

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

PROJE BAŞLIĞI

**Güneş Kontrol Tabakası Olarak Kullanılan Cu_xS İnce Filmlerin Kimyasal Depolama
Yöntemi İle Elde Edilmesi ve Parametrelerin Optimizasyonu**

FBA 10-3223

Proje Türü
Yeni Malzemeler

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Emine Güneri
ERÜ Eğitim Fakültesi/İlköğretim Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı
Filinta Kırmızıgül
ÇÜ Fen Edebiyat Fakültesi/Fizik Bölümü

Temmuz 2012
KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Araştırmacılar Erciyes Üniversitesi BAB biriminin projeye yapmış olduğu maddi ve manevi desteğine ve kendisinin kurmuş olduğu araştırma laboratuvarını kullanmamıza izin veren Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ'e teşekkürü bir borç bilir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	5
ABSTRACT	6
ŞEKİLLER LİSTESİ	7
TABLolar LİSTESİ	7
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	8
1. GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM	9
2. GEREÇ VE YÖNTEM.....	10
2.1. Deneysel İşlemler	10
3. BULGULAR	13
3.1. Amorf CuS İnce Filmler	13
3.2. Polikristal CuS İnce Filmler	18
3.2.1. Yapısal Özellikleri	18
3.2.2. Optiksel Özellikleri	21
3.3. Polikristal Cu ₂ S İnce Filmler	22
3.3.1. Yapısal özellikleri	22
3.3.2. Elektriksel özellikleri	25
3.3.3. Optik özellikleri	26
3.4. Katkılama İşleminin Gerçekleştirildiği CuS İnce Filmler	29
3.5. Yeni Kimyasal Depolama Metodunun Cu _x S İnce Filmlere Uygulanması	29
TARTIŞMA VE SONUÇ	30
KAYNAKLAR	32

ÖZET

Bu çalışmada kimyasal depolama yöntemiyle Cu_xS ince filmler amorf cam alt tabanlar üzerinde elde edilmiştir. Depolama süresi, depolama sıcaklığı, maddelerin kaynakları ve molar oranları, kompleks madde, kimyasal banyonun pH değeri değiştirilmiştir. Elde edilen tüm ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri X-ışını kırınım metodu, taramalı elektron mikroskobu, elektron kuvvet mikroskobu, Hall etkin ölçüm sistemi ve uv-VIS spektrometre kullanılarak belirlenmiştir. Çalışma süresince amorf CuS ince film, CuS ince film ve Cu_2S ince filmler elde edilmiştir. Polikristal veya tek kristal yapıda, elektriksel direnci düşük, optik band aralığı bulk değerine yakın ince film elde etmek için en önemli şeyin depolama sıcaklığı ve zaman arasındaki uygunluk olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İnce film, Kimyasal depolama yöntemi, Cu_xS .

ABSTRACT

In this work, Cu_xS thin films were obtained on amorphous glass substrates by chemical bath deposition. The deposition time, deposition temperature, the source and molar ratio of substances, complex substance, the pH value of chemical bath were changed in depositing process. The structural, electrical and optical properties of all of the thin films obtained were determined by using X-ray diffraction methods, scanning electron microscopy, electron force microscopy, Hall effect measurement system and uv-VIS spectrometer. Amorphous CuS thin film, CuS thin film and Cu_2S thin films were obtained in during work. It was determined that the consistent between the deposition time and temperature is the most important thing to obtain thin films which have polycrystalline or single crystalline structure, low electrical resistivity, optical band values near the those of bulk

Keywords: Thin films, chemical bath deposition, Cu_xS

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa no

Şekil 1.1 Kimyasal depolama sürecinde gerçekleştirilen süreçler a) temiz alt tabanların kimyasal banyolara yerleştirilmesi, b) istenilen sıcaklıkta ince filmin elde etmek için etüve kimyasal banyoların yerleştirilmesi, c) depolama süreci sonunda elde edilen ince filmler ve depolama banyoları.....	10
Şekil 3.1 24 saatte 40 °C üretilen amorf CuS ince filmlerin XRD deseni: a) pH 1.7, b) pH 1.8, c) pH 1.9 d) pH 2.01 ve e) pH 2.09.....	13
Şekil 3.2 Amorf CuS ince filmlerin geçirgenlik ve yansımaya eğrileri.....	14
Şekil 3.3 Amorf CuS ince filmlerin soğurma spektrumu.....	15
Şekil 3.4 Amorf CuS ince filmlerin foton enerjine göre (a) sönüm sabitinin (k) ve (b) kırılma indisinin (n) değişimi.....	16
Şekil 3.5 Amorf CuS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği.....	17
Şekil 3. 6 CuS ince filmlerin XRD desenleri a) 1 dak. b) 1 sa.....	18
Şekil 3.7 CuS ince filmlerin AFM görüntüleri a) 1 dak. b) 1 sa.....	20
Şekil 3.8 CuS ince filmlerin geçirgenlik deseni a) 1 dak. b) 1 sa.....	21
Şekil 3.9 CuS ince filmler için $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği a) 1 dak. b) 1 sa.....	22
Şekil. 3.10 Farklı depolama şartlarında elde edilen Cu ₂ S ince filmlerin XRD desenleri.....	23
Şekil 3. 11 Farklı depolama sıcaklıklarında ve zamanlarda elde edilen Cu ₂ S ince filmlerin SEM yüzey ve kesit görüntüleri a) 50 °C/420 dak., b) 60 °C/180 dak., c) 70 °C/150 dak. ve d) 80 °C/70 dak.....	24
Şekil 3.12 80 °C/70 dak. elde edilen Cu ₂ S ince filmlerin EDX spektrumu.....	25
Şekil 3. 13 Farklı depolama sıcaklığında ve zamanında elde edilen Cu ₂ S ince filmlerin dalga boyuna karşı optik geçirgenlik ve yansımaya grafiği.....	26
Şekil 3.14 Cu ₂ S ince filmlerin soğurma sabitinin dalga boyuna göre değişimi.....	27
Şekil 3. 15 Cu ₂ S ince filmler için çizilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği.....	28
Şekil 3. 16 Cu ₂ S ince filmler için çizilen $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ grafiği.....	29

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3. 1 CuS ince filmlerin bazı özellikleri.....	19
Tablo 3. 2 Farklı depolama zamanı ve sıcaklıklarda üretilen Cu ₂ S ince filmlerin EDX sonuçları	25
Tablo 3.3 Farklı depolama şartlarında elde edilen Cu ₂ S ince filmin elektriksel parametreleri.....	26

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CBD	:	Kimyasal çözelti biriktirme yöntemi
E_g	:	Yasak enerji aralığı
ν	:	Işığın frekansı
n	:	Kırılma indisi
T	:	Geçirgenlik
α	:	Lineer soğurma katsayısı
R	:	Yansıma
λ	:	Gelen fotonun dalgaboyu
c	:	Işık hızı
h	:	Planck sabiti ($\hbar = h / 2\pi$)
σ	:	Elektriksel iletkenlik
ρ	:	Özdirenç
SEM	:	Taramalı elektron mikroskopi
EDX	:	X-ışınları enerji dağılımı
AFM	:	Atomik kuvvet mikroskobu
XRD	:	X-ışını kırınım yöntemi
PDF	:	Toz kırınım dosyası
XPS	:	X-ışını fotoelektron spektrometresi
uv-VIS	:	Ultraviole ve görünür ışık
NIR	:	Yakın infrared spektrometresi

1. GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM

Bakır sülfürler (Cu_xS) değişik stoikiyometrik yapılar oluşturabilme özelliklerinden dolayı ilgi çekicidirler. Kompleks yapıları onlara diğer malzemelerde olmayan özellikler kazandırır. Ayrıca Cu_xS ince filmler diğer kolonide ince filmlerden daha az toksin madde içerirler ve üretim sırasında ortaya çıkan kirlilik doğaya daha az zarar vermektedir. Cu_xS güneş kontrol kaplaması, güneş enerji dönüşümü, elektronik ve düşük sıcaklık gaz sensör uygulamaları gibi birçok olanda etkin olarak kullanılmaktadır. Bulk formda Cu_xS beş kararlı fazda bulunmaktadır. x 1-2 arasında değerler alır. Bu kararlı fazlar chalcocite [Cu_2S], djurleite [$\text{Cu}_{1.95-1.91}\text{S}$], digenite [$\text{Cu}_{1.86-1.80}\text{S}$], anilite [$\text{Cu}_{1.75-1.65}\text{S}$] and covellite [CuS] olarak adlandırılırlar. Vakum buharlaştırma, püskürtme, kimyasal buhar depolama gibi birçok teknik Cu_xS ince filmleri elde etmek için kullanıldı. Fakat bu teknikler için uzun reaksiyon zamanına, yüksek sıcaklığa ve yüksek basınca ihtiyaç vardır. Kimyasal depolama yöntemi (CBD) metal veya yarıiletken ince filmleri depolamak için kullanılan cazip bir yöntemdir. CBD süreçde kimyasal buhar depolama gibi yüksek enerjiye gerek yoktur, 30-90 °C de gerçekleştirilebilir. Vakum buharlaştırma yöntemindeki gibi karmaşık ve pahalı araç gereçlere ihtiyaç duyulmaz. CBD methodda kullanılan kimyasallar ucuz olup temini kolaydır. Alt tabanın elektriksel olarak iletken olmasına gerek yoktur. Filmi oluşturacak çözelti içinde çözünmeyen her hangi bir katı cisim alt taban olarak kullanılabilir. İstenilen özelliklere sahip filmler elde etmek için depolama sıcaklığı veya zamanı, çözeltinin pH değeri, kullanılan öncüllerin molar oranı gibi parametreler kolayca değiştirilebilir. Fakat, teknolojik gelişme kimyasal süreç ve filmin oluşumu arasındaki ilişki çok az bilindiğinden sınırlıdır [1-3].

Bu projenin amacı, CBD yöntemiyle ticari alt tabanlar üzerine depo edilen Cu_xS ($x=1-2$) ince filmlerin üretiminde kullanılan öncüllerin, depolama sıcaklığının, çözeltinin pH değerinin, depolama süresinin ve farklı maddelerin doplanmasının filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerine etkisini belirlemek olmuştur. Bu kapsamda yukarıda belirtilen her bir parametrenin filmin mikro ve makro özellikleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Projenin önerisinde belirtilen azot ortamında tavlama işlemine filmlerde istenen polikristal yapı elde edildiği için gerek duyulmamıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar uluslararası dergilerde makale olarak ve ulusal bir konferansda sözlü olarak sunulmuştur. İki senelik proje süresince gerçekleştirilen çalışmalar aşağıdaki alt başlıklarda toplanmıştır;

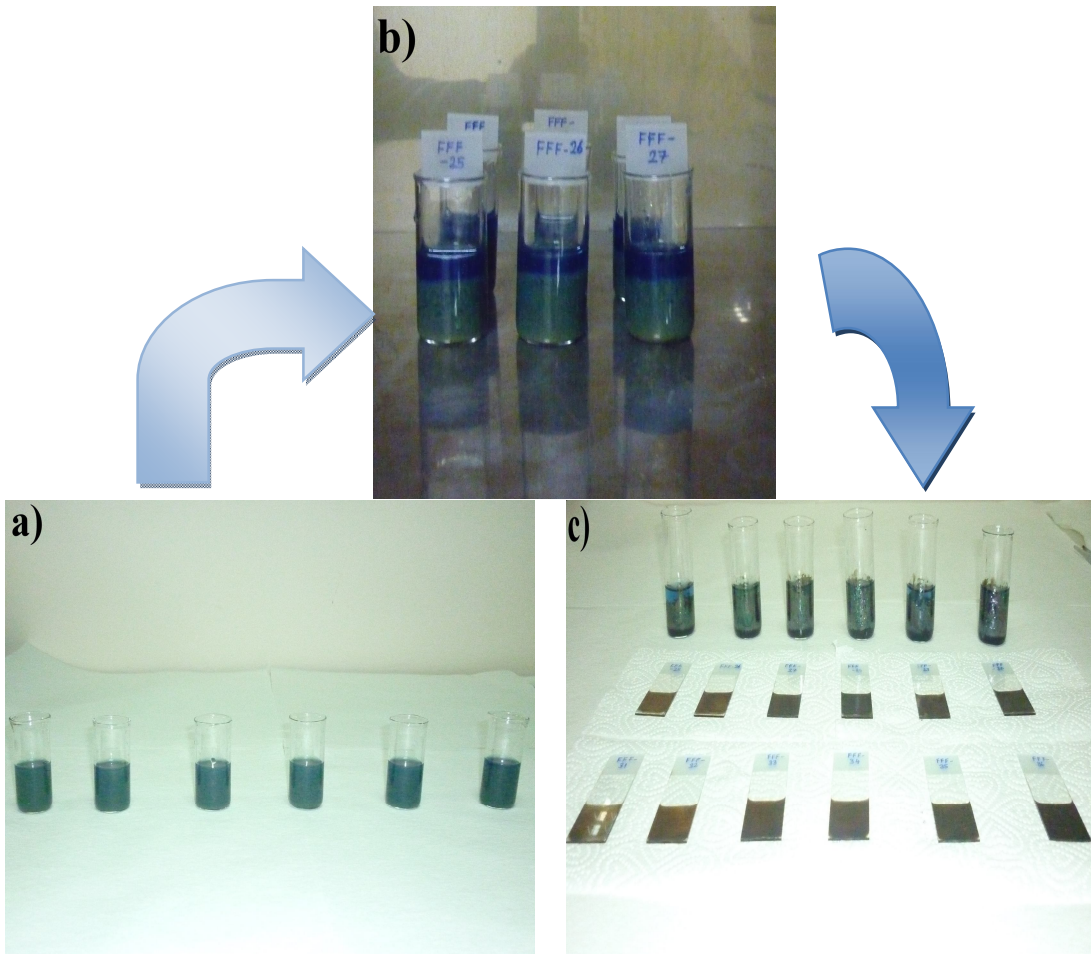
- Farklı öncüller kullanılarak polikristal tek fazlı ince filmlerin elde edilmesi, elde edilen filmlerin makro ve mikro özelliklerini tespit edilmesi,

- Tek fazlı ince filmlere farklı maddelerin katkılanması,
- Long ve ekibi tarafından ZnS ince filmlere uygulanan kimyasal depolama metodunun CuxS ince filmlere uygulanması [4].

Bu altbaşlıklar ilerleyen bölümlerde detaylandırılmaktadır.

2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1 Deneysel İşlemler



Şekil 1.1 Kimyasal depolama sürecinde gerçekleştirilen süreçler a) temiz alt tabanların kimyasal banyolara yerleştirilmesi, b) istenilen sıcaklıkta ince filmin elde etmek için etüve kimyasal banyoların yerleştirilmesi, c) depolama süreci sonunda elde edilen ince filmler ve depolama banyoları.

Şekil 1.1 a da gösterildiği gibi ince filmin elde edileceği çözelti önceki çalışmalardan dizayn edilmiş olan 15 ml lik kimyasal banyo olarak ifade edilen cam kaplara boşaltılır. Bu işlem sırasında aynı şartlarda elde edilmiş birden çok film elde edebilmek için 5 ile 10 arasında kimyasal banyo kullanılır. Kimyasal banyolara, $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ boyutlu deterjanlı su ile yıkanmış, seyreltik nitrik asitte 3 dak. bekletildikten sonra saf suyla durulanmış (Purelab flex 3, saf su: $18.2 \text{ M}\Omega$ 25°C), izopropil alkolde 3 dak. bekledikten sonra tekrar saf suyla durulanan ve 100°C lik etüvde kurutulan alt tabanlar kimyasal banyolara 90° olacak şekilde yerleştirilir. Kimyasal banyolara alt tabanların dik olarak yerleştirilmesinin nedeni alt tabanın her iki tarafında homojen olarak dağılmış filmler elde etmek içindir. Çevresel sıcaklık değişimlerini bertaraf etmek veya oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak için kimyasal banyolar etüve yerleştirilir (Şekil 1.1b). İnce filmle kaplanan alt tabanlar saf suyla yıkanır. Bu işlemin yapılmasının nedeni alt tabana zayıf olarak tutunmuş tanecikleri çıkarmak içindir. Filmler oda sıcaklığında kurutulur. Filmlerin optik özelliklerini incelemek için pürüzlüğü en fazla olan bir yüzü seyreltilmiş HCl ile temizlenir.

Elde edilmiş olan tüm filmlerde yukardaki işlemler takip edilmiştir. Fakat her film için hazırlanmış banyoların içerikleri aşağıda belirtildiği gibi birbirinden farklıdır.

Amorf CuS ince filmlerin elde edilmesi için kullanılan banyonun içeriği;

- 0.1 M, 10 ml $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
- 2 ml konsantra etilenglikon ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$),
- 0.1 M, 10 ml thioacetamide (CH_3CSNH_2),
- 20 ml saf su,
- 10 μl potasyum hidroksit (KOH).

Yukarıdaki karışımdan elde edilen çözeltinin pH değeri, Lenko mark 6230 N marka pH metre kullanılarak 1.7 olarak tespit edilmiştir. CuS ince filmin amorf fazının elde edildiği bu karışımın KOH miktarı değiştirilerek çözeltinin pH değerinin filmin optiksel özelliklerine etkisi incelenmiştir. pH 1.8, 1.9, 2.01 ve 2.09 için KOH sırasıyla 500 μl , 750 μl , 1000 μl , 1100 μl miktarlarında çözeltiye eklenmiştir. Depolama 40°C de ve 24 sa. gerçekleştirilmiştir.

Polikristal CuS ince filmlerin elde edilmesi için kullanılan banyonun içeriği;

- 0.4 M, 20 ml trisodium citrate (TSC),
- 0.5 M, 10 ml $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
- 0.5 M, 10 ml thiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$,
- 10 ml NaOH/NaCl pH=10.4,
- 50 ml saf su.

Bu karışımdan yararlanılarak kompleks madde (TSC) ile bakır kaynağının ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) etkileşme sürelerinin filmin yapısal ve optiksel özelliklerine etkisi karşılaştırılarak incelenmiştir. İlk süreçte kompleks madde ve kaynak 1 dak. karıştırıldıktan sonra diğer maddeler çözeltiliye eklenirken ikinci süreçte kompleks madde ve kaynak 1 sa. karıştırıldıktan sonra ekleme gerçekleştirildi. Her iki süreçte 60 °C gerçekleştirilmiştir. Depolama zamanı 5 er dakika artırılarak 55 dak.-70 dak. aralığında gerçekleştirilmiştir.

Polikristal Cu_2S ince filmlerin elde edilmesi için kullanılan banyonun içeriği;

- 0.5 M 5 ml $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
- 3.75 M 6 ml triethanolamine $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$,
- 4 ml amonyum/amonyum klorür ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) (pH =10.7),
- 0.5 M 2 ml thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$),
- Saf suyla çözeltili 100 ml ye tamamlandı.

Elde edilen bu çözeltinin pH değeri 8.89 olarak belirlendi. Bu banyodan yararlanılarak farklı depolama şartlarının filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerine etkisi incelendi. Depolama süreci 50 °C/420 min., 60 °C/185 min., 70 °C/150 min., 80 °C/70 min. sıcaklık ve zamanlarında gerçekleştirildi.

Katkılama işleminin gerçekleştirildiği CuS ince filmlerin elde edilmesi için kullanılan banyonun içeriği;

- 0.4 M, 20 ml trisodiyumsitrate,
- 0.5 M, 10 ml $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
- 0.5 M 10 ml thiourea,
- 10 ml amonyum/amonyum klorür ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) (pH =10.7),
- 50 ml ye saf suyla tamamlandı.

Deneyisel süreçte katılacak madde 0.1-0.6 ml oranlarında çözeltinin içerisine katıldı. Tüm ince filmler 55 dak. 60 °C da üretildi.

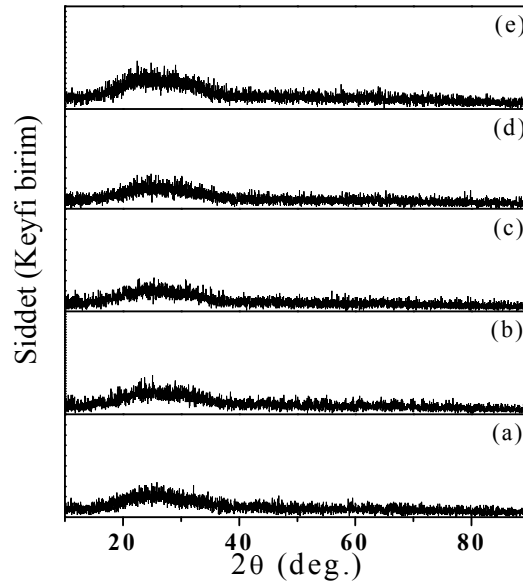
Üretilen ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri farklı teknikler kullanılarak belirlendi. Filmlerin kristal yapısı X-ışını kırınım (XRD) metodu aracılığıyla tespit edildi. XRD deseni Bruker Axs D8 Advance Model diffraktometre kullanılarak otomatik olarak $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) radyasyonu ile 2°/min tarama hızında elde edildi. Filmlerin morfolojik yapısı, elemental kompozisyonu ve kalınlıkları taramalı elektro mikroskop (SEM, LEO 440 Computer Controlled Digital) ile belirlendi. Filmlerin topografileri ve kalınlıkları atomik kuvvet mikroskopuyla (AFM, VEECO Multimode 8). Elektriksel parametreleri direnç, taşıyıcı tipi ve yoğunluğu gibi parametreleri oda sıcaklığında Hall Measurement system (HS-3000 Manual Ver

3.5) kullanılarak belirlendi. Optik geçirgenlik ve soğurma spektrumları 190-1100 nm dalga boyu aralığında oda sıcaklığında double-beam Hitachi U-2900 ve Perkin Elmer UV-vis Lambda 2S spectrometreleri kullanılarak elde edildi.

3. BULGULAR

3.1 Amorf CuS İnce Filmler

Çalışmanın başlangıcında çok sayıda amorf yapıda ince film üretilmiştir. Proje önerisinde sunulan amaca ters düştüğü için bu kısımda sadece yayına dönüştürülen sonuçlar yazılmıştır.



Şekil 3.1 24 saatte 40 °C üretilen amorf CuS ince filmlerin XRD deseni: a) pH 1.7, b) pH 1.8, c) pH 1.9 d) pH 2.01 ve e) pH 2.09.

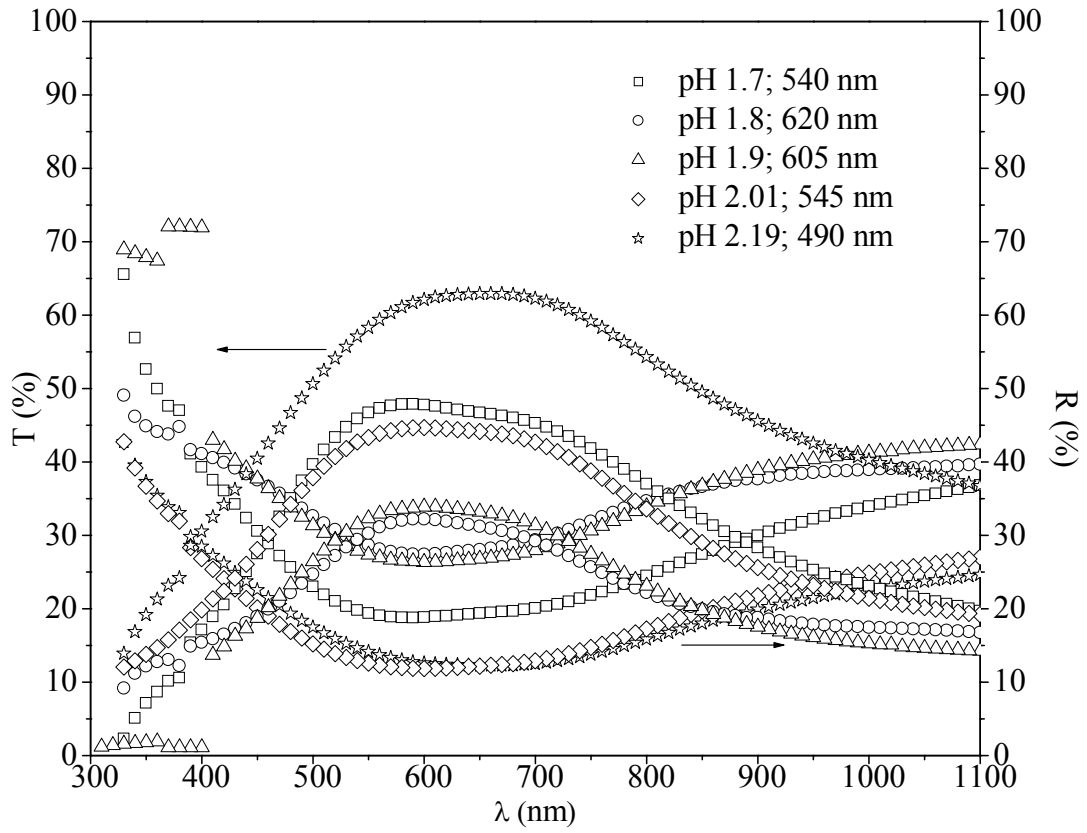
Şekil 3.1 de amorf CuS ince filmlerin XRD deseni gösterildi. Materyalin optical davranışları kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k), dielektrik sabitinin real (ϵ_1) ve sanal kısımları gibi parametreler tarafından belirlenir. Bu sabitler geçirgenlik spektrumu verileri kullanılarak belirlenir. Eğer çoklu yansımalar ihmal edilirse geçirgenlik (T) Eş. (1) ile ifade edilir.

$$T = (1 - R^2) \exp(-A) \quad (1)$$

Burada R yansımayı, A soğurmayı ifade eder [5]. R Eş. 1 kullanılarak T ve A değerlerinden belirlenebilir, Eş. 1 tekrar düzenlenirse,

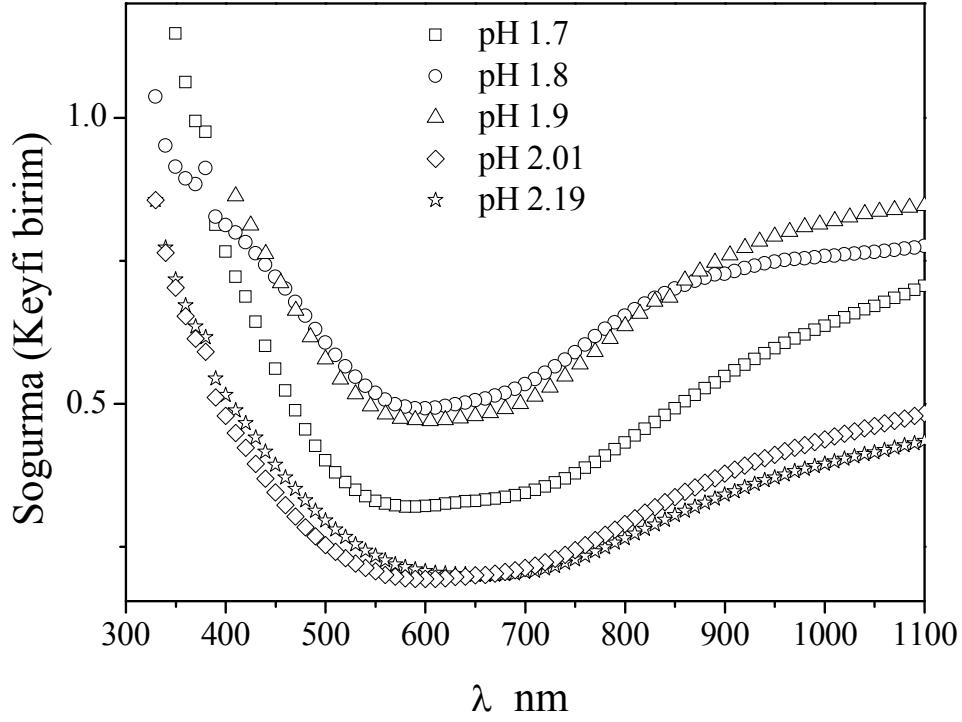
$$R = 1 - [T \exp(A)]^{1/2} \quad (2)$$

Şekil 3. 2 farklı pH değerlerinde üretilen amorf CuS ince filmlerin T ve R değerlerinin dalga boyuna göre değişimini göstermektedir.



Şekil 3.2 Amorf CuS ince filmlerin geçirgenlik ve yansıma eğrileri.

Elde edilen filmlerin soğurma spektrumu Şekil 3.3 de gösterildi. Şekilden görüldüğü gibi, filmlerin soğurması görünen bölgede dalgaboyuyla azalırken yakın infrared bölgede tekrar artma gösterdi.



Şekil 3.3 Amorf CuS ince filmlerin soğurma spektrumu.

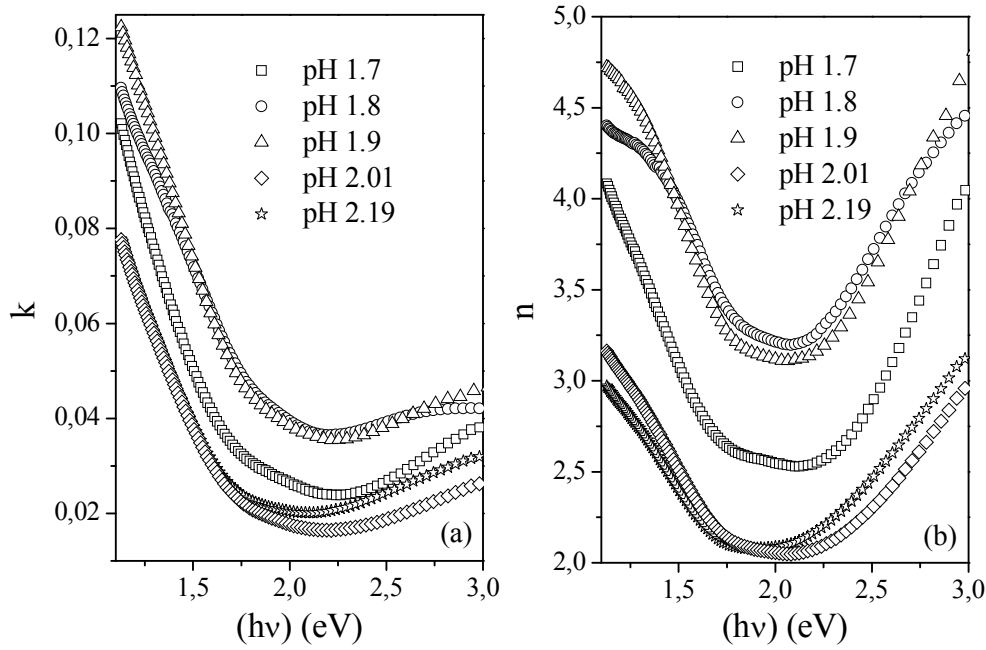
Soğurma sabiti (α) Beer-Lambert tarafından ifade edilen aşağıdaki basit eşitlik yardımıyla bulunabilir.

$$\alpha = \frac{A \times \ln 10}{d} \quad (3)$$

burada A filmin soğurma değeri, d filmin kalınlığını ifade eder [6]. α 'nın sönüm katsayısı (k) ile ilişkisi aşağıdaki ilişki ile verilir;

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

Soğurma sabitinin foton enerjisine bağlılığı Şekil 3.4a da gösterildi. Şekle pti, k düşük enerji değerlerinde banyonun pH değerinden çok az değişme gösterirken, yüksek enerji bölgelerde daha fazla değişme gösterdi.



Şekil 3.4 Amorf CuS ince filmlerin foton enerjine göre (a) sönüm sabitinin (k) ve (b) kırılma indisinin (n) değişimi.

Kırılma indisi (n), R ve T verileri kullanarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenebilir [7];

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (5)$$

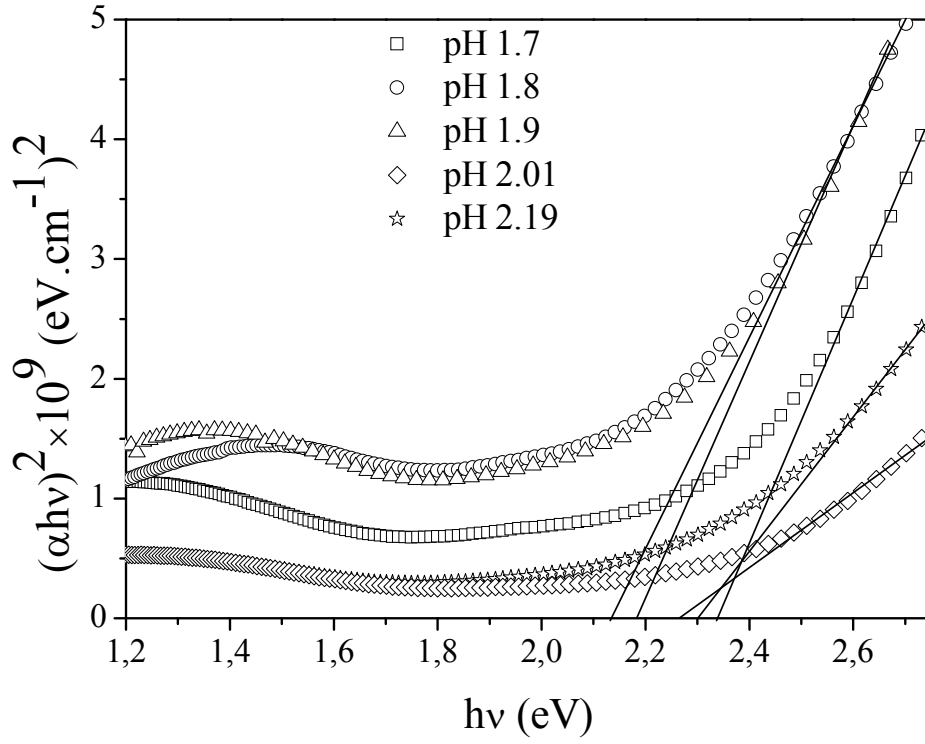
İnce filmler için hesaplanan n değerleri Eş. 3.4(b) de gösterildi.

Foton enerjisi ile soğurma sabiti arasında bir ilişki vardır. Bu ilişkiden yararlanılarak yasak enerji aralığı değerleri bulunabilir ve soğurma sabiti aşağıdaki ifade ile açıklanabilir [7];

$$\alpha h\nu = C_{\alpha}(h\nu - E_g)^{\gamma} \quad (6)$$

Burada h Planck sabiti, ν gelen ışığın frekansı, E_g optik band aralığı, γ ışığın malzemeden geçiş sürecinin mekanizmasıyla ilgili tam sayıdır. Davis and Mott' a göre, $\gamma = 1/2$ veya $3/2$ izinli ve yasaklı geçişleri ifade ederken, $\gamma = 2$ veya 3 dolaylı izinli ve yasaklı geçişleri ifade eder. C_{α} sabittir.

Amorf ince filmlerin band aralığı, valans ve iletken band arasında direk izinli geçişler için $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiğinden yararlanıldı (Şekil 3.7). Bu grafiğe liner eğrinin eğimi C_{α} değerini verirken, $h\nu$ eksenini kestiği nokta optik band aralığını verir (E_g).

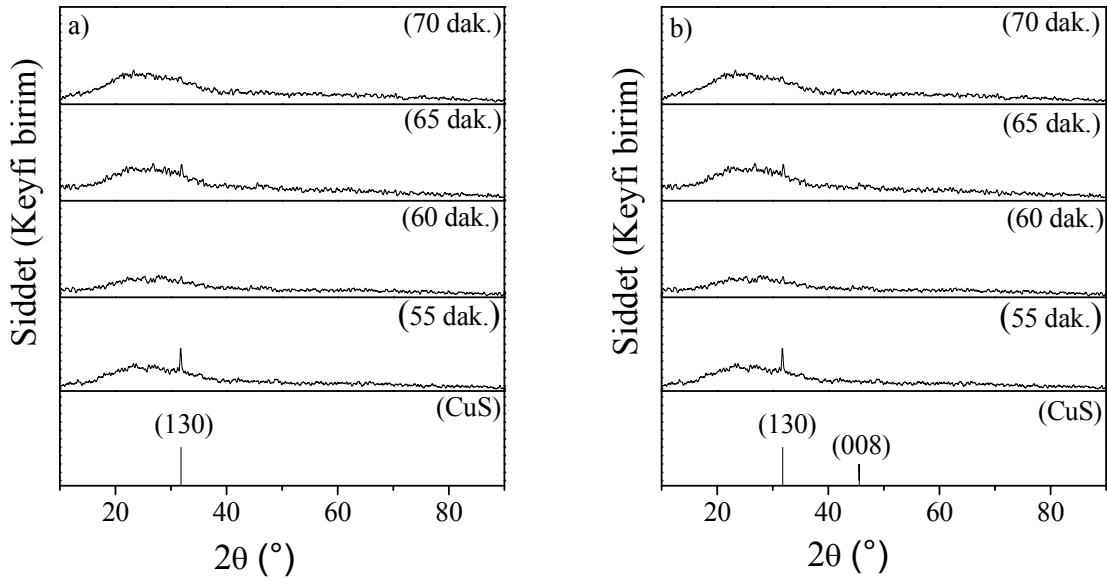


Şekil 3.5 Amorf CuS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği.

Şekil 3.5 de görüldüğü gibi, elde edilen amorf ince filmlerin enerji band aralığı değeri 2.13-2.75 eV aralığında değişmektedir.

3.2. Polikristal CuS İnce Filmler

3.2.1 Yapısal Özellikleri



Şekil 3. 6 CuS ince filmlerin XRD desenleri a) 1 dak. b)1 sa.

Şekil 3. 6a-b de bakır kaynağı ve kompleks maddenin 1 dak. ve 1 sa. karıştırılmasıyla elde edilen ince filmlerin XRD desenleri gösterilmiştir. XRD desen incelendiğinde $2\theta \approx 31.757$ de difraksiyon piki 55-60-65 dak. üretilen tüm filmlerde gözlenmiştir. Fakat 55 dak. üretilen filmlerde daha şiddetlidir. Bu pik hekzagonal yapıdaki CuS ün (103) yüzeyiyle indekslenmiştir [6]. Ayrıca, kaynağın ve kompleks maddenin 1 sa. karıştırıldığı ve 60-65 dak. üretilen filmlerin XRD desenine göre $2\theta \approx 45.545$ de küçük bir pik bulunmaktadır (Şekil 3.6b). Bu küçük pik (008) düzlemiyle ilişkilendirilmiştir [6]. 70 dak. üretilen filmlerin hepsi amorf yapı göstermiştir. Şekil 3.6a-b e göre Cu kaynağı ve kompleks maddenin etkileşme süreci uzun olursa yeni pik yönelimleri desende gözlenebilir.

XRD desenlerinden, CuS ince filmlerin tanecik boyutu (130) piki için Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplandı (Eş.7).

$$D = \frac{0.9\lambda}{w \cos \theta}$$

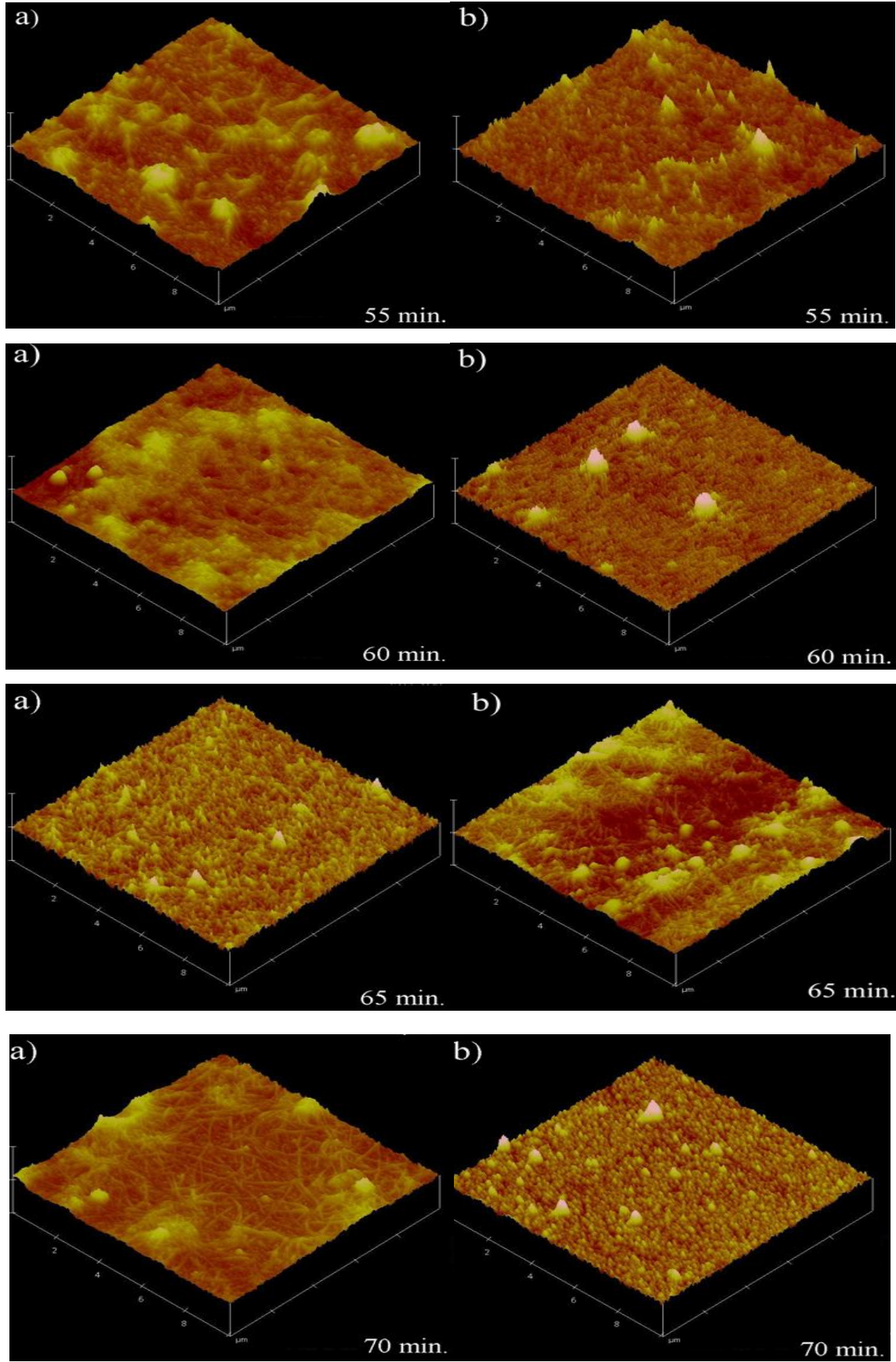
(7)

burada λ X ışını kaynağının dalga boyu, w difraksiyon pikinin yarısından ölçülen difraksiyon çizgisinin genişliğidir ve θ Bragg açısıdır. Tablo 3.1 de (130) piki için hesaplanan tanecik boyutu değerleri gösterilmiştir.

Tablo 3. 1 CuS ince filmlerin bazı özellikleri.

İnce filmin kodu	İlk süreç	İkinci süreç	Depolama zamanı (dak.)	Film kalınlığı (nm)	Tanecik boyutu (nm)	Yüzey pürüzlülüğü (nm)
FFF26	✓		55	358.377	70	105.62
FFF32		✓	55	304.907	42	94.315
FFF27	✓		60	323.470	11	83.803
FFF33		✓	60	190.917	14	73.953
FFF28	✓		65	254.887	12	77.007
FFF34		✓	65	165.070	35	65.532
FFF29	✓		70	119.424	-	61.203
FFF35		✓	70	117.656	-	32.657

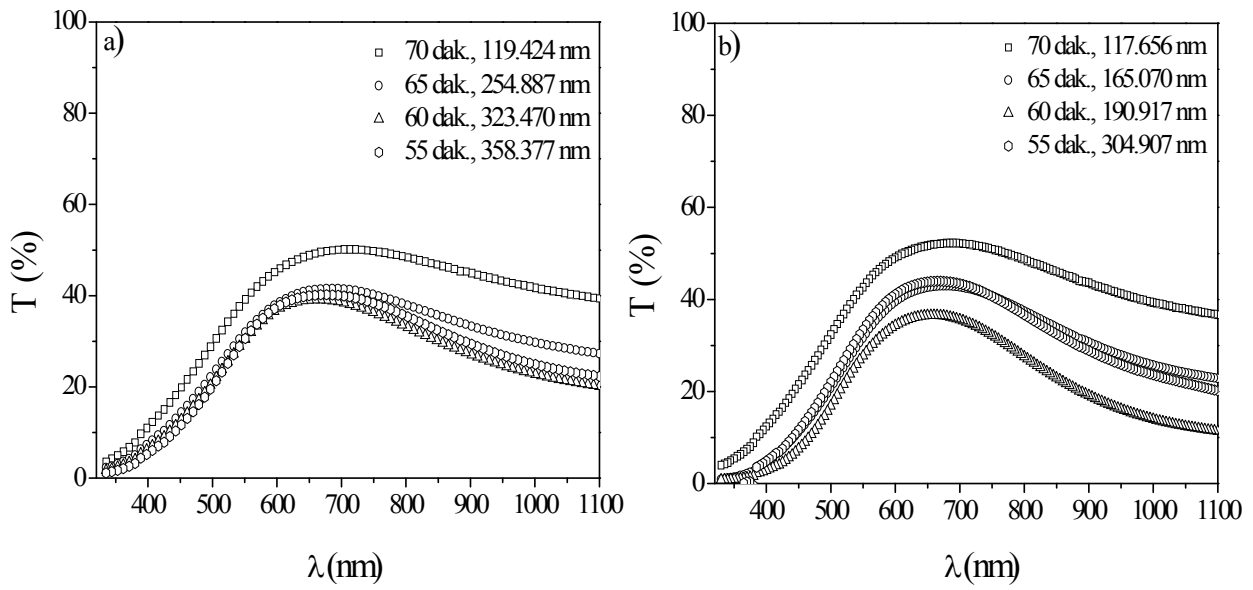
Şekil 3.7a-b ilk ve ikinci süreçlerde depo edilen CuS ince filmlerin AFM görüntüleri gösterildi. Yüzey pürüzlülüğü değerleri her iki süreç için Tablo 3.1 de gösterildi. Tablo 3.1 e göre filmler aynı zamanda üretilmiş olmalarına rağmen, ikinci süreçten elde edilen filmlerin yüzey pürüzlülüğü ilk süreçten biraz daha küçüktür. Bu farklılık banyo hazırlama süreçlerindeki farklılıktan kaynaklanabilir. Buna ek olarak, film kalınlığı azaldıkça hem tanecik değeri hem de yüzey pürüzlülük değeri azalmıştır. Araştırmacılara göre tanecik boyutu ve yüzey pürüzlülüğü azaldıkça film kristal yapıdan amorf yapıya dönüşmesi beklenir [7]. Bu düşüncüyü bizim sonuçlarımızda destekler durumdadır (Şekil 3.6a-b).



Şekil 3.7 CuS ince filmlerin AFM görüntüleri a) 1 dak. b) 1 sa.

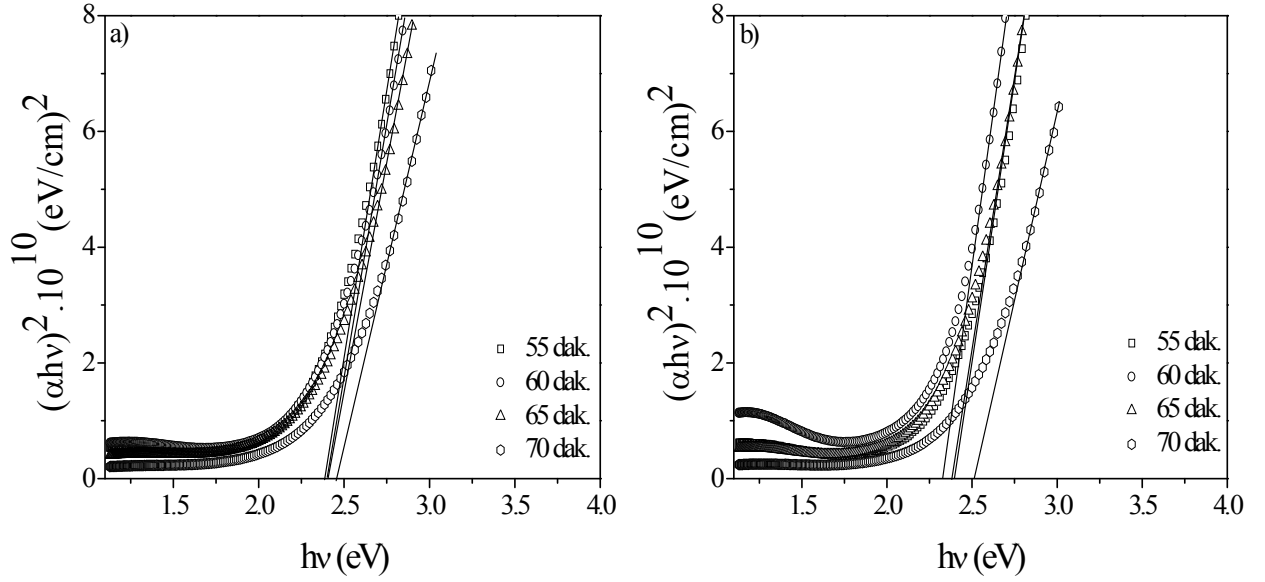
3.2.2 Optiksel Özellikleri

İnce filmlerin optik geçirgenlik spektrumları Şekil 3.8 a-b de gösterildi. Genel olarak, geçirgenlik kalınlık azaldıkça arttı. İkinci süreçten elde edilen ince filmin ortalama UV geçirgenlik oranı ilk sürecinkinden daha düşüktür. Görünen bölgedeki geçirgenlik oranındaki fark yaklaşık %3 dür. Karakteristik UV-vis soğurma band kenarı ilk ve ikinci süreç için 611 ve 637 nm de merkezlenmiştir.



Şekil 3.8 CuS ince filmlerin geçirgenlik deseni a) 1 dak. b) 1 sa.

Bu filmlerin optik band aralıkları soğurma spektrumları yardımıyla belirlendi (Eş. 6). İlk ve ikinci süreçten elde edilen filmlerin optik band aralıkları değerleri 2.39 -2.45 eV ve 2.34-2.48 eV aralığında değiştiği tespit edildi. Bu değer aralığı daha önceki çalışmalarla uyumludur [8-9]. Ayrıca, ince filmin kalınlığı arttıkça band aralığı değerinin azaldığı görülmüştür. Benzer bir durum Mageshwari ve arkadaşları tarafından da gözlenmiştir [9].

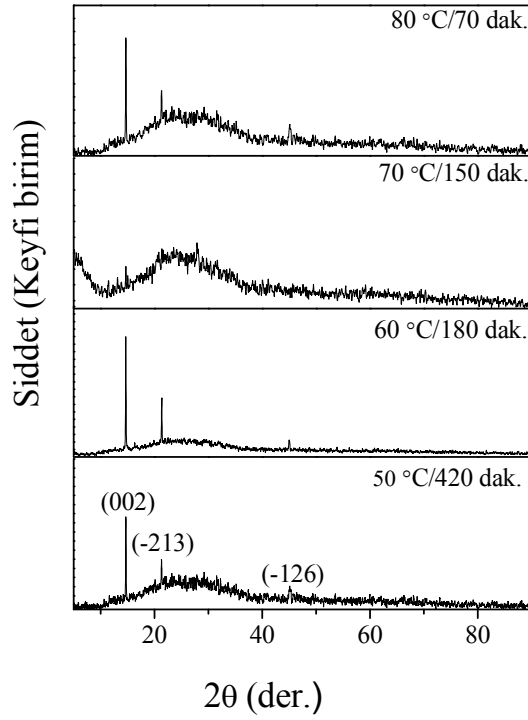


Şekil 3.9 CuS ince filmler için $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafiği a) 1 dak. b) 1 sa.

3.3 Polikristal Cu_2S İnce Filmler

3.3.1 Yapısal özellikleri

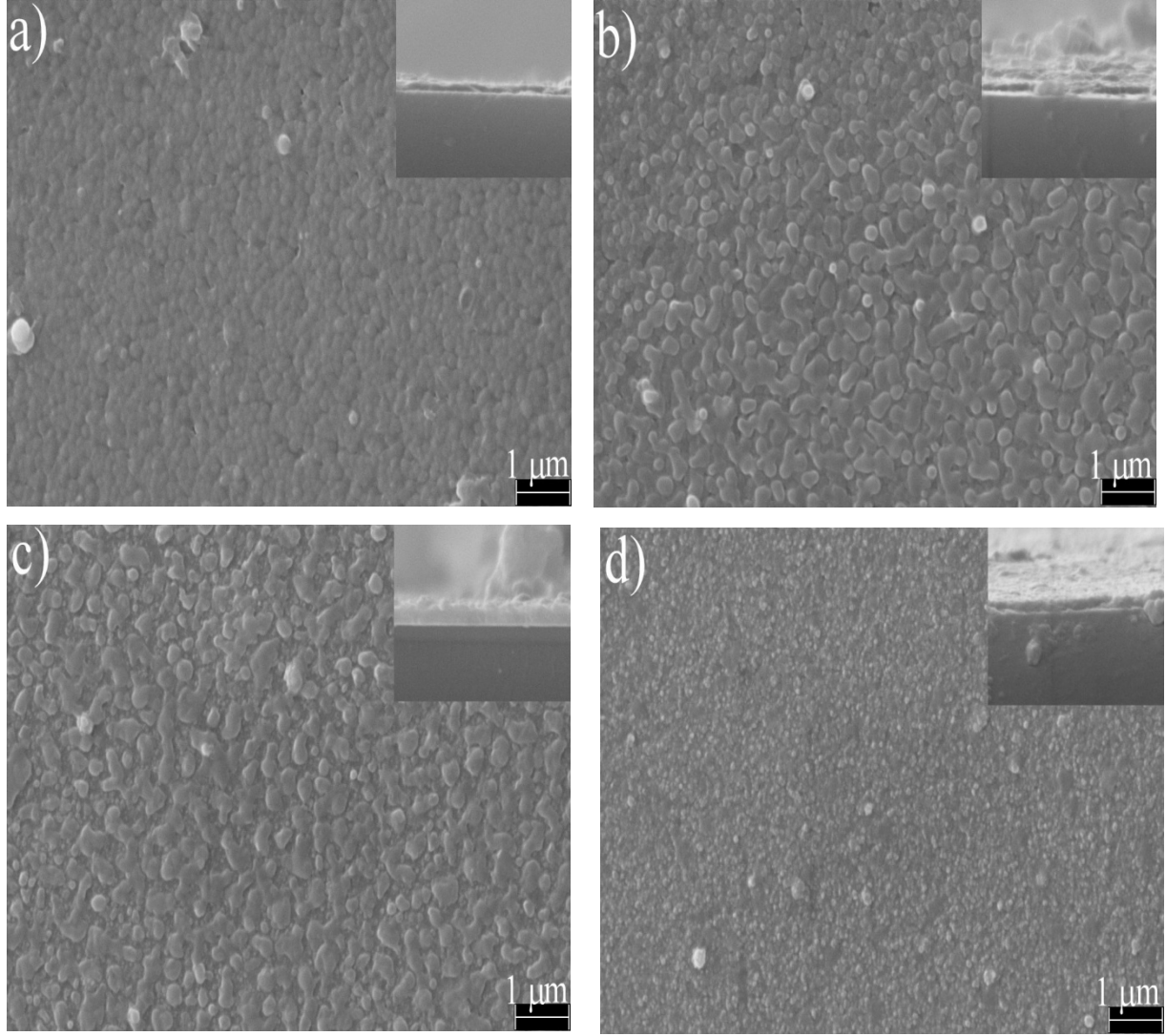
Cu_2S ince filmlerin XRD desenleri Şekil 3.10 da gösterildi. Polikristal ince filmler 14.66° da şiddetli bir pik, 21.35° ve 45.01° de zayıf pikler tespit edildi. Bu pikler monoklinik yapıdaki Cu_2S ün (002), (-213) ve (-126) düzlemleriyle tanımlandı [10]. Şekilden görüldüğü gibi 60 $^\circ\text{C}/180$ dak. elde edilen filmler 50 $^\circ\text{C}/420$ dak. ve 80 $^\circ\text{C}/70$ dak. da elde edilen filmlere göre daha iyi kristal yapı gösterirlerken, 70 $^\circ\text{C}/150$ dak. da depo edilen filmler en zayıf kristal yapıya sahiptirler. Bu farklılık depolama zamanı ve sıcaklık arasındaki ilişkiden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden, polikristal ince film elde etmek için optimum reaksiyon zamanı ve sıcaklığını belirlemek çok önemlidir.



Şekil. 3.10 Farklı depolama şartlarında elde edilen Cu_2S ince filmlerin XRD desenleri.

Eşitlik 1 den, 50 °C/420 dak., 60 °C/180 dak. ve 80 °C/70 dak. elde edilen ince filmlerin (002) pikinin tanecik boyutu sırasıyla 180 nm, 259 nm ve 151 nm olarak hesaplandı. Tanecik boyutundaki fark filmin kristallikteki değişimden dolayıdır. Bu durumu filmlerin XRD desenleride desteklemektedir. Yapısal incelemelere göre optimum depolama sıcaklığı ve zamanı 60 °C/180 dak. gerçekleşmiştir. Bu şartta üretilen filmin tanecik boyutu daha büyük ve sahip olduğu piklerin şiddeti daha fazladır. Kısacası depolama sıcaklığı ve zamanı kristal yapı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Cu_2S ince filmlerin yüzey morfolojileri ve kesit görüntüleri Şekil 3.11 de gösterildi.



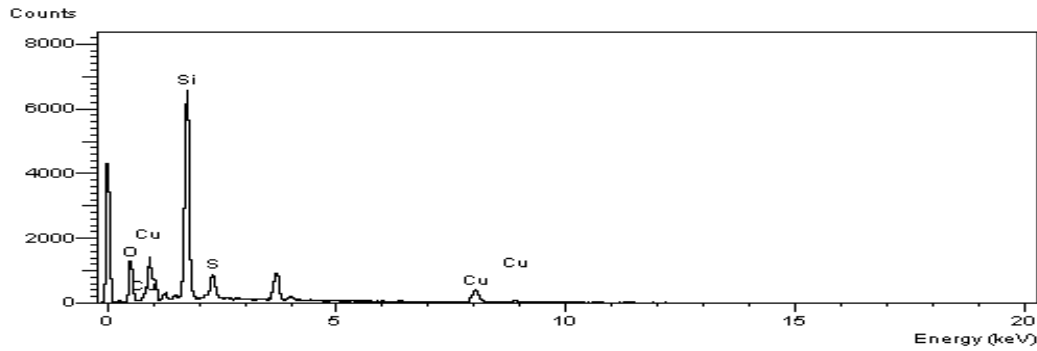
Şekil 3. 11 Farklı depolama sıcaklıklarında ve zamanlarda elde edilen Cu_2S ince filmlerin SEM yüzey ve kesit görüntüleri a) 50 °C/420 dak., b) 60 °C/180 dak., c) 70 °C/150 dak. ve d) 80 °C/70 dak..

SEM görüntülerine göre, ince filmlerin kalınlıkları 155 ile 352 nm aralığında değişmektedir. Şekil 3.11 de 60 °C/180 dak. elde edilen ince filmlerin tanecik boyutu 50 °C/420 dak. ve 80 °C/70 dak. elde edilen filmlerin tanecik boyutuna göre daha büyük gözükmetedir. EDX analiz sonuçları 70 °C/150 dak. üretilen filmler hariç tüm filmlerin Cu/S atomik oranlarının 2:1 e yakın olduğunu gösterdi (Table 1). 70 °C/150 dak. de üretilen film Cu_xS ün farklı bir fazı olabilir. Sadece öngörü olan bu düşünce ancak XPS analizi sonucu doğrulanabilir.

Tablo 3.2 Farklı depolama zamanı ve sıcaklıklarda üretilen Cu₂S ince filmlerin EDX sonuçları.

Deposition time (min.)	Deposition temperature (°C)	Atomic ratio (Cu/S) (%)
420	50	2.02
180	60	1.96
150	70	1.31
70	80	2.01

Şekil 3.12 de 80 °C/70 dak. elde edilen filmlerin EDX spektrumu gösterilmiştir. Spektrometre Cu ve S varlığını doğrulamaktadır. EDX tarafından tesbit edilen Si ve O elementleri cam alt tabandan geldiği düşünülmektedir. SEM görüntülerini daha iyi alabilmek için filmler Au ile kaplanmıştır. Bu yüzden Şekil 3.12 deki tanımlanmamış pik altın elementine aittir.



Şekil 3.12 80 °C/70 dak. elde edilen Cu₂S ince filmlerin EDX spektrumu.

3.3.2 Elektriksel özellikleri

İnce filmlerin dirençlerini, taşıyıcı konsantrasyonlarını ve Hall mobilitelerini belirlemek için Van der Pauw metodu kullanıldı. Hall Effect ölçüm sistemi ile elde edilen filmlerin elektriksel özellikleri ile ilgili sonuçlar Tablo 3.3 de gösterildi.

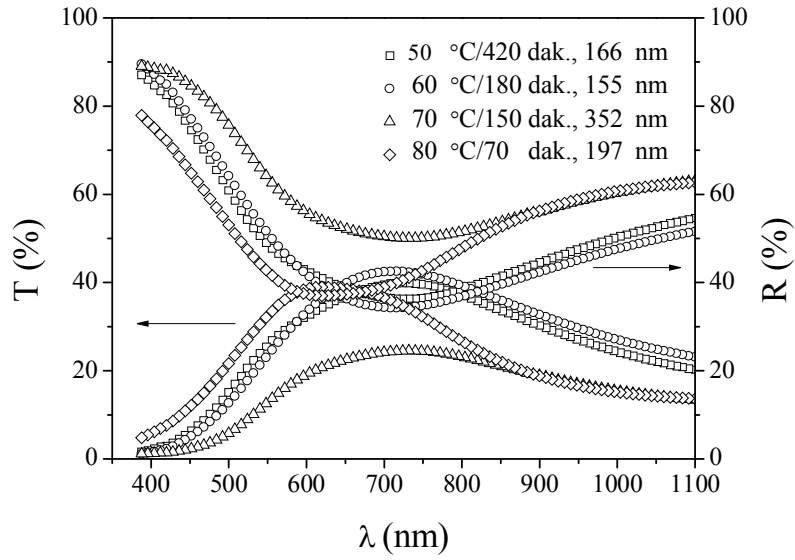
Tablo 3.3 Farklı depolama şartlarında elde edilen Cu₂S ince filmin elektriksel parametreleri.

Depolama ortamı (°C / min)	Elektriksel direnç (Ω·cm)	Hall mobilitesi (cm ² /V·s)	Taşıyıcı konsantrasyonu (cm ⁻³)
50 / 420	4.71×10 ⁻³	26.98	4.914×10 ¹⁹
60 / 180	4.59×10 ⁻³	36.15	3.764×10 ¹⁹
70 / 150	13.8×10 ⁻³	15.16	1.701×10 ²⁰
80 / 70	6.77×10 ⁻³	134.6	6.85×10 ¹⁸

Elde edilen tüm filmler p-tipi elektriksel iletkenlik göstermiştir. En düşük elektriksel direnç 60 °C/180 dak. depolanan filmlerde tespit edilirken en yüksek direnç 70 °C/150 dak. depo edilen filmlerde gözlenmiştir. Bu değişim yapısal özelliklerinden kaynaklanabilir. Çünkü filmler amorf yapıdan kristal yapıya doğru değişim gösterdiğinde tanecik sınır saçılmaları azalır. Bu azalma filmlerin elektriksel dirençlerinde azalmaya neden olur. Bu yargı, XRD ve SEM analizleri tarafından da desteklenmektedir. Taşıyıcı konsantrasyonu 6.85×10¹⁸ dan 1.701×10²⁰ (cm⁻³) ye değişirken mobilité 15.16 dan 134.6 cm²/V.s ye değişmiştir.

3.3.3 Optik özellikleri

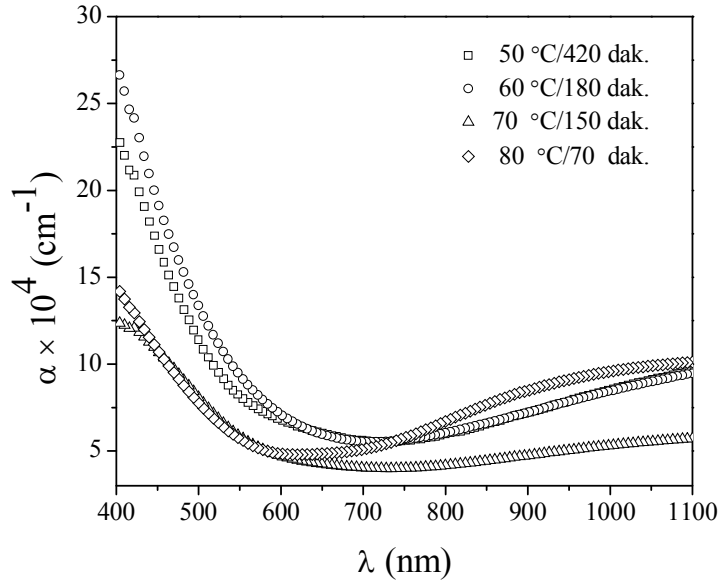
Cu₂S ince filmlerin 400-1100 nm aralığında ölçülen geçirgenlik spektrumu Şekil 3.13 da gösterildi.



Şekil 3. 13 Farklı depolama sıcaklığında ve zamanında elde edilen Cu_2S ince filmlerin dalga boyuna karşı optik geçirgenlik ve yansımaya grafiği.

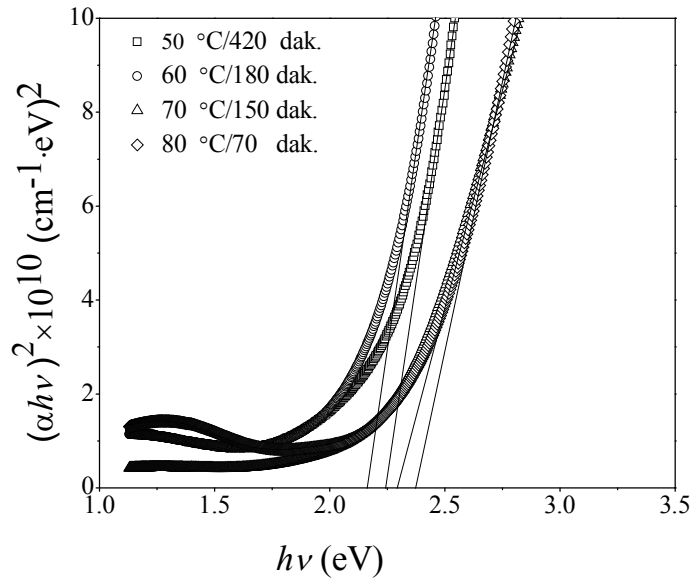
Şekil 3.13 de görüldüğü gibi, geçirgenlik spektrumunda 400-1100 nm aralığında girişim deseni görülmedi. Görünen bölgede ortalama geçirgenlik ortalama %25 kadardır. Optiksel geçirgenlikteki azalma veya soğurmadaki artış ince filmdeki kusurların varlığından dolayı ışık saçılmalarındaki artışa veya film kalınlığına bağlanabilir. İnce filmlerin kırılma spektrumunda Şekil 13 de gösterildi. Tüm örnekler için ortalama yansımaya değeri görünen bölgede %30 kadardır. Filmlerin soğurma sabiti Eş. 3 kullanılarak belirlendi.

Şekil 3.14 da değişik depolama şartlarında elde edilmiş filmlerin soğurma sabitinin dalga boyuna karşı değişimi gösterildi. Soğurma sabiti değeri şekildende açıkça görüldüğü gibi 10^4 cm^{-1} mertebesinde.



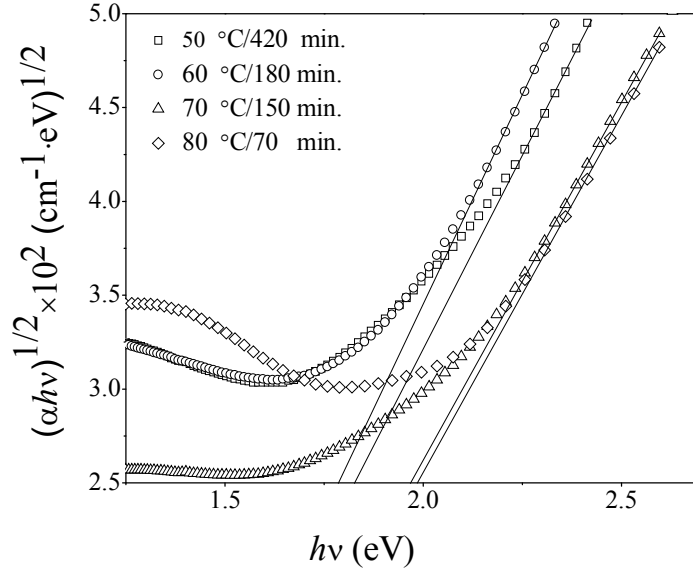
Şekil 3.14 Cu₂S ince filmlerin soğurma sabitinin dalga boyuna göre değişimi.

50 °C/420 dak., 60 °C/180 dak., 70 °C/150 dak. ve 80 °C/70 dak. da elde edilen filmlerin direk izinli enerji band aralığı sırasıyla 2.23, 2.16, 2.30 ve 2.37 eV dır (Şekil 3. 15). Bu sonuçlar daha önce çalışan araştırmaların sonuçlarıyla uyumludur [11-13].



Şekil 3. 15 Cu₂S ince filmler için çizilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği.

Şekil 3.16 da gösterildiği gibi, ince filmlerin dolaylı izinli band aralığı değeri 1.79-1.99 aralığında değişmektedir.



Şekil 3. 16 Cu₂S ince filmler için çizilen $(\alpha hv)^{1/2} - hv$ grafiği.

Grafiklerde depolama şartlarına göre enerji band aralığı değerlerinde bir değişme gözlemlendi. Büyütme parametrelerine göre enerji band aralığındaki değişme Sagade et al. [13] tarafındanda gözlemlendi. Band aralığındaki azalma filmlerin yapısındaki değişime bağlanabilir XRD ölçümlerinde görüldüğü gibi.

3.4 Katkılama İşleminin Gerçekleştirildiği CuS İnce Filmler

Elde edilen ince filmlere katkılama işlemi gerçekleştirilmiş ve XRD, EDX ve AFM hizmet alımları gerçekleştirilmiştir. Fakat eldeki veriler yorumlanıp makale olarak hazırlanmadığından sonuç raporuna eklenmemiştir. Verilerin en kısa sürede makale formatında düzenlenmesi planlanmaktadır.

3.5 Yeni Kimyasal Depolama Metodunun Cu_xS İnce Filmlere Uygulanması

Long ve ekibi [4] tarafından ZnS ince filmlere uygulanan kimyasal depolama metodu Cu_xS ince filmlere uygulanmıştır. Fakat araştırmacının ZnS ince filmlerde elde ettiği başarı elde edilememiştir.

4.1 TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada öncelikle amaçlanan CBD yöntemiyle chalcocite (Cu_2S), djurleite ($\text{Cu}_{1.95}\text{S}$), digenite ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$), anilite ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$) ve covellite (CuS) ince filmleri düşük sıcaklıkta polikristal formda elde etmekdi. İlgili bileşiğin CuS ve Cu_2S fazları XRD, EDX, elektriksel ve optiksel sonuçlara göre elde edildiği kabul edilmiştir. Diğer fazları yasak enerji aralığı, kırılma indisi gibi optiksel özellikleri literatür sonuçlarıyla ve XRD desenlerinde bileşiklerin PDF kartlarıyla uyumlu pikler gözlenmiş olmasına rağmen şiddetleri çok az olmasından dolayı net bir karar verilememiştir. Bundan dolayı üniversitemiz bünyesinde hizmet veren TAUM'un da aktif olarak kullanılabilecek XPS cihazının hem üniversitemizde hem de çevre illerdeki üniversitelerde yüzey analizi çalışan araştırmacıların cihazı aktif olarak kullanacakları araştırmacı tarafından düşünülmektedir.

Tek fazlı CuS ve Cu_2S filmlerin elde edilmesi ve filmlerin tekrarlanabilir olması çalışmada genel anlamda başarıya ulaşıldığının göstergesidir. Elde edilen filmlerin elektriksel ve optiksel parametreleri literatürle oldukça uyumludur.

Yapılan tüm deneysel gözlemler ve yapısal, elektriksel ve optiksel analizler göstermiştir ki, CBD metoduyla ince film elde edilmesi sırasında en etkili ilk faktör depolama sıcaklığı ve zamanı arasındaki uyumdur. Eğer oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışılıyorsa mutlaka depolama süresi daha uzun tutulmalıdır. Bu aşamada en çok dikkat edilmesi gereken alt taban üzerinde kopmaların ne zaman gerçekleştiğini tespit etmektir. Alt taban çok uzun süre banyonun içerisinde tutulursa depolama işlemi gerçekleşmez. Bu aşamada gözlemin çok dikkatli yapılması gerekmektedir. Suyun kaynama noktasını geçmeyecek şekilde yüksek sıcaklıklarda çalışılıyorsa depolama süresi kısa tutulmalıdır. Çünkü yüksek sıcaklık tepkimeyi hızlandıracak ve uzun depolama sürelerinde film eldesi söz konusu olmayacaktır. Film eldesinde ikinci en etkili faktör banyonun içeriğidir. Kullanılan kompleks madde öncülün çözeltiye yavaş veya hızlı bırakılmasında etkilidir. Bu da filmin steometrik yapısını etkiler. Ayrıca çözeltinin pH değerini sabitlemek için kullanılan tampon maddenin, elementlerin kaynaklarının ve onların molar oranları filmin oluşumunda etkilidir. Üçüncü en önemli faktör alt tabanların temizliğidir. Alt tabanın temizleme asidinde uzun tutulması yapısında deformasyonlara sebep olur. Bu deformasyonların filmin yüzeye tutunmasını kolaylaştırmasına rağmen, XRD, SEM, Hall etki ölçüm ve uv-VIS spektrometre sonuçlarını negatif olarak etkilemektedir.

Bu çalışmadan yapılan yayınlar ve sunum aşağıda sıralanmıştır;

- Optical properties of amorphous CuS thin films deposited chemically at different pH values, Journal of Alloys and Compounds 516 (2012) 20– 26.
- Characterization of High Quality Chalcogenide Thin Film Fabricated by Chemical Bath Deposition DOI : 10.1007/s13391-012-2099-6, Electronic Materials Letters.
- Effects of different deposition conditions on the properties of Cu₂S thin films, Philosophical Magazine (Revizyonu sunuldu).
- Comparative study of the properties of CuS thin films deposited from different bath processes, Current Applied Physics (İncelemede).
- Kimyasal depolama yöntemiyle farklı depolama sıcaklıklarında üretilen amorf cus ince filmlerin optik özellikleri, ADIM FİZİK GÜNLERİ-II 25-27 Nisan 2012 Denizli (sunum).

KAYNAKLAR

- [1] X. Liao, N. Chena, S. Xub, S. Yanga, J. Zhub, Journal of Crystal Growth 252 (2003) 593–598.
- [2] G. Muncea, K. Parker, A. Holt, A. Hopea, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 295 (2007) 152–158.
- [3] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Materials Chemistry and Physics 65 (2000) 1±31.
- [4] F. Long, W. Wanga, Z. Cui, L. Fan, Z. Zou, T. Jia, Chem. Phys. Lett. 462 (2008) 84–87..
- [5] D.K. Dwivedi, Dayashankar, B.B. Singh, M. Dubey, J. Non-Cryst. Solids 356.
- [6] Y. Choi, N. Kim, J. Park, W. Lee, Materials Science and Engineering B 171 (2010) 73.
- [7] A.K. Diab, M.M. Wakkad, E.Kh. Shokr, W.S. Mohamed, Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010) 1381.
- [8] Lazcano Y, Martínez H, et al., Thin Solid Films 517 (2009) 5951–5955.
- [9] K. Mageshwari, S. Mali, et al., Prog Solid State Chem, 39 (2011) 108-113.
- [10] Powder Diffraction File, card no: 73-1138.
- [11] I. Grozdanov and M. Najdoski, Solid State Chem. 114 (1995) 469.
- [12] H. Pathan, J. Desai and C. Lokhande, Appl. Surf. Sci. 202 (2002) 47.
- [13] A. Sagade, N. Deshpande, D. Chavhan, R. Sharma and et al., Radiat. Eff. Defect Solids 162 (2007) 77.