 734, 121-129. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.11.013.
- [40] **Zhou, W., Fan, Q., Zhang, Q., Cai, L., Li, K., Gu, X. Yang, F., Zhang, N., Wang, Y., Liu, H., Zhou, W. ve Xie, S.** (2017). High-performance and compact-designed flexible thermoelectric modules enabled by a reticulate carbon nanotube architecture. *Nature Communications*, 8, 14886. DOI:10.1038/ncomms14886.
- [41] **Silva, M. F., Ribeiro, J. F., Carmo, J. P., Gonçalves, L.M. ve Correia, J.H.** (2013). Thin Films for Thermoelectric Applications. In Bhushan, B. (Ed.), *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 3* (pp.485-528). Berlin Heidelberg : Springer-Verlag.
- [42] **Blachnik, R. ve Müller, A.** (2000). The formation of Cu₂S from the elements I. Copper used in form of powders. *Thermochimica Acta*, 361, 31-52.
- [43] **Liu, H., Shi, X., Xu, F., Zhang, L., Zhang, W., Chen, L., Li, Q., Uher, C., Day, T. ve Snyder, G.J.** (2012). Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nature Materials*, 11, 422-425. DOI:10.1038/nmat3273.
- [44] **Sabah, F. A., Ahmed, N. M., Hassan, Z. ve Rasheed H. S.** (2016). High performance CuS p-type thin film as a hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 249, 68–76.
- [45] **Husea, N. P., Divea, A. S., Gattub, K. P. ve Sharmaa, R.** (2017). An experimental and theoretical study on soft chemically grown CuS thin film for photosensor application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 67, 62-68.
- [46] **Parreira, P., Lavareda, G., Amaral, A., Botelho do Rego, A. M., Conde, O., Valente, J., Nunes, F. ve Nunes de Carvalho, C.** (2011). Transparent p-type Cu_xS thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5099–5104.
- [47] **Chaki, S. H., Deshpande, M. P. ve Tailor, J.P.** (2014). Characterization of CuS nanocrystalline thin films synthesized by chemical bath deposition and dip coating techniques. *Thin Solid Films*, 550, 291–297. DOI:10.1016/j.tsf.2013.11.037.
- [48] **Mallick, A., Chattopadhyay, S., De, G. ve Basak, D.** (2019). High figure of merit p-type transparent conducting thin film based on solution processed CuS-ZnS nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 770, 813-822. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.08.178.
- [49] **Grozdanov, I., Barlingay, C. K., Dey, S. K., Ristov, M. ve Najdoski, M.** (1994). Experimental study of the copper thiosulfate system with respect to thin-film deposition. *Thin Solid Films*, 250, 67-71.

- [50] **Lu, Y., Meng, X., Yi, G. ve Jia, J.** (2011). In situ growth of CuS thin films on functionalized self-assembled monolayers using chemical bath deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, 726–733. DOI:10.1016/j.jcis.2011.01.031.
- [51] **Huang, H. H.** (2016). The Eh-pH Diagram and Its Advances. *Metals*, 6, 23. DOI:10.3390/met6010023.
- [52] **Lu, Y. J. ve Jia, J. H.** (2014). The effect of complexing agent on crystal growth, structure and properties of nanostructured Cu_{2-x}S thin films. *Chinese Chemical Letters*, 25, 1473–1478.
- [53] **Ubale, A. U.** (2010). Effect of complexing agent on growth process and properties of nanostructured Bi₂S₃ thin films deposited by chemical bath deposition method. *Materials Chemistry and Physics*, 121, 555–560.
- [54] **Hurma, T. ve Koseb, S.** (2016). XRD Raman analysis and optical properties of CuS nanostructured film. *Optik*, 127, 6000–6006. DOI:10.1016/j.ijleo.2016.04.019.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Nurgül Aygün
Doğum Tarihi ve Yeri : 09.02.1992 / Mersin
E-posta : nnurgulklc@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve malzeme mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM:

- ARÇELİK A.Ş./Proje mühendisi (2016-2017)
- ARÇELİK A.Ş./Ar-Ge mühendisi (2017-...)