

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

InSe’NİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK BÜYÜTÜLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

SENİYE YÜKSEL

HAZİRAN 2015

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

InSe'NİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK BÜYÜTÜLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

SENİYE YÜKSEL

HAZİRAN 2015

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün Onayı.

.../.../.....

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

Müdür

Bu tezi Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Cevdet COŞKUN

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Cevdet COŞKUN

Doç. Dr. Mustafa Serkan SOYLU

Doç. Dr. Emre GÜR

ÖZET

InSe' NİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEL, Seniye

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Cevdet COŞKUN

Haziran 2015, 62 sayfa

Bu çalışmada, deiyonize su (DI) çözücüsü içinde indiyum (III) sülfat hidrat ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve selenyum dioksit (SeO_2) tuzları kullanılarak ITO üzerine elektrokimyasal büyüme tekniğiyle InSe ince filmleri büyütülmüştür. Büyütme parametrelerinden pH; 2-3 aralığında, büyüme potansiyeli; -0,600 V ile -0,730 V aralığında ve sıcaklık ise; 30 °C ile 90 °C aralığında değiştirilerek optimum film karakteristikleri elde edilmeye çalışılmıştır. Yapısal ve optiksel anlamda en kaliteli ince film InSe bileşiklerin bir saatlik büyüme süresi için, DI çözücüsünde 85 °C sıcaklık değerinde, $2 \cdot 10^{-3}$ M indiyum (III) sülfat hidrat ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve $1 \cdot 10^{-3}$ M selenyum dioksit (SeO_2) bileşiği kullanılarak, -0,730 V katodik potansiyelde ve çözelti pH'sının 2 olduğu durumda büyütüldüğü görülmüştür. X-Işını kırınım (XRD) desenlerinden elde edilen filmlerin polikristal yapıda oldukları ve (110) tercihli yönelimlere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Soğurma ölçümlerinden, optimum yapısal özellikler sergileyen InSe ince filmlerin yasak enerji aralıklarının 2,12 eV civarında olduğu hesaplanmıştır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımıyla büyütülen InSe filmlerinin yüzey yapısının incelemesiyle ortalama pürüzlülük değerinin 172,08 nm civarında olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal büyüme, InSe, XRD, AFM

ABSTRACT
ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND
CHARACTERIZATION OF InSe

YÜKSEL, Seniye

Giresun University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master's Thesis

Supervisor: Professor Cevdet COŞKUN

June 2015, 62 pages

In this work, InSe thin films were grown on ITO by electrochemical deposition technique using indium (III) sulphate hydrate ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) and selenium dioxide (SeO_2) in DI water. In order to obtain optimum film characteristics, growth parameters were changed such as between 2-3, potential between -0,600 and -0,730 V, temperature 30 °C and 90 °C. The best quality InSe thin films have been obtained from $2 \cdot 10^{-3}$ M indium (III) sulphate hydrate ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) and $1 \cdot 10^{-3}$ M selenium dioxide (SeO_2) within DI water of 85 °C for one hour, at the pH= 2 and V= -0,730 V. It was observed from the XRD measurements that the InSe thin films grown by ECD were in polycrystal form having the (110) preferred orientation. The band gap values of the optimum InSe thin films were measured as 2,12 eV from the absorption measurements. The atomic force microscopy (AFM) measurements showed that the average roughness value of the surfaces of InSe films obtained by electrochemical deposition technique was around of 172,08 nm.

Keywords: Electrochemical deposition, InSe, XRD, AFM

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu alıŐma Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü ve Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde yapılmıŐtır.

Yüksek Lisans Tez çalıŐmalarım kapsamında, çalıŐmanın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini ve bilgilerini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Cevdet COŞKUN'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Tez süresince görüş, öneri ve bilgilerinden faydalandığım ve çalıŐmalarım sırasında yapmış oldukları katkılardan dolayı Sayın Doç. Dr. Emre GÜR'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Kübra DEMİR'e teşekkür ederim. ÇalıŐmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Saim TOPÇU'ya teşekkür ederim. Laboratuvarıda beraber çalıŐtığım arkadaşlarım Nilgün SÜR, Esra NURDEMİR ve Hüseyin UZLU'ya manevi destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca katkılarından dolayı Fizik Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL'a ve bölüm elemanlarına teŐekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında bana her türlü desteği sağlayan canım aileme en içten teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
TABLolar DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGELER DİZİNİ	IX
1.GİRİŞ	1
1.1. InSe ve özellikleri	3
1.2. Elektrokimya	5
1.2.1.Elektrotlar	6
1.2.1.1. Referans elektrot	6
1.2.1.2. Karşıt elektrot	7
1.2.1.3. Çalışma elektrotu	8
1.2.2. Elektriksel çift tabaka	8
1.2.2.1. Faradayik ve faradayik olmayan yöntemler	8
1.2.2.2. Çözelti-elektrot arayüzeyinin yapısı	8
1.2.3. Reaksiyonlar	9
1.2.3.1. İndirgenme reaksiyon	9
1.2.3.2. Yükseltgenme reaksiyonu	10
1.2.4. Elektrokimyasal hücreler	10
1.3. Kimyasal İşlemler	11
1.3.1. Voltametri	11
1.3.1.1. Dönüşümlü voltametri	11
1.3.2. Elektroliz	13
1.4. X-Işınları	13
1.4.1. X- Işınlarnın üretilmesi	13
1.4.1.1. X- ışınlarının kırınımı (XRD)	14
1.4.2. Temel soğurma olayı	16
1.4.2.1. Doğrudan band geçişi	17

1.4.2.2. Dolaylı band geçişi	18
1.4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	19
2.MATERYAL VE METOT	21
2.1 Büyütme İşleminde Kullanılan Alt Taban Malzemelerin Temizliği	21
2.2. InSe'nin Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi	22
2.3. Büyütme Parametreleri	23
2.4. Yapısal ve Optiksel Karakterizasyon	24
2.4.1. X-ışınımı kırınımı ile tanecik büyüklüğünün hesabı	24
2.4.2. Soğurmadan bant aralığının tayini	25
3. ARAŞTIRMA BULGULAR	28
3.1. InSe İnce Filmlerinin Yapısal ve Optik Karakterizasyonu	28
3.1.1. InSe1 Numunesinin İncelenmesi	28
3.1.2. InSe2 Numunesinin İncelenmesi	31
3.1.3. InSe3 Numunesinin İncelenmesi	33
3.1.4. InSe4 Numunesinin İncelenmesi	35
3.1.5. InSe5 Numunesinin İncelenmesi	37
3.1.6. InSe6 Numunesinin İncelenmesi	39
3.1.7. InSe7 Numunesinin İncelenmesi	42
3.2. AFM ile Morfolojik Karakterizasyon	44
4.TARTIŞMA VE SONUÇ	46
5.KAYNAKLAR	47
6. ÖZGEÇMİŞ	52

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. InSe'nin bazı fiziksel özellikleri	3
Tablo 2.1. Deiyonize su çözücüsünde elektrokimyasal olarak büyütülen InSe ince filmlerin büyütme parametreleri	24
Tablo 3.1. InSe1 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri	29
Tablo 3.2. InSe2 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri	31
Tablo 3.3. InSe3 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri	33
Tablo 3.4. InSe4 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri	35
Tablo 3.5. InSe5 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri	38
Tablo 3.6. InSe6 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri	40
Tablo 3.7. InSe7 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. γ - InSe polikristalinin yapısı	4
Şekil 1.2. γ -In ₂ Se ₃ 'de band aralığının kompozisyona bağlı değişimi	5
Şekil 1.3. Ag/AgCl referans elektrodu	7
Şekil 1.4. Platin Karşıt Elektrotlar	7
Şekil 1.5. Metal-çözelti arayüzeyi	9
Şekil 1.6. Galvanik hücreve Elektrolitik hücre	10
Şekil 1.7. Dönüşümlü Voltammogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi	12
Şekil 1.8. Tipik bir dönüşümlü voltamogram (C-V) gösterimi	12
Şekil 1.9. X-Işınlarının üretilmesi	13
Şekil 1.10. Bragg yansımasının gösterimi	15
Şekil 1.11. Yarıiletken de temel soğurma spektrumu	17
Şekil 1.12. Doğrudan bant geçişi; (a) Soğurma, (b) Işıma	18
Şekil 1.13. Dolaylı bant geçişi; (a) Soğurma, (b) Işıma	19
Şekil 1.14. AFM cihazının çalışma prensibi	20
Şekil 2.1. Tavlama fırını	21
Şekil 2.2. Elektrokimyasal ince film büyütme sistemi (Gamry Reference 600 Potentiostat/Galvanostat)	22
Şekil 2.3. Bir fotonun optik soğurması	26
Şekil 2.4. Işığın soğurulması	26
Şekil 3.1. InSe1 ince filminin XRD grafiği	28
Şekil 3.2. ITO filmler için kaydedilen x-ışınları sonucu	29
Şekil 3.3. InSe1 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri	30
Şekil 3.4. InSe2 ince filminin XRD grafiği	31
Şekil 3.5. InSe2 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b)soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri	32
Şekil 3.6. InSe3 ince filminin XRD grafiği	33
Şekil 3.7. InSe3 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri	34

Şekil 3.8. InSe4 ince filminin XRD grafiği	35
Şekil 3.9. InSe4 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri	36
Şekil 3.10. InSe5 ince filminin XRD grafiği	37
Şekil 3.11. InSe5 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri	39
Şekil 3.12. InSe6 ince filminin XRD grafiği	40
Şekil 3.13. InSe6 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) Soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri	41
Şekil 3.14. InSe7 ince filminin XRD grafiği	42
Şekil 3.15. InSe7 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafik	44
Şekil 3.16. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütölen InSe4 numunesinin 3µm x 3µm düzleminde 3 boyutlu AFM görüntöleri	45
Şekil 3.17. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütölen InSe4 numunesinin 3µm x 3µm düzleminde 2 boyutlu AFM görüntöleri	45

SİMGELER DİZİNİ

E_g	Yasak Enerji Aralığı
$\hbar\omega_g$	Fotonun Enerjisi
q	Kapasitör üzerinde biriken yük
V	Kapasitörün potansiyeli
C	Kapasitans
λ	Dalga Boyu
H	Planck Sabiti
I_0	Doyma Akımı
k	Boltzmann Sabiti
α	Soğurma Katsayısı
ν	Frekans
eV	Elektron Volt
nm	Nanometre
V	Volt
Å	Angstrom
cm	Santimetre
e	Elektronun yükü
g	Gram

M	Molarite
mM	Milimolar
°C	Santigrat derece
ρ	Özdirenç
Ω	Ohm
σ	Elektriksel iletkenlik

KISALTMALAR

InSe	İndiyum Selen
ITO	İndiyum Kalay Oksit
XRD	X-Işını Kırınımı
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CV	Dönüşümlü Voltametri
DI	Deiyonize Su

1. GİRİŞ

Elektronik teknolojisinin temeli olan yarıiletkenler, temel devre elemanları olan diyot, eklem transistor ve alan etkili transistörler gibi elektronik aygıtlarla birlikte lazer diyot, modülatör, dedektör gibi optoelektronik aygıtların üretiminde kullanılmaktadır.

Son zamanlarda iletken altlıklar üzerinde oluşturulan yarıiletken bileşik ince filmler ise gelişen teknoloji ile birlikte aygıt yapımında büyük ilgi çekmiştir. İnce filmler ile onların yapısal, elektriksel ve optik özellikleri ve bunlar arasındaki ilişkinin araştırılması sonucunda birçok yeni kullanım alanı geliştirilmiştir. İnce film elde edilmesi için Vakum Altında Buharlaştırma (Vacuum Evaporation), Moleküler Beam epitaksi (MBE), Hızlı Buharlaştırma (Flash Evaporation), Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapour Deposition), Van Der Walls Epitaksi (Van Der Walls Epitaxy), Sıralı Termal Buharlaştırma (Sequential Thermal Evaporation) ve Elektrokimyasal Büyütme (Electrodeposition) gibi pek çok büyütme tekniği vardır. Fakat elektrokimyasal büyütme tekniği; basit, ucuz olmakla birlikte anahtarlama ve heterojunction gibi uygulama aygıtlarının yüksek kaliteli filmlerinin üretiminde kullanılan düşük sıcaklık metodudur [1]. Ayrıca düşük maliyeti, büyütme süresinin kontrol edilebilirliği, büyütülen yüzey alanının istenildiği şekilde ayarlanabilirliği, büyütme zamanının kolayca değiştirilebilmesi, büyütme sıcaklığının kontrolü, hücre içine dışarıdan katkı maddelerinin eklenebilirliği çevreye daha az zararlı oluşu ve çevre dostu olması gibi pek çok üstün özellikleri vardır. Bu tekniğin dezavantajı ise sadece iletken altlıkların çalışma elektrotu olarak kullanılmasına izin vermesidir.

InSe bileşik yarıiletkeni genellikle tek kristal şeklinde büyütülmektedir. Tek kristallerin elektrik özellikleri sadece kimyasal bileşimlerine bağlı olmayıp, yapı içerisindeki atomların dizilişine de bağlıdır. Son zamanlarda indiyum selen ince filmlerin büyütülmesi ve InSe'nin optoelektronik ve fotovoltaik uygulamalarıyla ilgili birçok çalışma yapılmaktadır.

Kobbi ve arkadaşları [2]; InSe filmlerinin RBS ve XRD ölçümleri ile InSe fazlarının elde edilebileceğini göstermişlerdir ve farklı tavlama sıcaklıklarında filmlerin davranışlarının termal çevrelerine karşı duyarlı olduklarını belirtmişlerdir. Gopal ve çalışma grubu [1]; elektrokimyasal büyütme tekniği ile ürettikleri InSe ince

filmlerinin çökeltme esnasında akım yoğunluğu, çökeltme potansiyeline karşı civa klörür elektrotun saturasyonu, pH değeri, kaynak materyal konsantrasyonu gibi parametreleri incelemeleri sonucunda InCl_3 çözeltideki In konsantrasyonunun artmasıyla optik bant aralığı değerinin azaldığını belirlemişlerdir.

İgasaki ve çalışma arkadaşları [3]; tavlama ile kristalleşen titanyum kaplı cam atlıklara elektrokimyasal büyütme yöntemini kullanarak indiyum klorit ve selenyum dioksit karışımından elde edilen InSe ince filmlerinin yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Hirohata ve arkadaşları [4]; InSe polikristal filmlerinin ve diyot uygulamalarının yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. InSe diyot yapısının akım-voltaj karakteristiklerini veri depolama uygulamaları için yüksek potansiyel gösterdiklerini ve diyot yapısının ise InSe filmler ile Mo ve Pt elektrotları ilk kez kullanarak elektriksel karakteristiklerinde büyük değişimler olduğunu belirtmişlerdir.

Bouzouita grubu ise [5]; In_2Se_3 , $\text{CdS}/\text{In}_2\text{Se}_3$ veya $\text{In}_2\text{S}_3/\text{In}_2\text{Se}_3$ ince filmlerinin fotoseller için uygun bir soğurucu olduğu, fotovoltaiik ve fotokimyasal uygulamalar için çok önemli özellikler gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Pahtan ve arkadaşları [6]; İndiyum selen (InSe) ince filmlerle ilgili olarak; direk optik bant aralığı 1,42 eV ve indirek optik bant aralığı 1,29 eV olan kompleks katmanlı bir yarıiletken olduğunu, büyütme esnasındaki şartlara ve katkılanmaya bağlı olarak bu malzemenin n tipi veya p tipi davranış sergileyebildiğini ve çeşitli karakterizasyon bilgilerini vermiştir. Bunların da bataryalar ve foto elektrokimyasal hücrelerin potansiyel uygulamaları için çekici malzemeler olduğunu belirtmişlerdir.

Siciliano ve arkadaşları [7]; InSe nano çubuklarını argon ortamında termal buharlaştırma yöntemi kullanarak elde etmişlerdir ve bunların yapısal özelliklerini çalışmışlardır. Sen ve çalışma arkadaşları [8]; polikristal indiyum selen foto iletken olmasının yanında bileşiklerin katihal iyonik iletken olarak kullanıldığı mikro bataryalar ve kapasitörler gibi mikro devre uygulamalarında ticari ve endüstriyel olarak yer almakta olduğunu ve İndiyum selen metal iyonlarına nazaran sahip olduğu kusurlu yapısından dolayı küçük parçacıklar ve iyonlaştırıcı radyasyon için sensor olarak kullanıma uygun olduğunu belirtmişlerdir. Chio ve çalışma ekibi [9]; InSe' nin güneş hücrelerinin üretimi için özellikle yüzeyinde sahip olduğu düşük eşlenmemiş bağ yoğunluğu nedeniyle ilgi çeken bir aday malzeme olduğunu ve buna

rağmen üretilen InSe güneş hücrelerinin veriminin çok düşük olduğunu ve bu verimin yükseltilmesi gerektiğini de belirtmişlerdir.

Gujar ve çalışma arkadaşları [10]; gözenekli, ağımsı bir sıkı tabaka şeklindeki InSe filmini ITO cam atlık üzerine elektrokimyasal yolla biriktirmişlerdir. Biriktirme işlemini asidik ortamda oda sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalara ilaveten birçok araştırmacı çeşitli yöntemler kullanarak elde ettikleri InSe ince filmlerle ilgili pek çok çalışmalar yapmışlardır [11-20].

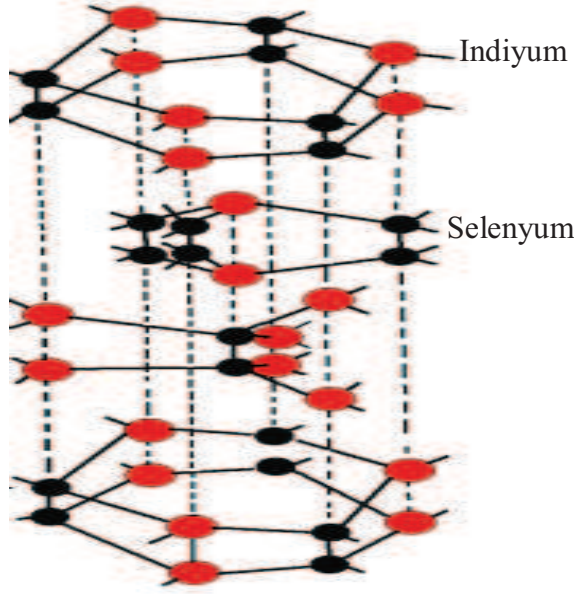
Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmada, III-VI grup yarıiletken bileşiklerinden InSe ince filmleri, elektrokimyasal büyütme yöntemi kullanarak ITO altlık üzerine büyütülmüştür. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak InSe ince filmler, çözelti pH'sının, molaritesinin, sıcaklığının ve kaplama potansiyelinin fonksiyonu olarak büyütülerek, filmlerin yapısal ve optik karakterizasyonu incelenmiştir. Yapısal ve optik karakterizasyon için XRD, AFM ve soğurma teknikleri kullanılmıştır.

1.1. InSe'nin özellikleri

İndiyum III-A grubu elementidir ve atom numarası 49, kütle numarası 114,818 g/mol' dür. Selenyum ise periyodik cetvelin VI-A grubunda yer alır ve atom numarası 34, kütle numarası ise 78,6 g/mol' dür. İndiyum monoselenid, $A_{III}-B_{VI}$ gurubu GaSe ve GaS bileşikleri gibi tabakalı yapıya sahiptir [21]. InSe'nin fiziksel özellikleri aşağıda Tablo 1.1' de ve γ - In_2Se_3 polikristalinin yapısı Şekil 1.1' de verilmiştir. Bununla birlikte InSe bileşiğinin kristal yapısı çok karışıktır. Farklı formlarda hatta farklı kompozisyonlarda kristal yapı ve faz değişiklikleri görülmektedir.

Tablo 1.1. InSe'nin bazı fiziksel özellikleri

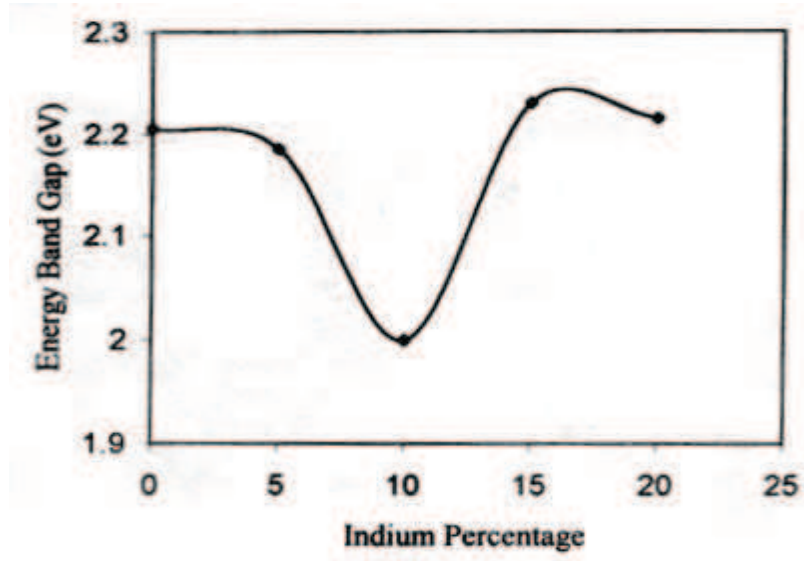
Özellikler	
Moleküler Formülü	InSe
Molar Kütle	466,516 g/mol
Görünüşü	Siyah katı kristal
Yoğunluğu	5,80 g/cm ³



Şekil 1. 1. γ - In_2Se_3 polikristalinin yapısı [26]

İndiyum mono selen (InSe) kompleks katmanlı bir yarıiletken olup direk optik bant aralığı 1,42 eV ve indirek optik bant aralığı 1,29 eV'dur. Bu malzeme; büyütme şartlarına ve katkılama özelliklerine bağlı olarak n tipi veya p tipi davranış sergileyebilir. Tek kristallerin fiziksel özellikleri sadece kimyasal bileşimlerine bağlı olmayıp, yapı içerisindeki atomların dizilişine de bağlıdır. InSe ise farklı fiziksel özellikler gösteren iki kristal yüzeyine sahiptir. Z eksenine dik olan yarıklı yüzey, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmış selenyum atomlarından oluşur. Z eksenine paralel olan diğer yüzey ise, van der Waals kuvvetleriyle bağlı selenyum atomlarının komşu tabakalarından meydana gelir [6]. InSe beş farklı kristal forma sahiptir (α , β , γ , δ , κ), ve güneş pili teknolojisinde en yaygın kullanım alanı bulan α ve β formlarının yanı sıra γ - InSe formu (In_2Se_3) yaklaşık 1,9 eV civarında bir band aralığına sahiptir [22]. InSe bileşiklerinin hangi formda büyüyeceği büyütme tekniğine ve büyütme şartlarına sıkı sıkıya bağlıdır [23]. Özellikle γ - In_2Se_3 formunda kararlı bir yapı elde etmek ve stokiyometriyi kontrol etmek zordur [24].

Singh ve çalışma grubu 2006 tarihli çalışmasında [25]; InSe ince filmler farklı stokiyometrik oranlarda büyütülerek yasak enerji aralıklarındaki değişimi gözlemlemiş ve büyütülen filmlerin 2 eV – 2,23 eV arasında farklı yasak enerji aralığı değerlerine sahip olduğunu rapor etmiştir. Şekil 1.2' de İndiyum yüzdesine bağlı olarak yasak enerji aralığındaki değişim verilmiştir.



Şekil 1.2. γ -In₂Se₃'de band aralığının kompozisyona bağlı değişimi [25]

InSe, yüzeyinde sahip olduğu düşük eşlenmemiş bağ yoğunluğu nedeniyle güneş hücrelerinin üretimi için ilgi çeken bir aday malzeme olmuş olup, birçok araştırmacı maliyeti azaltmak için InSe ince film üretimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Ancak üretilen InSe güneş hücrelerinin verimi çok düşük olduğundan bundan sonra yapılacak çalışmalarda bu verimin yükseltilmesi amaçlanmıştır [9].

Son zamanlarda polikristal indiyum selenin potansiyel uygulamaları üzerine hatırı sayılır bir ilgi oluşmuştur. Polikristal indiyum selen fotoiletken olmasının yanında bileşiklerin katıhal iyonik iletken olarak kullanıldığı mikro bataryalar ve kapasitörler gibi mikro devre uygulamalarında ticari ve endüstriyel olarak yer almaktadır. İndiyum selen metal iyonlarına nazaran sahip olduğu kusurlu yapısından dolayı küçük parçacıklar ve iyonlaştırıcı radyasyon için sensör olarak kullanıma uygundur [8].

1.2. Elektrokimya

Kimyasal reaksiyonların elektrik üretiminde, elektriğin de kimyasal reaksiyon oluşturmada kullanımıyla ilgili olan kimya dalıdır. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları olarak tanımlanan bu tür tepkimeler elektrokimyasal hücre adı verilen bir çeşit kapta gerçekleşir. Bu hücre, elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotları birbirine

bağlayan dış bir devreden oluşur. Elektriksel iletkenliğin sağlandığı çözeltilere elektrolit denir.

Elektrolitler içerdikleri maddenin iyonlarına ayrışmasına göre kuvvetli ya da zayıf diye adlandırılırlar. Kuvvetli elektrolitler neredeyse tamamen iyonlarına ayrışabilen çözeltileri içerirken zayıf elektrolitler çok az iyonlaşmaya uğrar. Elektrokimyasal hücrelerde indirgenme reaksiyonunun olduğu elektroda katot ve yükseltgenmenin meydana geldiği elektroda anot denir.

Fizikokimyanın önemli bir dalı olan elektrokimya içinde elektrolit çözeltilerin termodinamiği ve iletkenliği yanında kimyasal ve elektriksel enerjilerinin birbirine dönüşümü de incelenmektedir. Elektrokimyasal teknikler, kimyasal bir sistemden elektrik sinyali üretme yolunu sağladıkları için derişimin izlenmesinde elektronik aletleri kullanmamızı sağlarlar. Elektrokimyanın pratik uygulamaları pek çoktur. Bu uygulamalar elektrik güç kaynakları olarak yakıt hücreleri ve pillerin yapımı, başlıca kimyasalların üretimi, metallerin arıtımı ve korozyon kontrolünün düzenlenmesi gibi geniş bir alana yayılmıştır. Elektrokimyanı kuramsal uygulamaları da önemlidir. Çünkü elektrik bir elektron akışını gerektirdiğinden, kimya ile elektrik arasındaki ilişkiyi incelemek, elektronların aktarıldığı yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin içyüzünü kavramamıza yardımcı olur [27].

1.2.1. Elektrotlar

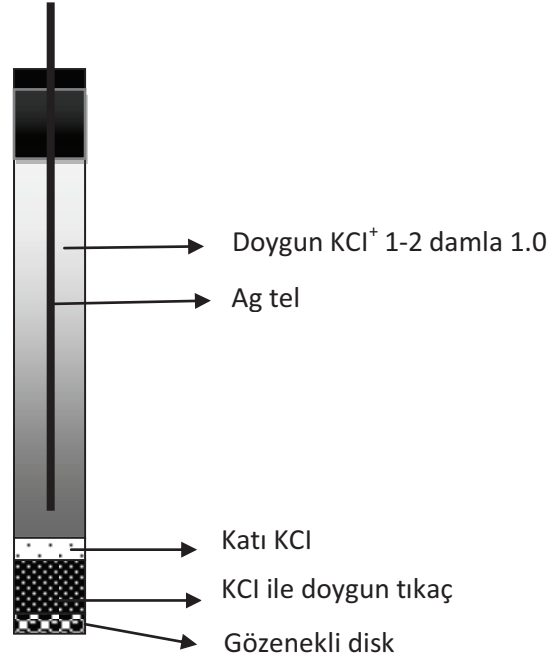
Üç elektrotlu sistemlerde; çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrot olmak üzere üç tane elektrot vardır.

1.2.1.1. Referans elektrot

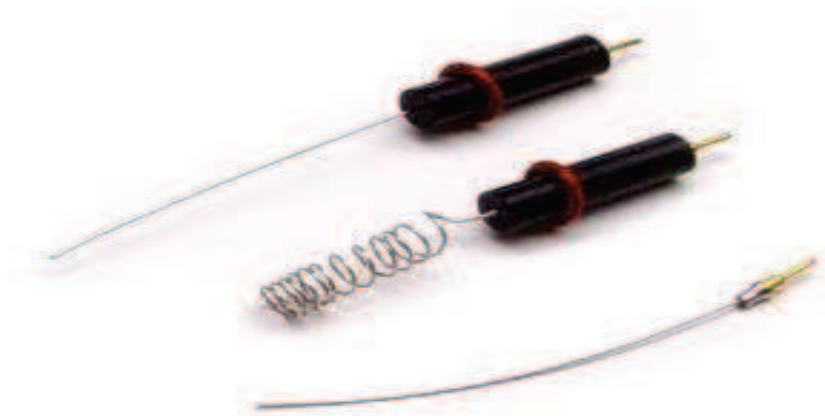
Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltilerin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Şekil 1.3' te sık kullanılan referans elektrot olan Ag/AgCl referans elektrotu gösterilmektedir [28].

1.2.1.2. Karşıt elektrot

Karşı elektrot çalışma elektrotundaki faradayik prosesi dengede tutmak için karşı yönde elektron transferi ile potansiyostatik devrede yer alır. Karşı elektrottaki prosesle ilgilenmemektedir ve çoğu deneyde karşı elektrotta elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenebilir. Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilememektedir [29]. Şekil 1.4' te Platin karşı elektrot çeşitleri gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Ag/AgCl referans elektrodu



Şekil 1.4. Platin Karşı Elektrotlar [30]

1.2.1.3. Çalışma elektrotu

Çalışma elektrotu üzerinde elektrokimyasal tepkimenin olduğu elektrottur. Elektron transferi nedeniyle çalışma elektrotundaki elektriksel akım faradayik akım olarak ifade edilir. İdeal bir çalışma elektrotu, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Çalışma elektrotu olarak genellikle altın, platin, gümüş ve bazı metaller tercih edilir [28].

1.2.2. Elektriksel çift tabaka

1.2.2.1. Faradayik ve faradayik olmayan yöntemler

Faradayik ve faradayik olmayan proses tipleri elektrotta meydana gelir. Faradayik proses metal-çözelti ara yüzeyinden geçen yüklerin tartışıldığı benzer reaksiyonlardan oluşur. Elektron geçişi yükseltgenme veya indirgenmenin meydana gelmesine sebep olur. Bu gibi reaksiyonlar Faraday Kanunu (akımın akışı geçen yükün miktarıyla orantılıdır) ile kontrol edilir, ve bu faradayik proses olarak adlandırılır. Meydana gelen faradayik prosesdeki elektrotlar çoğu kez yük-transfer elektrotu olarak adlandırılır.

Bununla birlikte, yüzeye tutunma (adsorption) ve sıyrılma (desorption) meydana gelebilir ve elektrot-çözelti ara yüzeyinin yapısı çözelti bileşiği veya potansiyel değişimiyle değişebilir. Bu prosesler nonfaradayik proses olarak adlandırılır. Yük ara yüzeyde geçmemesine rağmen harici akımlar potansiyel, elektrot alanı veya çözelti bileşeni değiştiğinde akabilir. Hem faradayik hem de faradayik olmayan proses elektrot reaksiyonu olurken meydana gelir. Elektrot reaksiyonlarının araştırılmasında, genellikle Faradayik proses ile çalışılsa da, yük geçişi ve söz konusu reaksiyonlarla ilgili bilgi elde edebilmek için elektrokimyasal datalar kullanılarak, faradayik olmayan proseslerin de dikkate alınmasına ihtiyaç vardır [29].

1.2.2.2. Çözelti-elektrot ara yüzeyinin yapısı

Bir metal elektrot elektrolit çözeltisine daldırılır ve yüzeyi elektriksel olarak yüklenirse; temas halinde bulunduğu çözültide elektrotta yakın olan zıt yüklü iyonlar çekilirken, benzer yüklü iyonlar itilir (Şekil 1.5). Böylece iki fazın temas yüzeyinde

pozitif ve negatif yükler oluşur ve ara yüzeyde bir gerilim farkı meydana gelir. Ters işaretli bu yüklerin ara yüzeyin iki tarafında birikmesiyle oluşan tabakaya Elektriksel Çift Tabaka denir.

Elektrot-çözelti ara yüzeyinin davranışı kapasitörünkine benzerdir. Kapasitör dielektrik maddeyle ayrılmış iki metal yaprağın birleşimi olan bir elektrik devre elemanıdır.

Metal	Çözelti	Metal	Çözelti
-	+	+	-
-	+ - +	+	- + +
-	+ + - +	+	- + - +
-	- -	+	+ -
-	+ + -	+	- + -

Şekil 1.5. Metal-çözelti ara yüzeyi [29]

Elektrot-çözelti ara yüzeyinin davranışı şu denklemlerle ifade edilir [29].

$$\frac{q}{V} = C \quad (1.1)$$

q ; Kapasitör üzerinde biriken yük (C; Coulomb), V ; Kapasitörün potansiyeli (V, Volt), C ; Kapasitans (F, Farad)' dır.

1.2.3. Reaksiyonlar

Elektrokimyasal hücre içinde elektron alış-verişine dayanan iki çeşit reaksiyon gerçekleşmektedir.

1.2.3.1. İndirgenme reaksiyon

Bir metal iyonu, M^{n+} , elektrotla çarpışarak n tane elektron kazanıp bir metal atomu, M' 'ye dönüşebilir ve iyon aşağıdaki reaksiyona göre indirgenir [31].



1.2.3.2. Yükseltgenme reaksiyonu

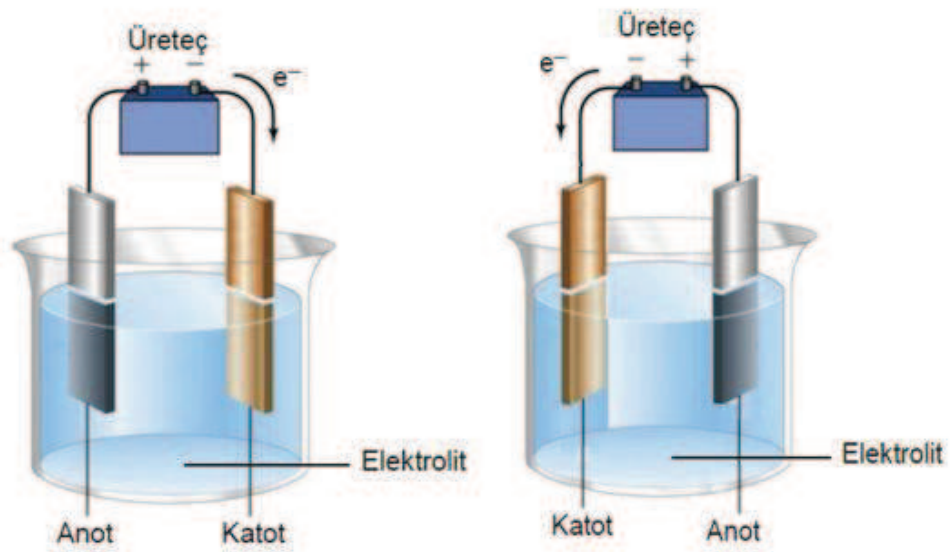
Elektrottaki bir metal atomu, M, n tane elektron kaybedip M^{n+} iyonu olarak çözeltiliye geçebilir ve aşağıdaki reaksiyona göre yükseltgenir [31].



1.2.4. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal hücreler elektrolitik hücreler ve galvanik hücreler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. İçinde yürüyen iyonik tepkimelerin kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücrelere galvanik hücre, voltaik hücre ya da kimyasal pil adı verilir. Tersine, içinde yürüyen iyonik tepkimelerle dışarıdan aldığı elektriksel enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştüren hücrelere ise elektrolitik hücre denir.

Kısaca galvanik hücreler, elektrik enerjisi üretecek şekilde çalıştırılırken, elektrolitik hücreler bunun tersi olarak elektrik enerjisini tüketirler. Bir elektrolitik hücrede katot potansiyeli anoda göre negatiftir. Bunun tam tersi olarak galvanik hücrede katot potansiyeli anoda göre pozitiftir. Bir elektronun bir elektrottan çözelti içindeki türe akışı katot akımı olarak adlandırılırken, bir elektronun çözeltilen elektroda akışı anot akımı olarak adlandırılır [32]. Şekil 1.6' da Galvanik ve Elektrolitik hücreler gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Galvanik hücre ve Elektrolitik hücre [33]

1.3. Kimyasal İşlemler

1.3.1. Voltametri

Voltametri, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analitik hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir. Genellikle polarizasyonu sağlamak için Voltametri de çalışma elektrotları yüzey alanı pek çok uygulamada birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre kare olan mikro elektrotlardır. Voltametri, inorganik kimyada, fizikokimyada ve biyokimya araştırmalarında çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için kullanılması oldukça yaygındır.

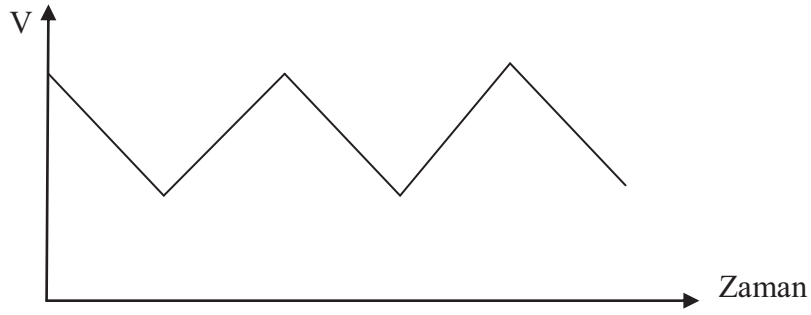
Voltametri bir çözelti içindeki yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile madde miktarı tayininde kullanılan bir yöntemdir [34].

1.3.1.1. Dönüşümlü voltametri

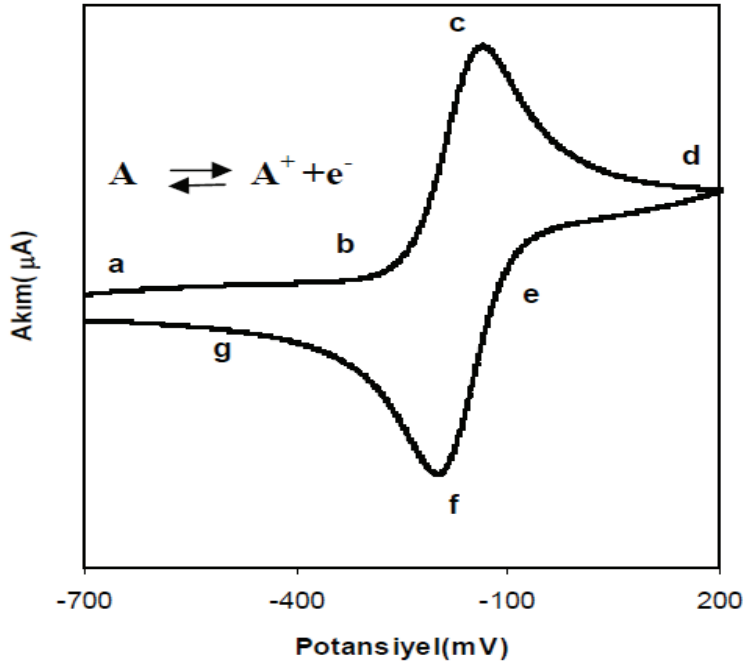
Herhangi bir elektrokimyasal hücreye dışardan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulandığında, hücrede gerçekleşen tepkime tekrar denge haline dönmeye çalışır. Bu sırada sistemden akım geçer. Voltametri yöntemi küçük alana sahip bir çalışma elektrotuna uygulanan ve zamanla değiştirilen voltaja karşı akım değerinin ölçüldüğü elektrokimyasal bir yöntemdir. Uygulanan gerilimin akım değerlerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü (önce elektron transferi daha sonrada kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği EC tipi dönüşümlü) olabilir. Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır.

Eğer potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak şekilde tersine çevrilirse bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri (CV) olur. Bu metotta uygulanan potansiyel üçgen dalga şekilli bir potansiyeldir. Dönüşümlü voltametri ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve

geri yöndeki tarama bir kez ya da birçok kez yapılabilir. Dönüşümlü voltamogramların elde edilmesi elektrokimyasal sistem hakkında birçok bilgi verebilir. Hücrede indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin kaç adımda, hangi potansiyellerde olduğu, tersinir olup olmadığı, ürünlerin kararlı olup olmadığı, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıkları CV eğrilerinin incelenmesiyle öğrenilebilir. Şekil 1.7’ de dönüşümlü voltamogram elde etmek için uygulanan potansiyel biçimi verilmiştir [35]. Şekil 1.8’ de ise tipik bir voltamogram gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Dönüşümlü Voltamogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi



Şekil 1.8. Tipik bir dönüşümlü voltamogram (C-V) gösterimi

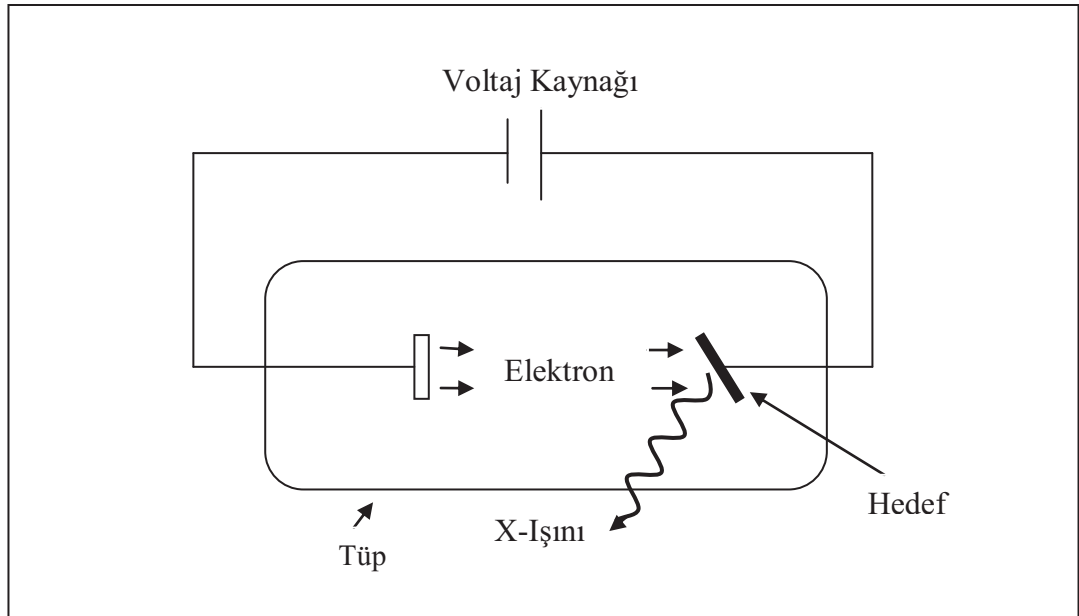
1.3.2. Elektroliz

Elektro aktif maddenin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelendikten sonra maddenin verdiği reaksiyon sonucu oluşacak ürünlerin izole edilmesi ve tanınması ve ayrıca deney şartlarının belirlenmesi için elektroliz yapılmalıdır. Elektroliz sabit akım ve potansiyel kontrollü elektroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Sabit akım elektrolizinde seçici reaksiyonlar yapılması güç olduğundan yaygın olarak potansiyel kontrollü elektroliz uygulanır.

1.4. X-Işımları

1.4.1. X- Işınlarının üretilmesi

X-Işınları kısa dalga boylu ($\lambda=1 \text{ \AA}$) elektromagnetik ışınımlardır. Boşluk (vakum) içerisinde metal hedeflerin hızlı elektronlarla dövülmesi yolu ile elde edilirler (Bkz. Şekil 1.9). Hızlı elektronların metal hedeflerle etkileşmesi sırasında, X-ışınları elektronların metal atomları tarafından yavaşlatılması ve iç elektronların uyarılması ile ortaya çıkar [36].



Şekil 1.9. X-Işınlarının üretilmesi

1.4.1.1. X- ışınlarının kırınımı (XRD)

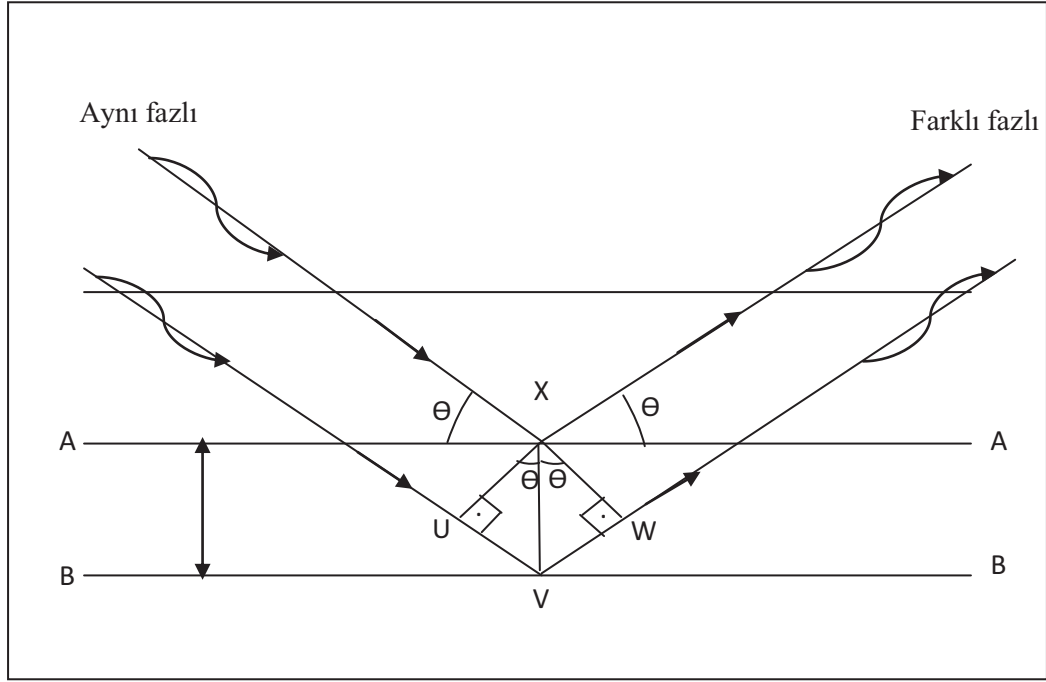
Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur. Kristal yapıların analizinde x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücrelerinin şekli ve boyutları hakkında, bu ışınların şiddeti ise; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir.

Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyuyla ters orantılıdır ve enerjisi $E=hc/\lambda'$ dir. Dalga boyları, görünür ışığın dalga boylarından daha küçük olup 0,1Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal yapılarıyla ilgili çalışmalarda, dalga boyları 0,2 Å ile 2,5 Å arasında olan X-ışınları kullanılır.

X-ışınlarının kristal içerisinde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekir. Bir kristal materyale, tek dalga boylu elektromanyetik dalgalar olan X-ışınları gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Bu nedenle kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyuna sahip ışın yayınlırlar. Böylece kristaldeki her atomun bütün elektronları, X-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Bu durumda, kristal içinde örgü noktalarındaki atomların her biri aynı faz ve frekansta ışına yapan birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınlar atomların düzenli bir biçimde dizili olmalarından dolayı, bazı yönlerde birbirini kuvvetlendirirken, bazı yönlerde ise birbirini zayıflatırlar. Yani bu ışınlar bazı yönlerde yapıcı, bazı yönlerde ise yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, bir fotoğraf filmi üzerinde desen oluşturarak görünür hale getirilebilirler. Kuvvetlenmenin olduğu yönlerin bağlı bulunduğu kurallar Bragg yasası ile verilir [37].

Bragg, dalgaların paralel düzlemler takımı tarafından kırınıma uğramaları sonucunda basit bir formül ve geometrik bir şart öne sürmüştür. Işığın bir yarıktan kırınımı ile x-ışınlarının bir kristalde kırınımı arasında fark vardır. Işığın kırınımında geliş açısı ve kırınım sonucu oluşan şuanın açısı birbirlerine eşit değildir ve bu iki açı arasında, dalga boyu ile yarığın genişliği arasında bir ilişki söz konusudur. Bragg kırınım şartı geliş açısının ve yansıma açısının eşit olduğunu belirtir. Bununla birlikte, yansıma sadece geliş açısının dalga boyuna uygun olduğu durumda ve

ardışık iki düzlem arasındaki mesafenin uygun olduğu durumda gözlenebilir. Bragg kanunu tek bir düzlemdeki atomların dizilişi ile ilgili değildir.



Şekil 1.10. Bragg yansımalarının gösterimi

X-ışınlarının paralel olarak tek kristale doğru yönlendirildiklerini düşünelim. Bu x-ışınları kristaldeki ilerleyebildikleri bölgelerdeki tüm atomlar ile etkileşime girerler. Burada X-ışınlarının θ açısı yapan atomların bir seri paralel düzlemleri ile etkileşime girdiğini düşünüyoruz. Bu düzlemlerden ilki ile olan etkileşim sonucu yansıma açısı θ olan bir yansıma bileşeni oluşacaktır ve bu bileşen eğer x-ışınları kristalde derinlere doğru ilerliyorsa oldukça zayıftır. Bu ilk düzlem periyodik bir düzene sahip olduğu için, bu düzlem X-ışınları için iki boyutlu bir kırınım ağı olarak davranır ve zayıf bileşenler farklı $m\theta$ açılarında farklı kırınım derecelerine yansıtılacaktır. İkinci ve bunu takip eden bütün düzlemlerde, yansıtılan enerjinin bileşenleri benzer olarak özel yansıma açılarında oluşacaktır. X-ışınları kristalde derinlere doğru binlerce ardışık düzlemden farklı zayıf bileşenleri ortaya çıkarmak için ilerleyebildiği için, X-ışını şuası ve düzlem takımlarının arasındaki geliş açılarının çoğunda yıkıcı girişimin iyi tanımlanmış düzlemlerin görünürlüğü engelleyeceği açıktır. İkinci düzlemden yansımaya maruz kalan x-ışını şuasının

birinci düzlemden yansıyan ışına göre $2d\sin\theta$ 'lık fazla bir yol alacağı Şekil 1.10' da görülmektedir. Her bir yansıyan bileşen eğer düzlemler arası mesafe dalga boyunun tam katları ise yapıcı bir girişimle birleşecektir. Sonuç olarak yansıma için verimli olan şart yani Bragg kanunu;

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (1.4)$$

olur. Burada n bir tamsayıdır. Genel olarak tek dalga boylu X-ışınları kristale doğru rastgele bir açıyla geldiklerinde yapıcı bir girişim oluşturmayacakları açıktır. Bragg kanununun gerçekleşebileceği bir durumu kadar hem dalgaboyu hem de açı değiştirilmelidir. Bragg yasası verimli bir yansıma elde etmek için gerekli olmasına rağmen, yansımayı etkileyen faktörlerden dolayı yeterli değildir. (hkl) gibi özel bir düzlemden elde edilecek olan verimli yansıma yapı faktörü ve atomik saçılma faktörü gibi parametrelerin bu yansımaya izin verip vermemesi ile alakalıdır. XRD metodu kullanılarak ince filmlerin tanecik büyüklükleri aşağıda verilen Scherrer formülü kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1.5)$$

Burada D , kristal tanecik büyüklüğü; λ , kullanılan X-ışını kaynağının dalga boyu; β , şiddetin yarı yüksekliğinin açısal genişliğini; θ , Bragg kırınım açısı ve K , tanecik büyüklüğü hesaplanan film ile ilgili bir sabittir. Kristal büyüklükleri doğrudan kristalin kalitesi hakkında bilgi verir ve XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır [38].

1.4.2. Temel soğurma olayı

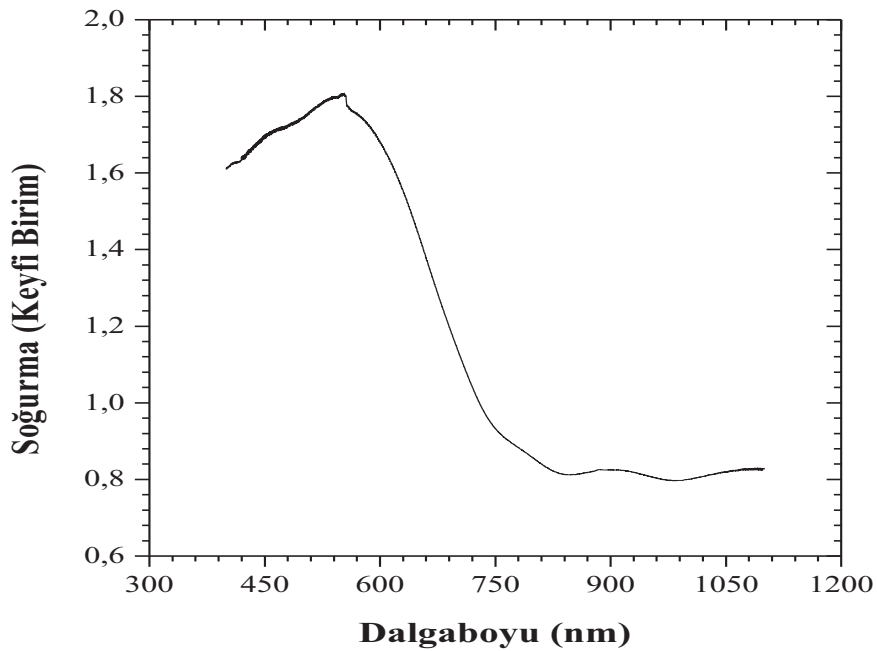
Yarıiletkenlerde en önemli soğurma olayı, elektronların değerlik (valans) bandından iletim bandına geçmesiyle oluşur. Bu nedenle, bu olay, temel soğurma olayı olarak adlandırılmaktadır.

Temel soğurma olayında, bir elektron, materyale gelen elektro magnetik dalgadan bir foton soğurarak, değerlik bandından iletim bandına geçer. Bu transfer sonucu, değerlik bandında bir hol oluşur. Bu durumda, soğurulan fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da bu değerden büyük olmalıdır.

$$\lambda_g \leq hc/ E_g \quad (1.6)$$

Bu eşitlikte λ_g yasak enerji aralığına eşit olan fotonun dalgaboyudur. Bu dalgaboyu değerinden daha küçük dalgaboylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalgaboylu fotonlar soğurulmadan geçerler.

Yarıiletken için temel soğurma spektrumu Şekil 1.11’ de gösterilmektedir ve bu şekilden de görüleceği üzere λ_g dalga boyuna yakın dalgaboylarından itibaren soğurmada sürekli bir artış gözlenir ve λ_g ’ den sonra bir denge değerine ulaşılır. Yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalgaboylarında kuvvetli bir soğurucu, λ_g dalga boyundan büyük dalga boylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel soğurma sınırı olarak adlandırılır.



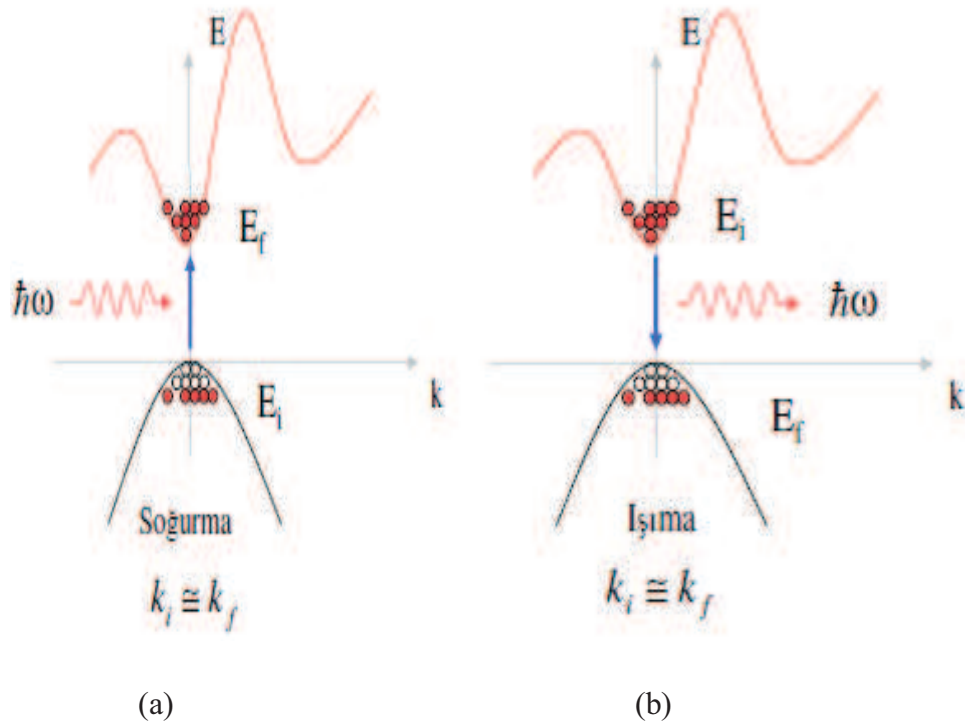
Şekil 1.11. Yarıiletken de temel soğurma spektrumu

Yarıiletkenlerin temel soğurma sınırında; direkt bant geçişi, indirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

1.4.2.1. Doğrudan (Direkt) bant geçişi

Bir doğrudan soğurma sürecinde Şekil 1.12’ de gösterildiği gibi ω_g frekansındaki sürekli optik soğurma eşiği, $E_g = \hbar\omega_g$ bant aralığını ölçer. Kristal tarafından soğurulan bir foton bir elektron ve bir deşik yaratır.

Şekil 1.12' de iletim bandının en düşük noktası, değerlik bandının en yüksek noktası ile aynı k değerindedir. Bir doğrudan optik geçiş k 'da fazla bir değişiklik olmadan dikey olarak çizilir, çünkü soğurulan foton çok küçük bir dalga vektörüne sahiptir. Doğrudan geçişle soğurma için eşik frekansı ω_g enerji aralığı $E_g = \hbar\omega_g$ 'yi belirler [39].



Şekil 1.12. Doğrudan bant geçişi; (a) Soğurma, (b) Işıma [40]

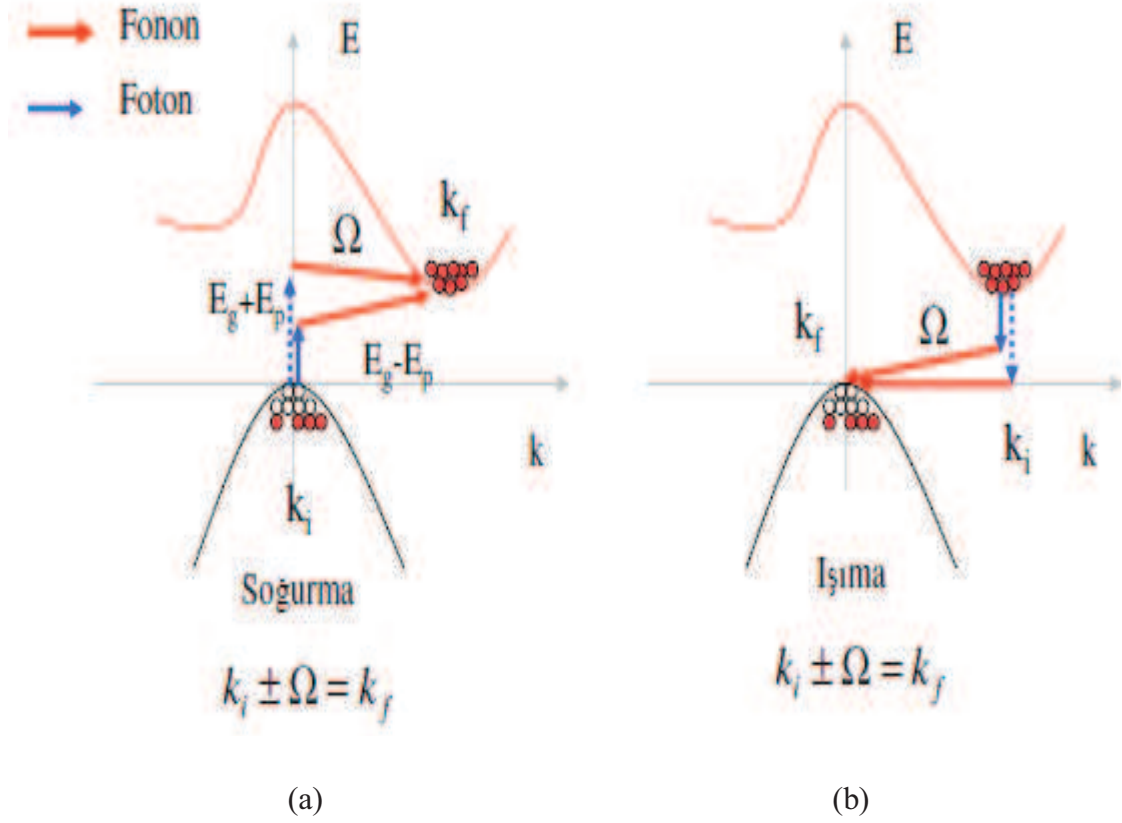
1.4.2.2. Dolaylı (İndirekt) bant geçişi

Dolaylı soğurma sürecinde bant yapısının minimum enerji aralığında elektronlar ve deşikler büyük bir k_c dalga vektörü ile ayrılırlar. Burada minimum aralık enerjisinde bir doğrudan foton geçişi dalga vektörünün korunumu koşulunu sağlayamaz. Fakat eğer süreçte dalga vektörü \mathbf{K} ve frekansı Ω olan bir fonon yaratılırsa korunum yasalarının gerektirdiği gibi;

$$\mathbf{k}(\text{foton}) = \mathbf{k}_c + \mathbf{K} \approx 0 ;$$

$$\hbar\omega_g = E_g + \hbar\Omega \quad (1.7)$$

olabilir. Fonon enerjisi $\hbar\Omega$ genellikle E_g 'den çok daha düşük olur: yüksek dalga vektörlü bir fonon kolayca erişilebilen bir kristal momentum kaynağıdır, çünkü fonon enerjileri enerji aralığı ile kıyaslandığında tipik olarak düşüktür [39].



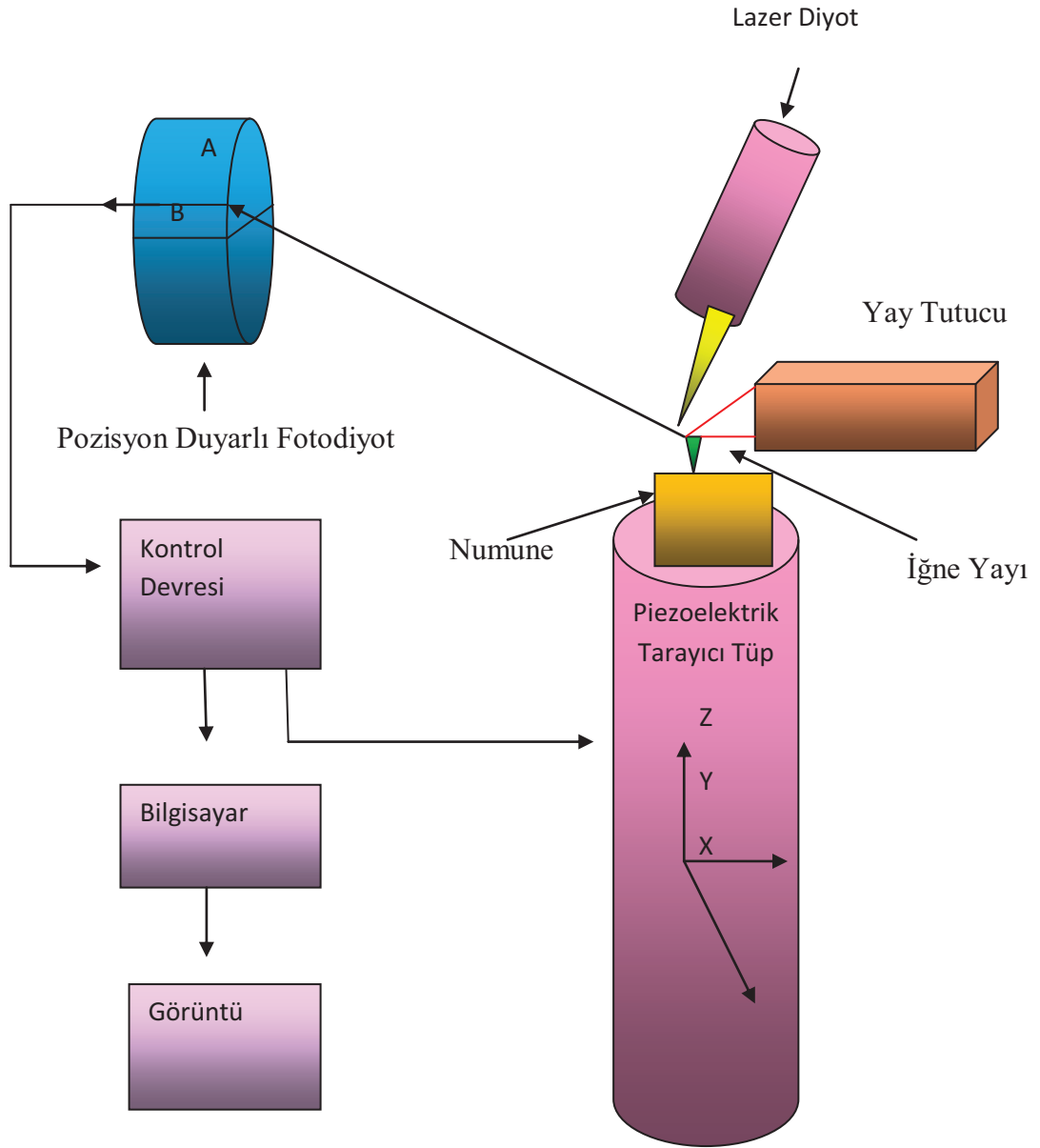
Şekil 1.13. Dolaylı bant geçişi; (a) Soğurma, (b) Işıma [40]

1.4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu malzeme yüzeyindeki atomların bu yüzey üzerinde hareket ettirilen nano boyutta bir iğne üzerine uyguladıkları kuvveti algılayarak yüzeyin bir görüntüsünü elde eden sistemdir. AFM cihazı sayesinde yüzeylerin pürüzlülüğünü belirlemekle birlikte, sıvı yada katı yüzeylerin nano mertebesinde iki veya üç boyutta yüzey topografisini ve moleküller arası kuvvetleri angstrom mertebesinde 100 mikrona kadar ölçmek mümkündür. Ayrıca AFM cihazı ile malzemelerin yüzeyinin magnetik haritası çıkartılabilir.

AFM'nin en önemli özelliği, alışılmış elektron mikroskopisi tekniklerinde kaçınılmaz olan, özel örnek hazırlanması, vakum v.b. şartlara ihtiyaç duyulmadan, incelenen örnek yüzeyinin moleküler veya atomik seviyede üç boyutlu görüntüsünü verebilmesidir.

AFM cihazının çalışma prensibi, çok hassas bir iğnenin (tip) yüzeyi taramasıyla atomlar arası kuvvetler nano Newton hassasiyetiyle ölçmesine dayanır. Ölçülen yüzeyin özelliklerini büyük bir doğrulukla tespit edebilmek için, ucun uzaysal pozisyonunu ayarlamaya yarayan piezo elektrik güç vericileri kullanılır. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığıyla derlenerek ya numunenin görüntüsü elde edilir ya da iğne ve numune arası etkileşimler ölçülür [41].



Şekil 1.14. AFM cihazının çalışma prensibi

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Büyütme İşleminde Kullanılan Alt Taban Malzemelerin Temizliği

Elektrokimyasal büyütme yöntemi ile oluşturulan InSe ince filmler ITO yarıiletken alt taban malzemesi üzerine biriktirilmiştir. ITO yarıiletken alt taban malzemesi için standart temizleme prosedürü uygulanmıştır. Aldrich firmasından alınan 15-25 Ω .cm özdirence sahip ITO yarıiletken alt taban malzemesinin temizleme aşaması sırasıyla şunlardır:

-3dk süreyle aseton ile ultrasonik banyoda

-3dk kadar metanol ile ultrasonik banyoda

-5dk deiyonize su ultrasonik banyoda yıkanarak büyütme işlemine hazır hale getirilir.

Bu temizleme işleminden sonra ITO'nun direncini azaltmak için Şekil 2.1' de fotoğrafı verilen Protherm marka fırında 300 °C' de 30 dk süreyle termal işlem uygulanmıştır.



Şekil 2.1. Tavlama fırını

2.2. InSe'nin Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi

Elektrokimyasal olarak InSe yarıiletkenini büyütmek için In kaynağı olarak tuz İndiyum(III) sülfat hidrat ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve Se kaynağı olarak da Selenyum dioksit (SeO_2) bileşikleri kullanılmıştır. Bu çalışmada, büyütmeye kullanılan tuzları iyonlarına ayırtmak için çözücü olarak deiyonize (DI) su kullanılmıştır. Elektrokimyasal olarak InSe yarıiletkeninin büyütmeye işlem Gamry Reference 600 Potentiostat/Galvanostat model voltametrik analizör cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak büyütmeye yapılacak filmlerin elektrolizinde Pt karşıt elektrotu ve Ag/AgCl referans elektrotu kullanılmıştır.



Şekil 2.2. Elektrokimyasal ince film büyütmeye sistemi (Gamry Reference 600 Potentiostat/Galvanostat)

2.3. Büyütme Parametreleri

Bu çalışmada optimum büyütme parametrelerini elde edebilmek için Tablo 2.1' de verilen şartlar altında bir dizi InSe ince filmleri büyütülmüştür. Oksitlenmeyi engellemek için büyütme öncesinde ve büyütme sırasında çözeltilerden N₂ gazı geçirilmiştir.

Çözelti Konsantrasyonu: Çözelti konsantrasyonu elektrokimyasal büyütme tekniğinde çok önemli bir yer tutar. Çünkü düşük ya da yüksek çözelti konsantrasyonu film kalitesini kalınlığını ve büyüme oranı üzerinde olumsuz etkilere yol açabilir. Bu çalışmada Tablo 2.1' den de anlaşıldığı gibi en iyi çözelti konsantrasyonunun 25mM In₂(SO₄)xH₂O, 0,1mM SeO₂ ve 2.10⁻³M In₂(SO₄)xH₂O, 1.10⁻³M SeO₂ olduğu belirlenmiştir.

Zaman: Büyütme işleminin gerçekleşme süresi numuneye doğrudan etki ettiği için büyütme zamanı 600 sn'den 3600 sn'ye kadar 600 sn'lik adımlarla değiştirilerek büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum büyütme süresi 3600 sn olarak tayin edilmiştir. Tablo 2.1' den de anlaşıldığı gibi InSe ince filmlerinin büyütülmesinde en uygun sürenin 3600sn olduğu anlaşılmıştır.

pH: Depozisyonu etkileyen önemli faktörlerdendir. Elektrolit pH' ının depozisyonu etkilemesinin nedeni, pH değeri değiştikçe hidrojen elektrot potansiyelinin değişmesi bunun sonucunda da hidrojen ve metal depozisyonlarının bağıl hızlarının değişmesidir. Ayrıca çok düşük pH ve yüksek potansiyel değerlerinde hidrojen iyonları depozisyona katılacağından dolayı filmin yapısını ve akım verimliliğini değiştirir. Çözeltinin pH değerleri literatür araştırmalarına göre ince filmlerinin büyütülmesinde en uygun pH değerinin 2 olduğu belirlenmiştir.

Sıcaklık: Elektrokimyasal büyütme tekniğinde oda sıcaklığında üretime imkân vermesine karşın, çözelti sıcaklığında meydana gelebilecek küçük değişimler film kalitesini, depozisyon potansiyeli, pH etkilediği kadar olmasa da az miktarda etkilediği bilinmektedir. Elektrokimyasal büyütme tekniğinde önemli bir parametre olan çözelti sıcaklığı oda sıcaklığı 25 °C' den başlayarak 90 °C' ye kadar 5 °C' lik adımlarla değiştirilerek büyütme gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, InSe ince filmlerin 85 °C' de daha iyi büyüdüğü anlaşılmıştır.

Potansiyel: Elektrokimyasal büyütme tekniğinde bir diğer önemli parametre olan potansiyel değeri literatür araştırmaları ve dönüşümlü voltametri tekniğine göre ayarlanmıştır. Bu çalışmada potansiyel değeri -0,600V'tan başlanarak -0,750V'a

kadar 0,050V' luk adımlar ile değiştirilmiştir. Optimum büyütme değerinin 0,730 V ' luk katodik potansiyel olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 2.1. Deiyonize su içinde elektrokimyasal yöntemle büyütülen InSe ince filmlerin büyütme parametreleri

Numune Adı	Molarite	pH	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Zaman (sn)	E _g (eV)
InSe1	2.10 ⁻³ M In ₂ (SO ₄)xH ₂ O 1.10 ⁻³ M SeO ₂	2,5	30	-0,650	3600	1,94
InSe2	25mM In ₂ (SO ₄)xH ₂ O 0.1mM SeO ₂	2	60	-0,670	3600	2,07
InSe3	2.10 ⁻³ M In ₂ (SO ₄)xH ₂ O 1.10 ⁻³ M SeO ₂	3	70	-0,650	3600	2,17
InSe4	2.10 ⁻³ M In ₂ (SO ₄)xH ₂ O 1.10 ⁻³ M SeO ₂	2	85	-0,730	3600	2,12
InSe5	2.10 ⁻³ M In ₂ (SO ₄)xH ₂ O 1.10 ⁻³ M SeO ₂	2	85	-0,650	3600	1,99
InSe6	2.10 ⁻³ M In ₂ (SO ₄)xH ₂ O 1.10 ⁻³ M SeO ₂	2	90	-0,600	3600	2,21
InSe7	2.10 ⁻³ M In ₂ (SO ₄)xH ₂ O 1.10 ⁻³ M SeO ₂	2	90	-0,630	3600	1,76

2.4. Yapısal ve Optiksel Karakterizasyon

2.4.1. X-Işınımı kırınımı

Malzemenin kristal büyüklüğü x-ışını kırınımı yardımıyla ölçülebilir. Bu ölçüm x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin maksimum şiddetinin gözleendiği açıdaki yarı yükseklikteki genişlik ile ilişkilidir. Kristal büyüklüğü Scherrer denklemi ile verilir;

$$\beta = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (2.1)$$

Yukarıdaki formülde β x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği, λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, t kristal büyüklüğü, θ

düzlemin gözleendiği Bragg açısıdır. Scherrer denklemi normal olarak polikristal malzemelere uygulanır ve K (1'e yakın bir değerdir yaklaşık 0.9'dur.) gibi bir düzeltme faktörü içerir. Sonuç olarak Scherrer formülü;

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} \quad (2.2)$$

olur. Görüldüğü gibi kristal büyüklüğü ve yarı yükseklikteki pik genişliği birbiri ile ters orantılıdır. Geniş pikler oldukça düşük kristal büyüklüğüne sahip olur ki; bu istenmeyen bir duruma karşılık gelmektedir. Dar pikler polikristal bir malzemede tek kristal bölgelerin büyük olması ile sonuçlanır. Bu aynı zamanda kristalin kalitesi hakkında da bilgi vermektedir [42].

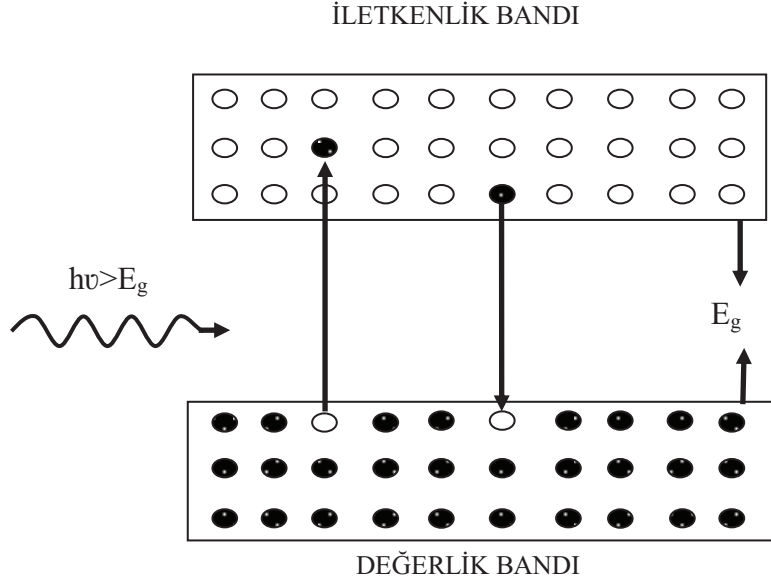
Bu çalışmamızda X-ışını kırınım ölçümleri Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Araştırma Laboratuvarında bulunan Panalytical marka Empryan model XRD sistem cihazıyla alınmıştır.

2.4.2. Soğurmadan bant aralığının tayini

Soğurma olayı, bir yarıiletkenin yasak enerji bant aralığını ölçmek için kullanılan en önemli tekniktir. Bir yarıiletken üzerine bir ışık gönderildiği zaman gelen fotonlar ya yarıiletken tarafından soğurulur veya fotonun enerjisine ve yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına (E_g) bağlı olarak yarıiletken tarafından geçirilir. Eğer fotonların enerjisi yarıiletkenin bant aralığından daha büyük ise foton soğurulur, fotonların enerjisi yarıiletkenin bant aralığından daha küçük ise fotonlar soğurulmadan geçerler.

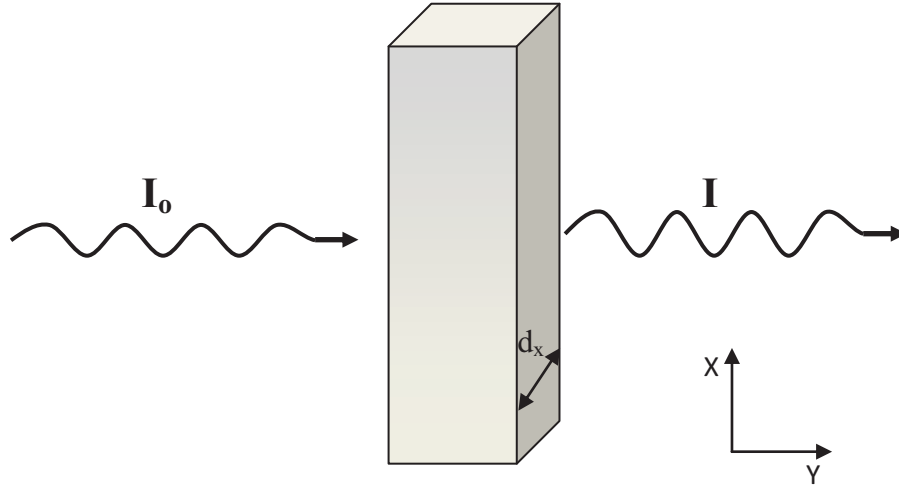
Bu yöntemle bir yarıiletkenin bant aralığını doğru bir şekilde bulunabilir. Eğer değerlik bandında çok sayıda elektron ve iletkenlik bandında da çok sayıda boş seviye varsa, elektronların foton soğurma oranı yüksektir.

Aşağıdaki Şekil 2.3' te değerlik bandındaki bir elektronun, yasak enerji aralığından daha büyük bir enerjiye sahip bir fotonla uyarılmasını göstermektedir. Burada uyarılan elektron, iletkenlik bandında termal dengeye gelinceye kadar örgü saçılmalarından dolayı enerji kaybeder, iletkenlik bandının tabanına gelir ve burada yasak enerji aralığı enerjisi kadarlık enerji yayımlayarak değerlik bandına geçer.



Şekil 2.3. Bir fotonun optik soğurması

Tabaka kalınlığı d olan bir saydam ortam üzerine dik doğrultuda I_0 şiddetli bir ışık düşürülürse, ortam tarafından ışığın bir kısmı soğrulacak, çıkan ışığın şiddeti azalacak ve I olacaktır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Işığın soğurulması

Ortamda sonsuz küçük bir dx kalınlığını göz önüne alındığında, kalınlığı dx olan tabakada ışık şiddetinin zayıflaması (dI); tabaka üzerine gelen ışığın şiddeti (I) ve soğurucu tabaka kalınlığı dx ile doğru orantılı olur.

$$dI = -\alpha I dx \quad (2.3)$$

Bu denklemde α maddeyi karakterize eden ve gelen ışığın şiddetinden bağımsız bir orantı sabiti olup soğurma katsayısıdır. Soğurma katsayısı birim uzunluk başına giriciliğin şiddetteki orantılı değişimi olarak tanımlanabilir. Eksi işareti soğurucu tabaka kalınlığının artması ile tabakadan geçen ışık şiddetinin azalmasını temsil etmektedir.

Ortam tek cins olduğundan, aynı zamanda her tabakadan gelen enerjinin aynı bağıl kısmının soğurulduğu kabul edildiğinden, ortamın soğurma yeteneğini karakterize eden α değeri x koordinatından ve gelen ışık şiddetinden bağımsız olacaktır. Bu durum göz önüne alındığında (2.4) denkleminden sıfırdan I 'ya integrali alınıp düzenlenirse;

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.4)$$

şeklinde olur. Burada I_0 gelen ışığın şiddeti, I ise yüzeyden çıkan ışığın şiddetidir. Bir yarıiletken üzerine gelen fotonun dalgaboyu ile yarıiletkenin yasak enerji aralığı arasındaki ilişki bulunabilir. Işığın dalgaboyu ile yarıiletkenin yasak enerji aralığı arasındaki ilişki denklem (2.5)'te verilmiştir.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = h \nu \quad (2.5)$$

Burada; h = plank sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ Js), ν =gelen fotonun frekansı, E_g =yasak enerji aralığı, c = ışık hızı (3×10^8 m/s), λ =ışığın dalgaboyudur [43].

Soğurma ölçümleri; Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer firması tarafından üretilmiş UV-Vis Lambda-2 spektrometresi cihazıyla alınmıştır. Spektrometre yaklaşık 3 nm çözünürlüğe sahiptir ve 200-1100 nm arasında ölçüm yapabilmektedir.

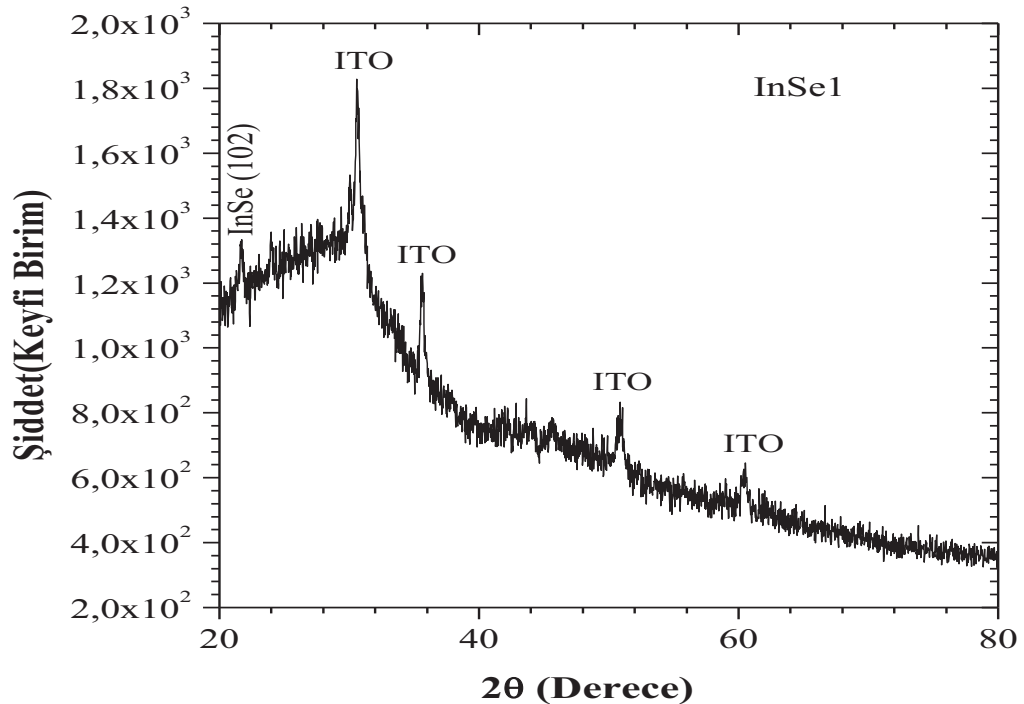
3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. InSe İnce Filmlerinin Yapısal ve Optik Karakterizasyonu

3.1.1. InSe1 Numunesinin İncelenmesi

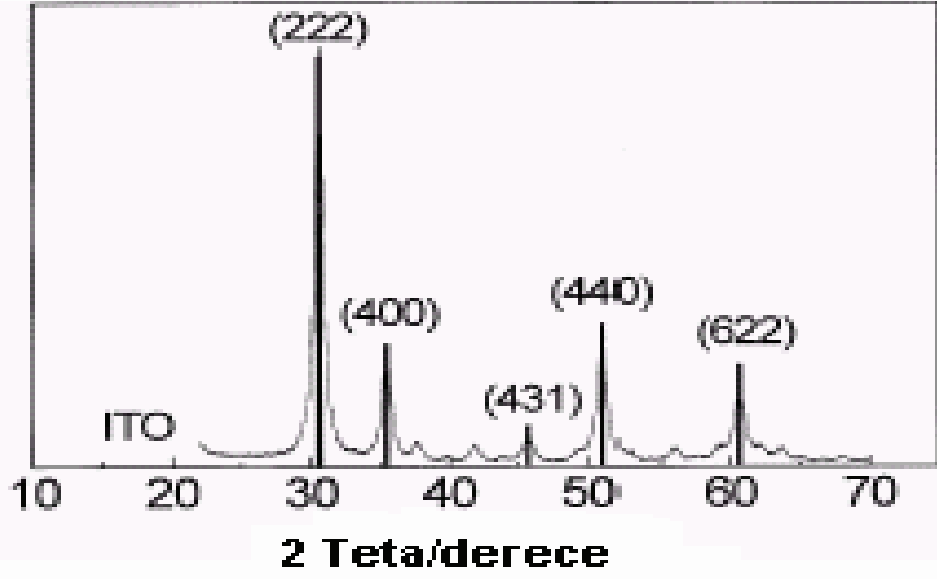
Farklı büyütme parametreleriyle ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen InSe ince filmlere (InSe1-InSe7) ait XRD grafikleri ile *soğurma spektrumu-dalgaboyu* ve *soğurma katsayısının karesi-enerji* grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1-3.15). Bununla birlikte soğurma grafikleri yardımıyla her bir numune için soğurma katsayısının karesinin (α^2) enerjiye (hv) bağlı grafik eğrileri fit edilerek InSe ince filmlerin her birine ait yasak enerji aralıkları (E_g) hesaplanmıştır.

Şekil 3.1’deki XRD grafiğinden InSe1 ince filmine ait ve açısı yaklaşık olarak $21,6^\circ$ olup yönelimi ise (102) olan bir adet pik belirlenmiştir [11, 44]. Bununla birlikte 30° , 35° , 51° ve 60° civarında belirlenen piklerin ise sırasıyla (222), (400), (440) ve (622) yöneliminde yansıma veren ITO pikleri oldukları belirlenmiştir [45, 46]. Al-Dahoudi ve çalışma grubu tarafından tayin edilen ITO altlık malzemesine ait XRD grafiği aşağıdaki Şekil 3.2’de verilmiştir [45].



Şekil 3.1. InSe1 ince filminin XRD grafiği

Şiddet



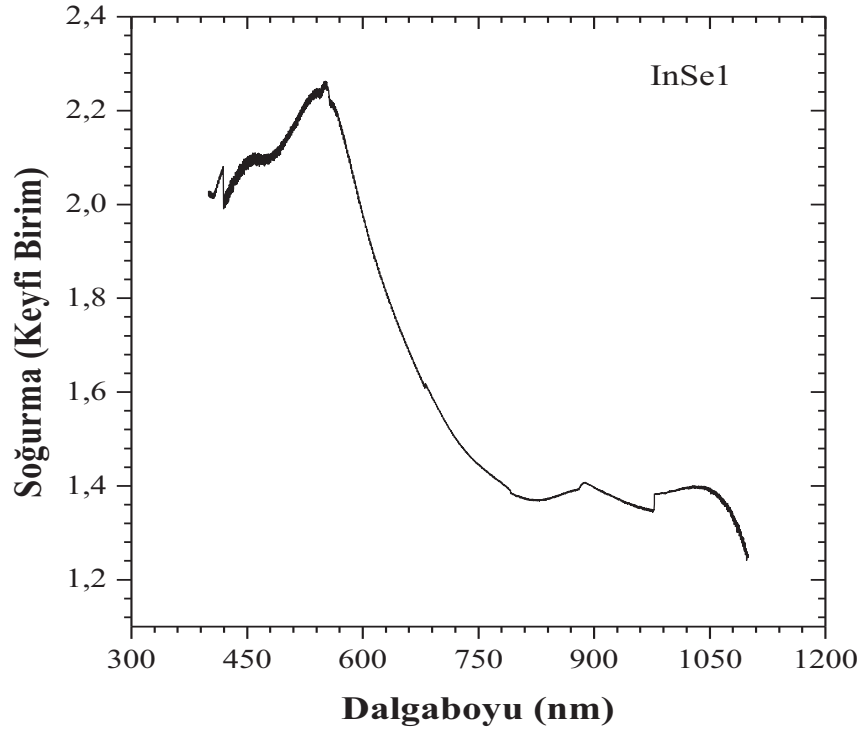
Şekil 3.2. ITO filmler için kaydedilen x-ışınları sonucu [40, 41]

İnce filmlerin tanecik büyüklüğü ile mesafeler arası uzaklık Scherrer denklemlerinden hesaplanmıştır. InSe1 ince filmine ait tanecik büyüklüğü ile düzlemler arası mesafeleri aşağıdaki Tablo 3.1' de verilmiştir ve bu numunenin tanecik büyüklüğü 771,6 Å olarak hesaplanmıştır.

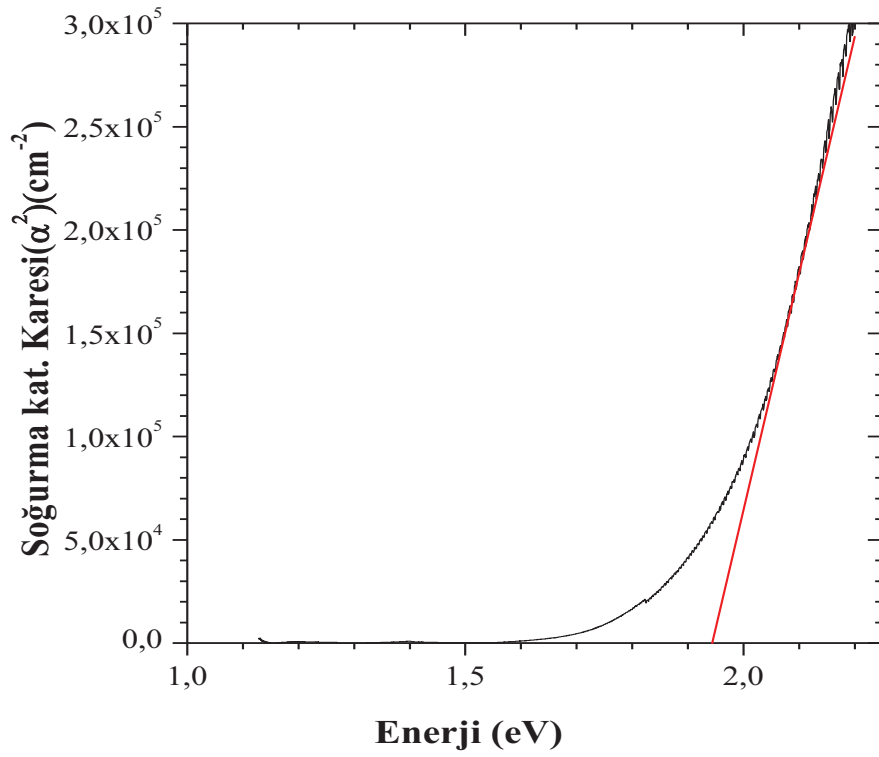
Tablo 3.1. InSe1 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2θ	d- değer	λ (Å)	Tanecik Büyüklüğü (D) Å
InSe(102)	0,105	1327,6	21,6	4,1	1,54	771,6
ITO	0,078	1828,1	31,0	2,9	1,54	-
ITO	0,157	1219,4	35,5	2,6	1,54	-
ITO	0,157	826,9	51,1	1,8	1,54	-
ITO	0,131	630,7	60,6	1,6	1,54	-

Şekil 3.3' te, InSe1 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri verilmiş olup bu numunenin yasak enerji aralığı 1,94 eV olarak bulunmuştur.



(a)

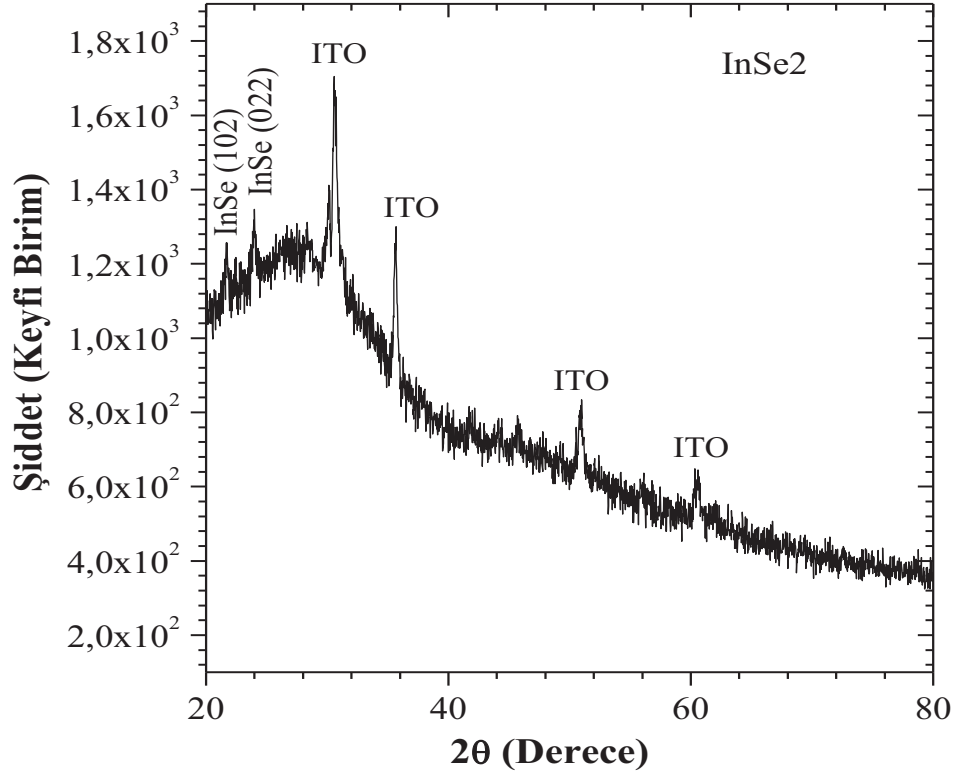


(b)

Şekil 3.3. InSe1 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri

3.1.2. InSe2 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 3.4'te gösterildiği üzere, InSe2 ince filmine ait iki tane ve açılıarı yaklaşık olarak $21,6^\circ$ ve $23,8^\circ$ olan pikler görülmüştür. Bu piklerin yönelimlerinin (102) ve (022) olduğu belirlenmiştir [11, 44].



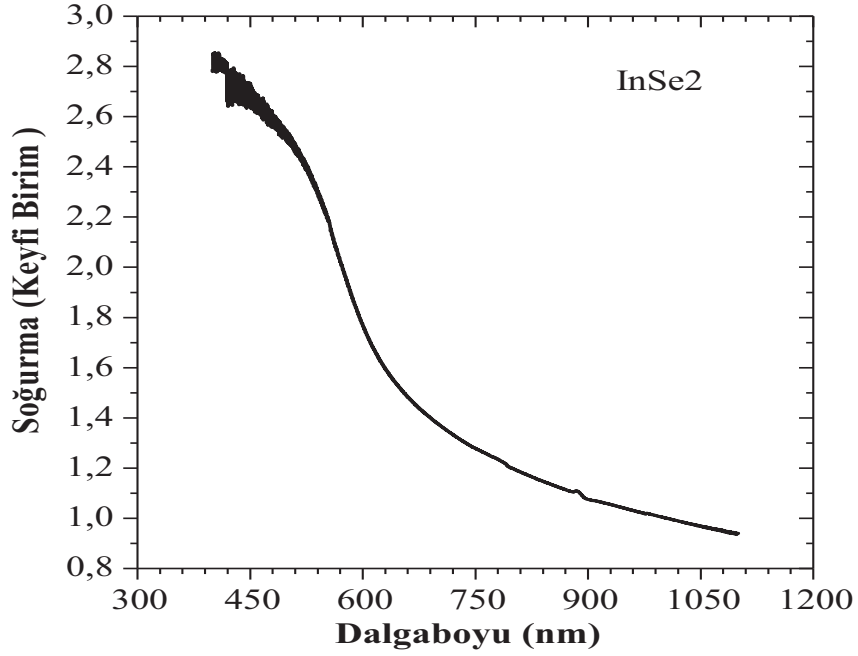
Şekil 3.4. InSe2 ince filminin XRD grafiği

InSe2 ince filmine ait tanecik büyüklükleri ve düzlemler arası mesafeleri Tablo 3.2' deki gibi olup tanecik büyüklükleri sırasıyla $342,7 \text{ \AA}$ ve $618,9 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur.

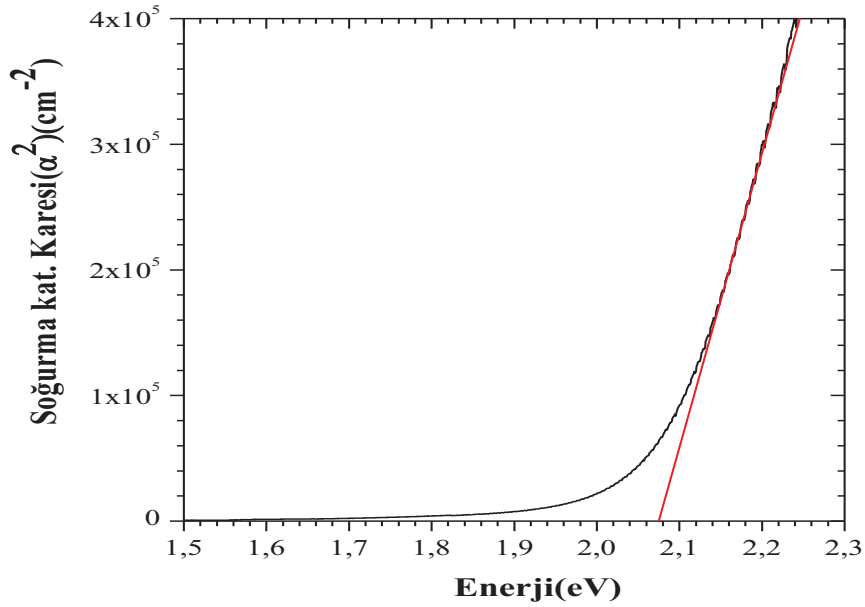
Tablo 3.2. InSe2 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2θ	d- değer	λ (Å)	Tanecik Büyüklüğü (D) Å
InSe(102)	0,236	1252,2	21,6	4,1	1,54	342,7
InSe(022)	0,131	1342,5	23,8	3,7	1,54	618,9
ITO	0,288	1701,6	30,6	2,9	1,54	-
ITO	0,105	1297,4	35,6	2,5	1,54	-
ITO	0,262	817,2	50,8	1,8	1,54	-
ITO	0,21	643,6	60,6	1,5	1,54	-

Şekil 3.5'te, InSe2 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri verilmiş olup bu numunenin yasak enerji aralığı 2,07 eV olarak bulunmuştur.



(a)

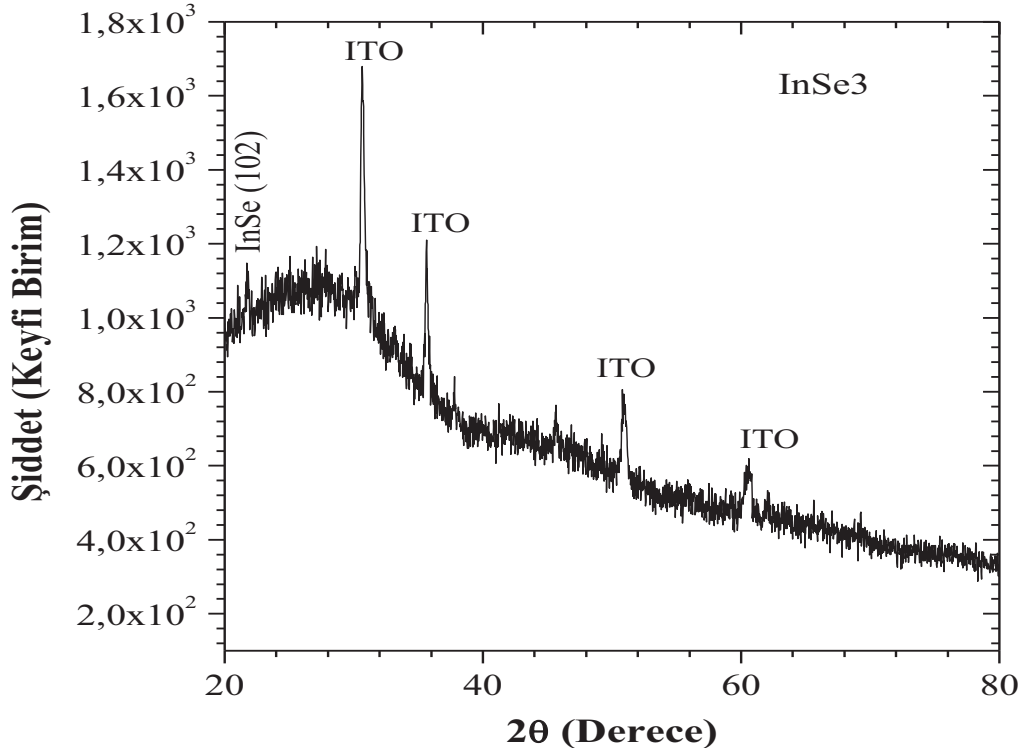


(b)

Şekil 3.5. InSe2 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri

3.1.3. InSe3 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 3.6' da verilen XRD grafiğinden InSe3 ince filminin 1 tane piki bulunmuştur. Bu pikin açısı yaklaşık olarak $21,7^\circ$ olup yönelimi ise (102) olarak belirlenmiştir [11, 44].



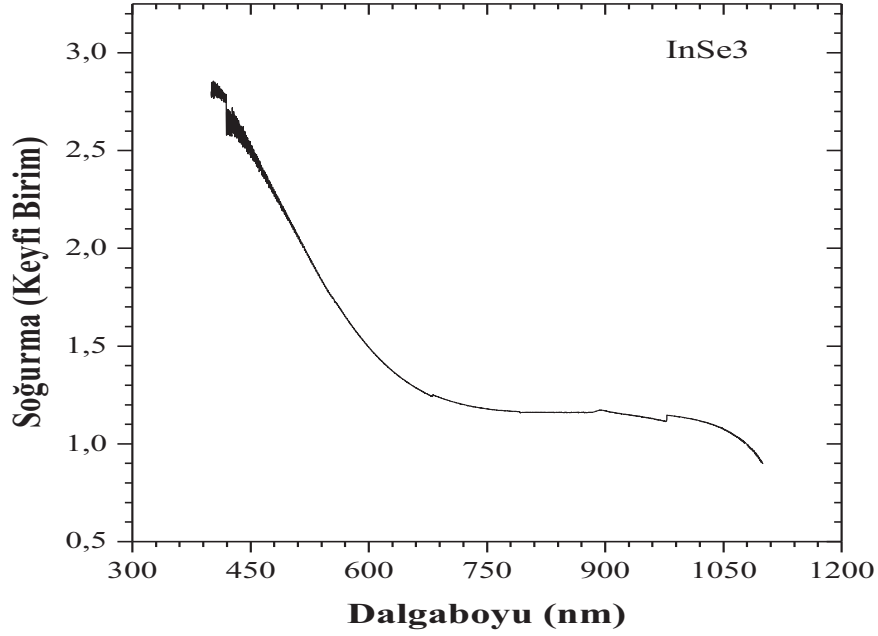
Şekil 3.6. InSe3 ince filminin XRD grafiği

Tablo 3.3' te ise InSe3 ince filminin tanecik büyüklüğü ve düzlemler arası mesafesi verilmiştir ve numunenin tanecik büyüklüğü 515,4 Å olarak bulunmuştur.

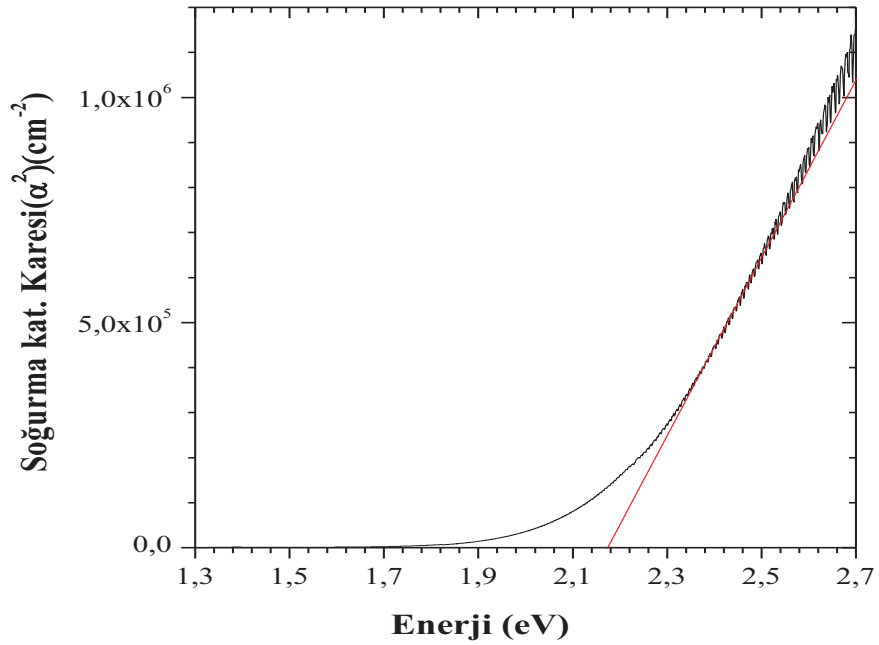
Tablo 3.3. InSe3 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2θ	d- değeri	λ (Å)	Tanecik Büyüklüğü (D) Å
InSe(102)	0,157	1148,7	21,7	4,1	1,54	515,4
ITO	0,603	1676,9	30,6	2,9	1,54	-
ITO	0,42	1202,1	35,6	2,5	1,54	-
ITO	0,262	795,4	51,0	1,8	1,54	-
ITO	0,262	595,3	60,3	1,5	1,54	-

Şekil 3.7' de, InSe3 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b)soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri verilmiş olup bu numunenin yasak enerji aralığı 2,17 eV olarak bulunmuştur.



(a)

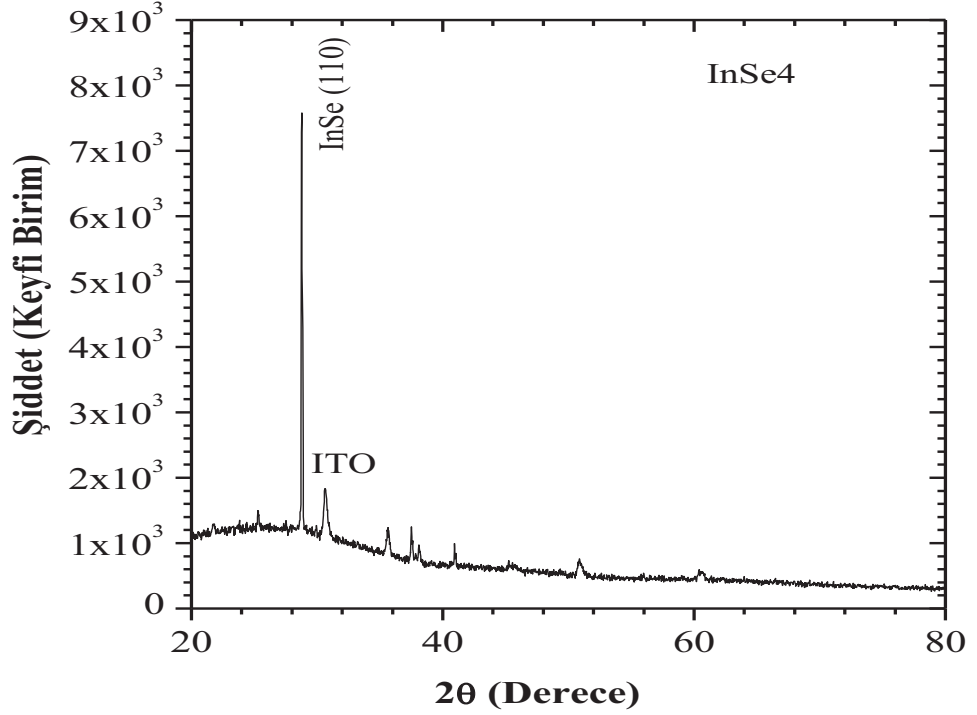


(b)

Şekil 3.7. InSe3 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri

3.1.4. InSe4 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 3.8’ de InSe4 ince filminin XRD grafiğinde bir tane karakteristik pik bulunmuştur. Bu pikin açısı yaklaşık olarak $28,7^\circ$ olup yöneliminin (110) olduğu belirlenmiştir [11, 44].



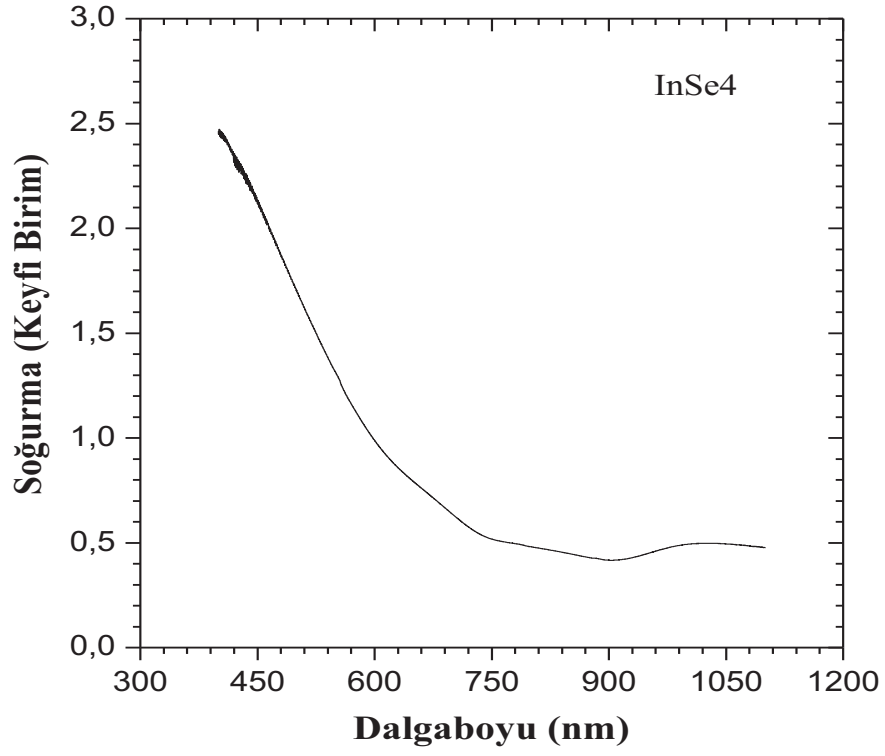
Şekil 3.8. InSe4 ince filminin XRD grafiği

Tablo 3.4’ te ise InSe4 numunesinin tanecik büyüklüğü ve düzlemler arası mesafesi verilmiştir. Numunenin tanecik büyüklüğü ise $636,3 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur.

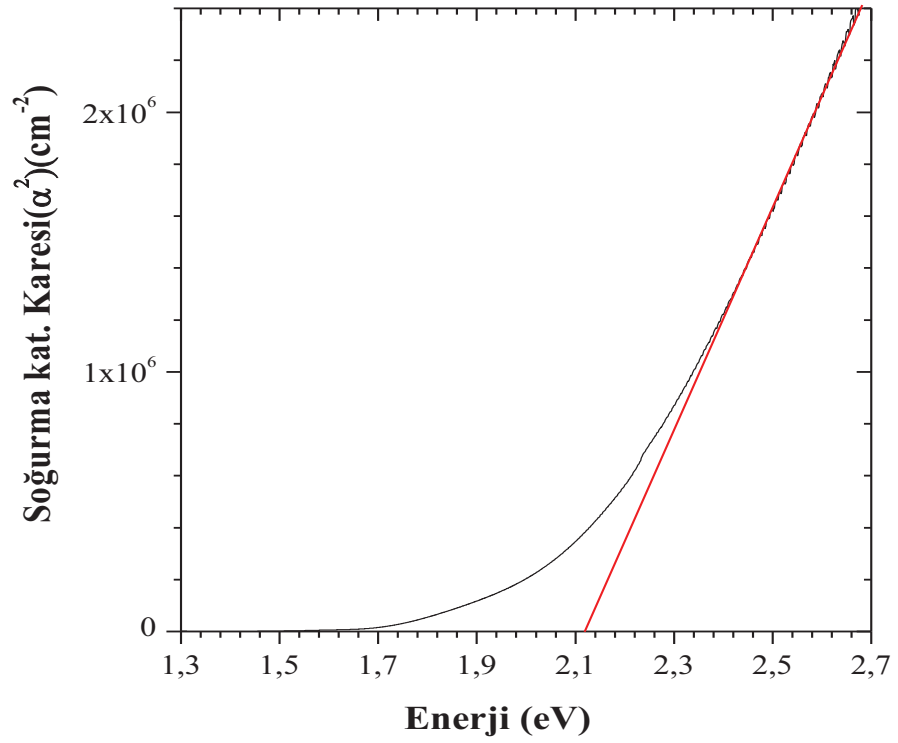
Tablo 3.4. InSe4 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2θ	d- değer	λ (Å)	Tanecik Büyüklüğü (D) Å
InSe(110)	0,129	7503,2	28,7	3,1	1,54	636,3
ITO	1,236	1651,9	30,6	2,9	1,54	-

Şekil 3.9’ da, InSe4 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri verilmiş olup bu numunenin yasak enerji aralığı $2,12 \text{ eV}$ olarak bulunmuştur. Bu değer Singh ve arkadaşlarının rapor ettiği aralıkta yer alıp, literatürle uyum içindedir [25].



(a)

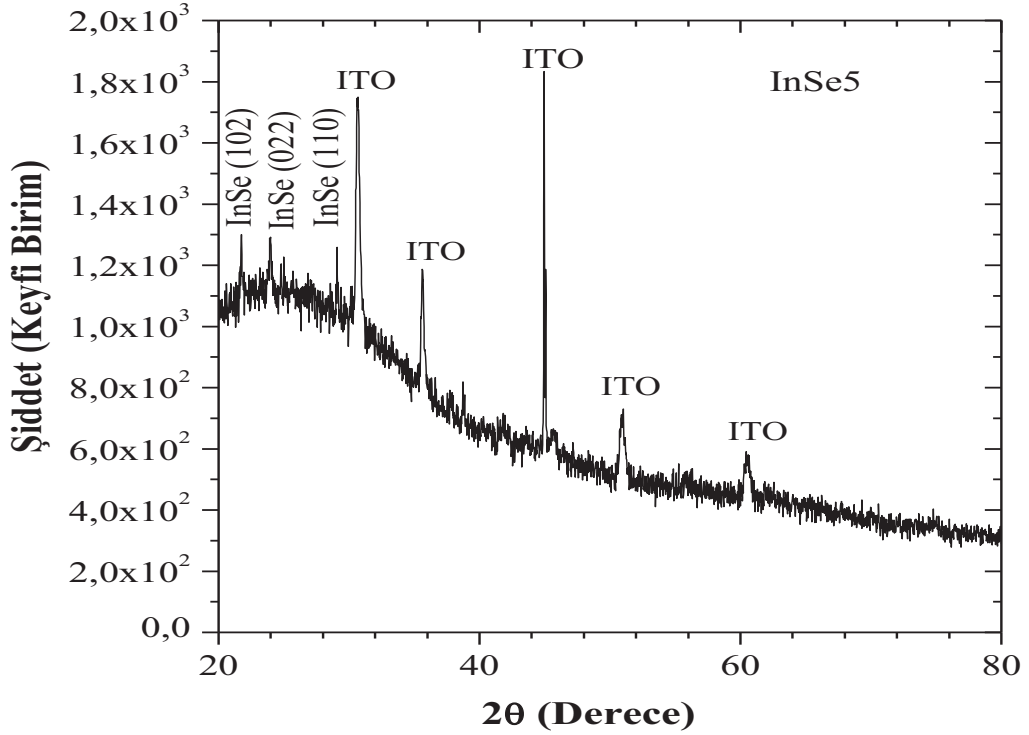


(b)

Şekil 3.9. InSe4 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri

3.1.5. InSe5 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 3.10' daki InSe5 ince filminin XRD grafiğinden üç tane pikin olduğu belirlenmiştir. Bu piklerin açıları yaklaşık olarak $21,7^\circ$, $24,2^\circ$ ve $29,1^\circ$ olup yönelimleri ise (102), (022) ve (110) olarak belirlenmiştir [11,44]. Bununla birlikte 44° civarında belirlenen pikin (431) yöneliminde ITO altlık malzemesine ait olduğu belirlenmiştir [45, 46].



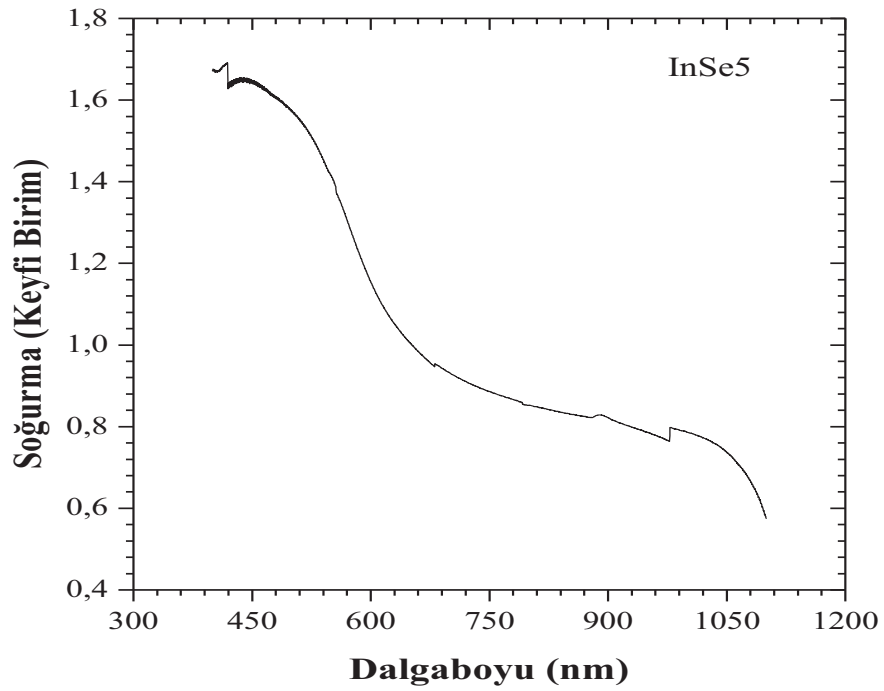
Şekil 3.10. InSe5 ince filminin XRD grafiği

InSe5 ince filminin tanecik büyüklüğü ve düzlemler arası mesafeleri Tablo 3.5' te verilmiş olup tanecik büyüklükleri sırasıyla $308,9 \text{ \AA}$, $619,3 \text{ \AA}$ ve $263,4 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur.

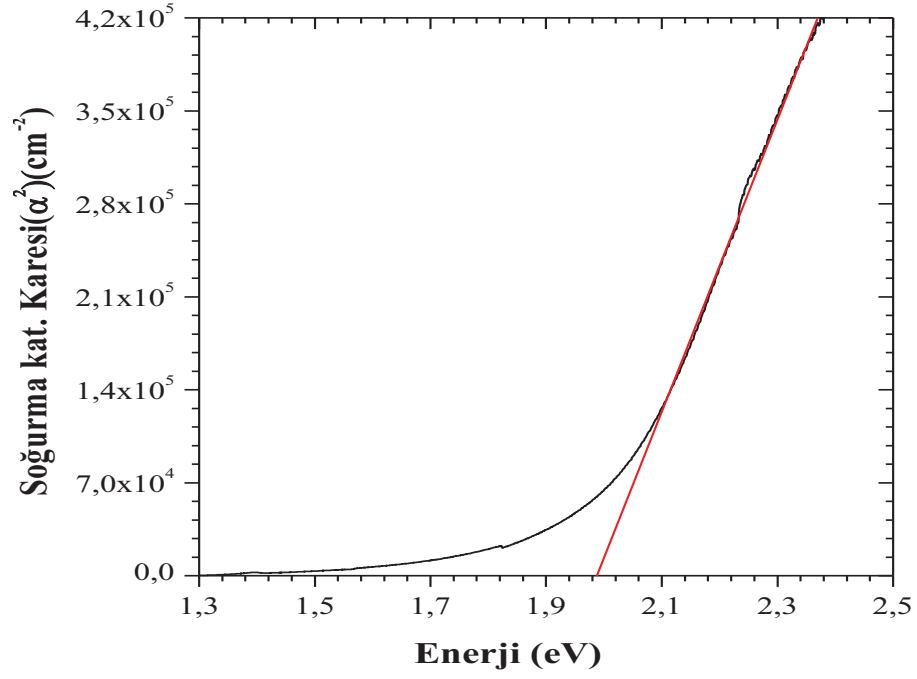
Tablo 3.5. InSe5 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2θ	d-değer	λ (Å)	Tanecik Büyüklüğü (D) Å
InSe(102)	0,262	1300,5	21,7	4,1	1,54	308,9
InSe(022)	0,131	1280,3	24,2	3,6	1,54	619,3
InSe(110)	0,315	1255,2	29,1	3,1	1,54	263,4
ITO	0,63	1741,4	30,7	2,9	1,54	-
ITO	0,551	1166,4	35,6	2,5	1,54	-
ITO	0,07	1821,5	44,9	2,0	1,54	-
ITO	0,157	712,9	51,0	1,8	1,54	-
ITO	0,157	570,2	60,6	1,5	1,54	-

Şekil 3.11’de, InSe5 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri verilmiş olup bu numunenin yasak enerji aralığı 1,99 eV olarak bulunmuştur.



(a)

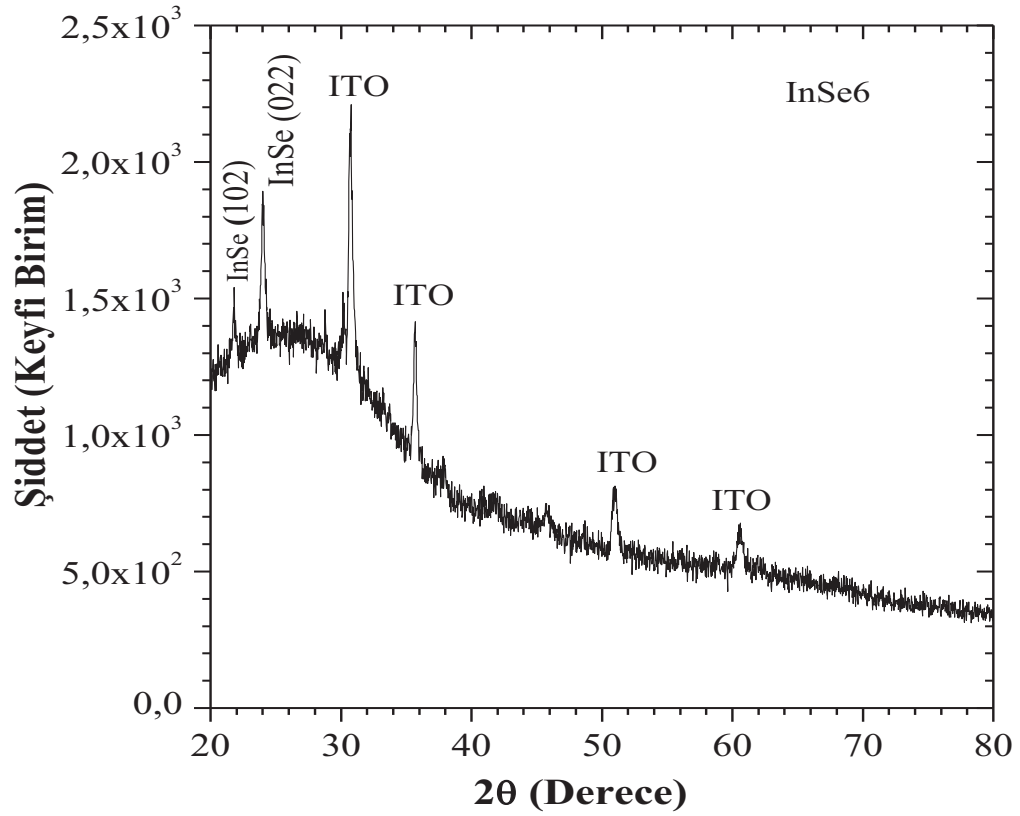


(b)

Şekil 3.11. InSe5 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri

3.1.6. InSe6 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 3.12' de verilen ve InSe6 ince filminin iki tane piki bulunmuştur. Bu piklerin açıları yaklaşık olarak $21,8^\circ$ ve 24° olup yönelimleri (102) ve (022) olarak belirlenmiştir [11, 44].



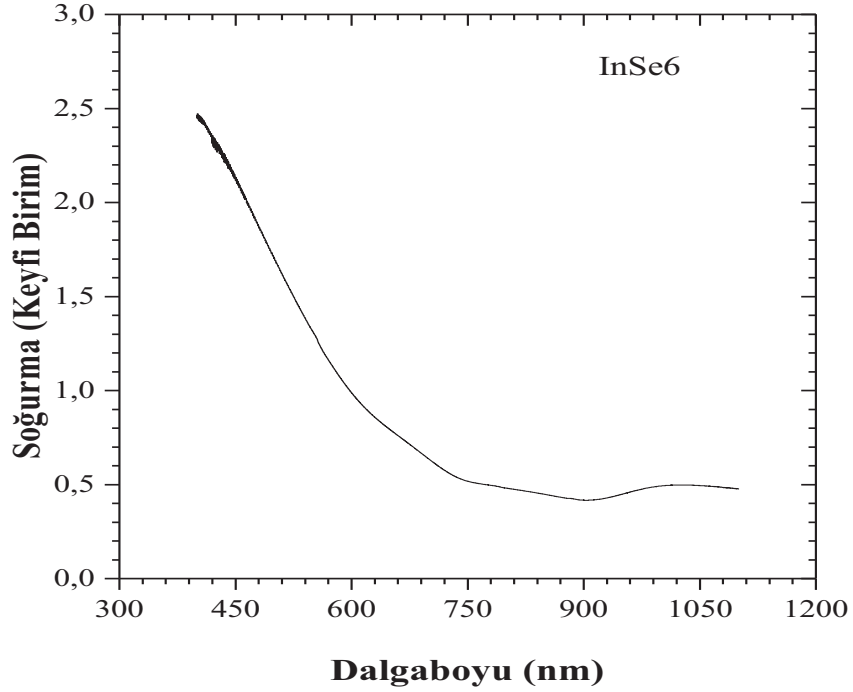
Şekil 3.12. InSe6 ince filminin XRD grafiği

InSe6 numunesinin tanecik büyüklüğü ve düzlemler arası mesafeleri Tablo 3.6’ da verilmiş olup tanecik büyüklükleri sırasıyla 237,3 Å ve 134, Å olarak bulunmuştur.

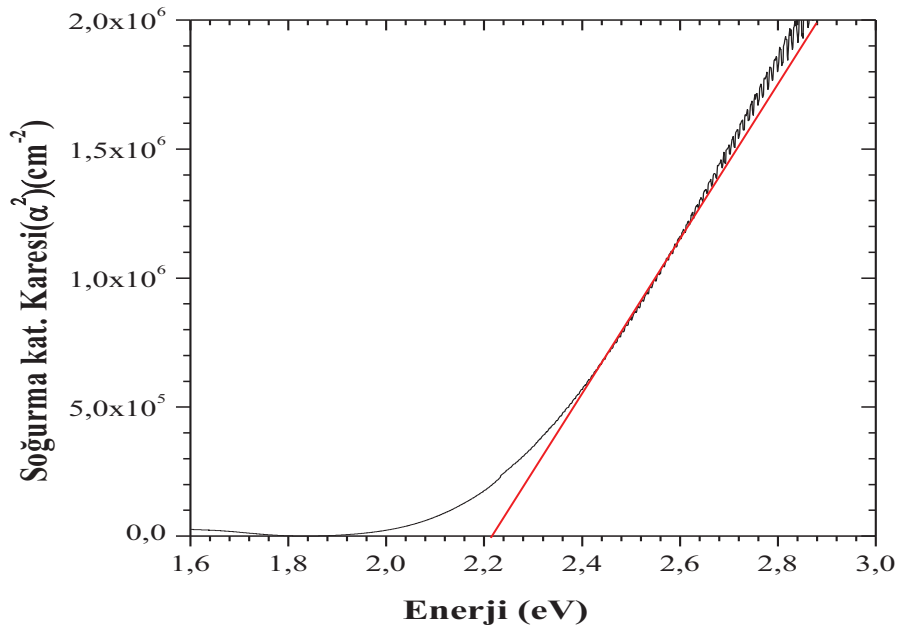
Tablo 3.6. InSe6 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2θ	d- değer	λ (Å)	Tanecik Büyüklüğü (D) Å
InSe(102)	0,341	1526,8	21,8	4,1	1,54	237,3
InSe(022)	0,603	1893,4	24	3,7	1,54	134,8
ITO	0,393	2198,5	30,8	2,9	1,54	-
ITO	0,551	1415,8	35,7	2,5	1,54	-
ITO	0,157	808,0	51,1	1,8	1,54	-
ITO	2,122	671,7	60,7	1,5	1,54	-

Şekil 3.13' te, InSe6 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri verilmiş olup bu numunenin yasak enerji aralığı 2,21 eV olarak bulunmuştur.



(a)

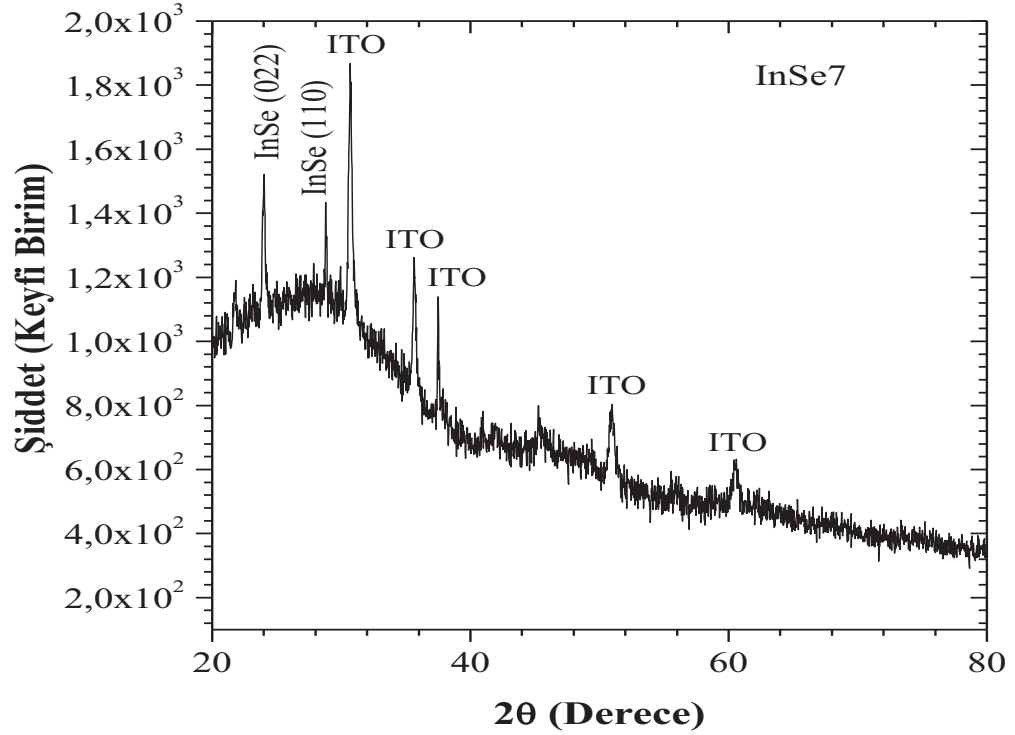


(b)

Şekil 3.13. InSe6 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) Soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri

3.1.7. InSe7 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 3.14' te InSe7 ince filminin üç tane piki bulunmuştur. Bu piklerin açıları yaklaşık olarak $21,8^\circ$, 24° ve $28,8^\circ$ olup yönelimleri sırasıyla (102), (022) ve (110) olduğu belirlenmiştir [11, 44]. Bununla birlikte 37° civarında ki pikin (411) yöneliminde ITO altlık malzemesine ait olduğu belirlenmiştir [45, 46].



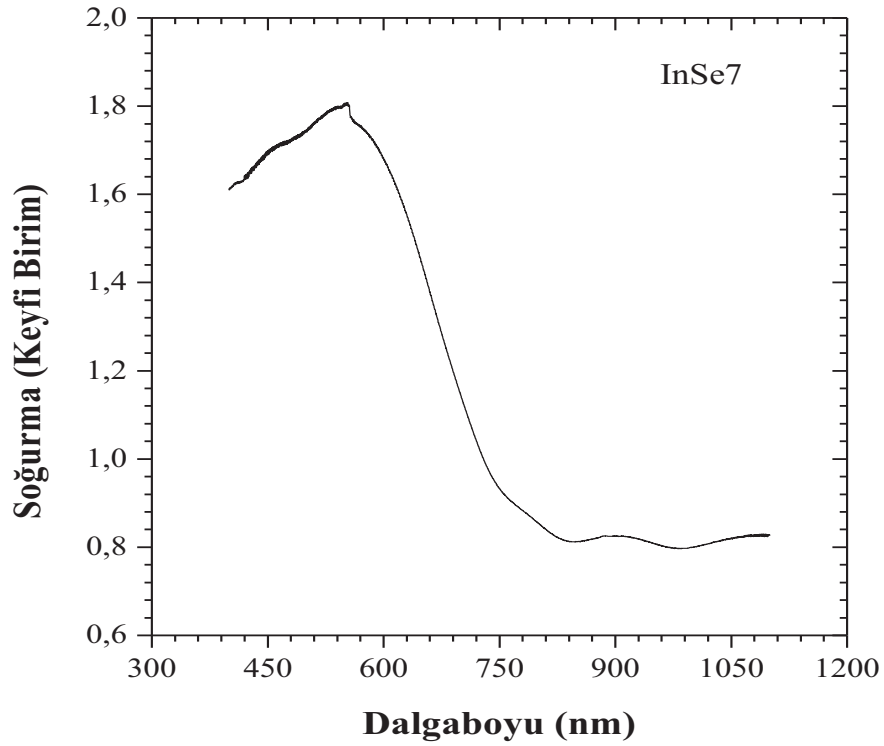
Şekil 3.14. InSe7 ince filminin XRD grafiği

InSe7 numunesinin tanecik büyüklüğü ve düzlemler arası mesafeleri Tablo 3.7' de verilmiş olup tanecik büyüklükleri sırasıyla $616,8 \text{ \AA}$, $154,8 \text{ \AA}$ ve $391,2 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur.

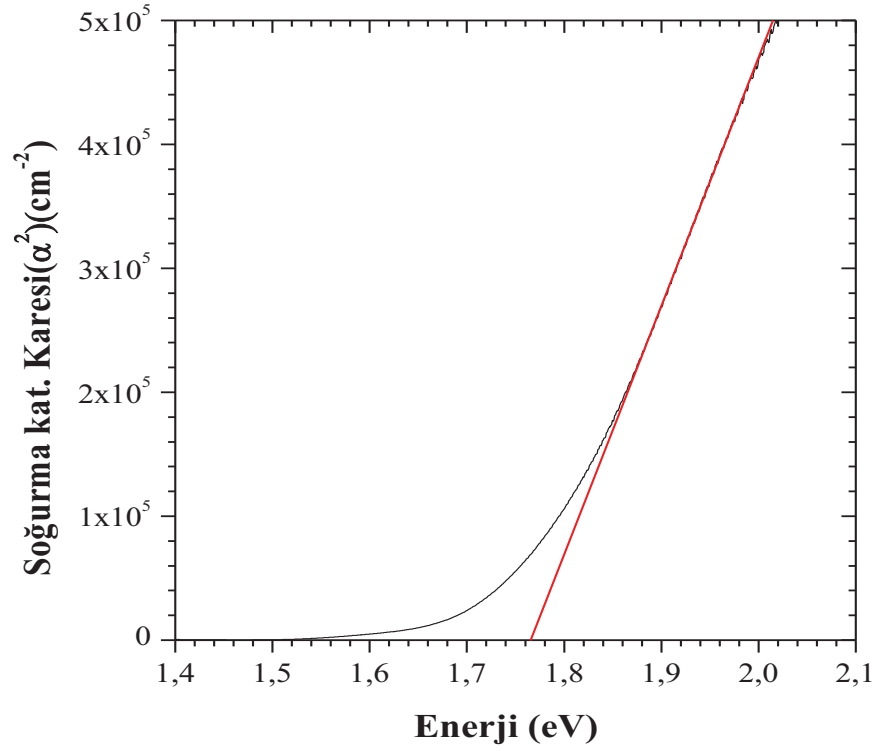
Tablo 3.7. InSe7 ince filmleri için hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2 θ	d- değeri	λ (Å)	Tanecik Büyüklüğü (D) Å
InSe(102)	0,1313	1193,2	21,8	4,1	1,54	616,8
InSe(022)	0,525	1499,6	24,0	3,7	1,54	154,8
InSe(110)	0,210	1399,7	28,8	3,1	1,54	391,2
ITO	0,866	1810,3	30,7	2,9	1,54	-
ITO	0,709	1248,4	35,6	2,5	1,54	-
ITO	0,288	1128,4	37,5	2,4	1,54	-
ITO	0,210	785,6	50,8	1,8	1,54	-

Şekil 3.15' te, InSe7 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (b) soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri verilmiş olup bu numunenin yasak enerji aralığı 1,76 eV olarak bulunmuştur.



(a)



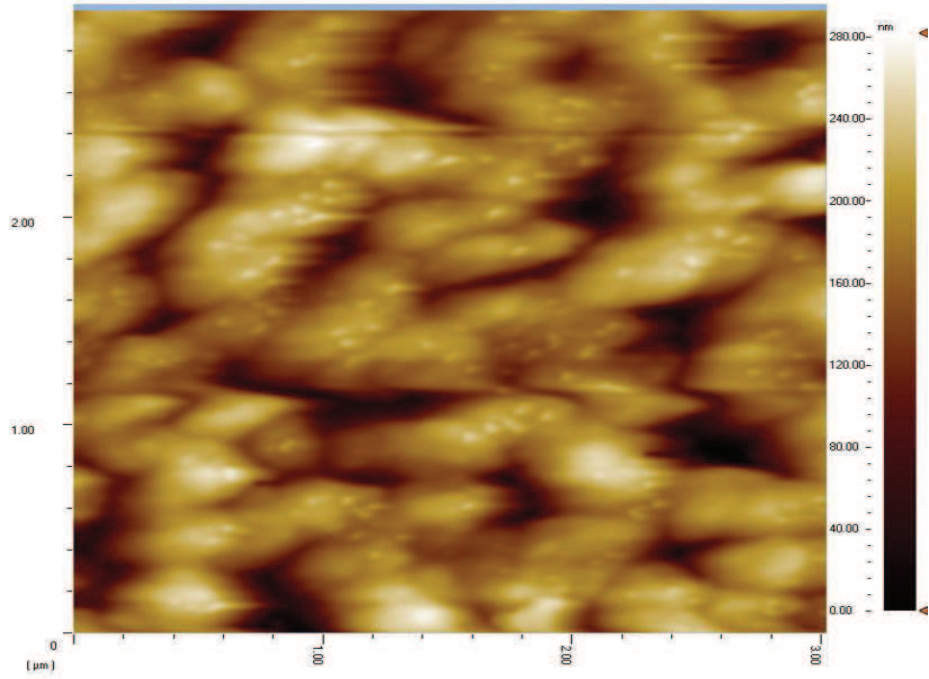
(b)

Şekil 3.15. InSe7 numunesinin (a) soğurma spektrumu-dalgaboyu ve (c) soğurma katsayısının karesi-enerji grafik

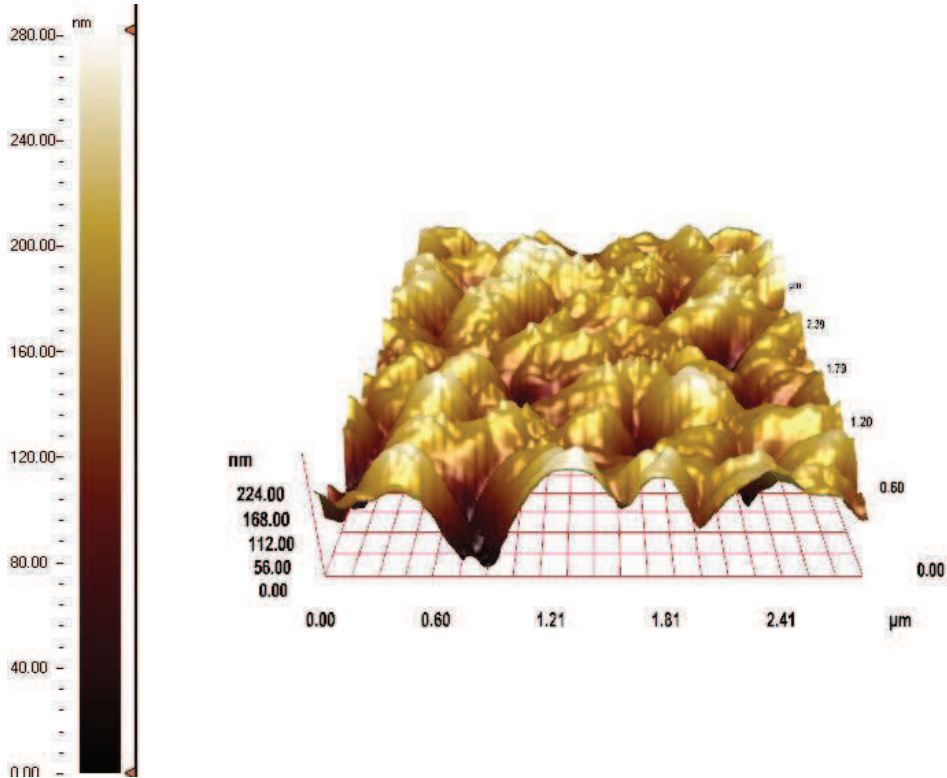
3.2. AFM ile Morfolojik Karakterizasyon

Büyütülen ince film numunelerine ait XRD grafiklerinden de görüleceği üzere yapısal özellikleri açısından en iyi büyüme özellikleri sergileyen numune (110) karakteristik pikine sahip olan ve Şekil 3.4' te verilen InSe4 numunesidir.

Bu numunenin yüzey ve yüzey özellikleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiş olup $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ düzlemlerine ait sırasıyla 3 boyutlu ve 2 boyutlu diyagramları Şekil 3.15 ve Şekil 3.16' da verilmiştir. InSe4 numunesinin ortalama pürüzlülük değeri $172,08 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.16. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen InSe4 numunesinin 3μm x 3μm düzleminde 3 boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 3.17. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen InSe4 numunesinin 3μm x 3μm düzleminde 2 boyutlu AFM görüntüleri

4.TARTIŞMA VE SONUÇ

InSe, teknolojinin birçok alanında, yüzeyinde sahip olduğu düşük eşlenmemiş bağ yoğunluğu avantajından dolayı özellikle güneş enerji dönüşüm sistemlerinde kullanılan bir malzemedir. Bu özelliği indiyum selen ince filmlerin büyütülmesini, indiyum selenin optoelektronik ve fotovoltaik uygulamalar için sahip olduğu potansiyelden dolayı fazlaca ilgi çeken bir çalışma konusu haline getirmiştir. Bu amaç doğrultusunda ince film teknolojisini kullanarak çok farklı yöntemlerle InSe ince filmler büyütme mümkün olmuştur.

Bu çalışmada elektrokimyasal büyütme yöntemi kullanılarak farklı pH, potansiyel ve sıcaklıklarda InSe ince filmleri elde edilmiştir. Elde edilen bu ince filmlerin yapısal, optik ve yüzeysel özellikleri incelenmiştir.

InSe filmleri 15-25 Ω .cm özdirence sahip ITO taban malzemesi üzerine büyütüldü. Büyütme işleminde In kaynağı olarak indiyum (III) sülfat hidrat ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve Selenyum kaynağı olarak da Selenyum dioksit (SeO_2) bileşikleri kullanıldı. Büyütülen filmlerin yapısal özellikleri XRD tekniğiyle, optik özellikleri soğurma ölçümleriyle, morfolojik yapıları ise AFM ile belirlendi.

InSe numunelerine ait XRD grafiklerinden karakteristik pik yönelimlerinin (110), (022) ve (102) düzlemleri boyunca gerçekleştiği ve üretilen filmlerin polikristal [47] yapıya sahip olduğu belirlendi. Soğurma ölçümleri ile, büyütülen InSe ince filmlerinin yasak enerji bant aralığı incelendi ve görüldü ki, yasak enerji aralıkları farklı çözelti sıcaklığı, pH'sı ve büyütme potansiyelleri için değişiklikler göstermektedir. Yürütülen optimizasyon çalışmasında en kaliteli InSe ince filmlerin, pH=2 ve V= -0,730 V için ve çözelti sıcaklığının 85 °C' de tutulduğu bir saatlik büyütme işlemiyle elde edildiği görülmüştür. InSe4 olarak kodlanan bu numunenin (110) tercihli yönelime sahip olduğu ve yasak enerji aralığının 2,12 eV olduğu görüldü. Bu değer üretilen filmlerin γ - In_2Se_3 formda kristalleştiğini de ortaya koymuştur. Yine, InSe4 numunesinin yüzey yapısının AFM ile incelenmesi sonucunda (Şekil 3.15 ve Şekil 3.16) ortalama pürüzlülük değerinin 172,08 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen değerler literatürle uyum içindedir. Büyütülen filmlerin elektriksel karakterizasyonu ile ilgili çalışmaların ise ilerleyen dönemde yapılması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] S. Gopal, C. Viswanathan, B. Karunagaran, Sa. K. Narayandass, D. Mangalara and Junsin Yi, 2005. Preparation and characterization of electrodeposited indium selenide thin films. *Cryst. Res. Technol.*, 6, 557-562.
- [2] B. Kobbi, N. Kesri, 2004. Physico-chemical and electrical properties of InSe films. *Vacuum*, 75, 177-182.
- [3] Y. Igasaki, T. Fujiwara, 1996. The preparation of highly oriented InSe films by electrodeposition. *Journal of Crystal Growth*, 158, 268-275.
- [4] A. Hirohata, J. S. Moodera, G. P. Berera, 2006. Structural and electrical properties of InSe polycrystalline films and diode fabrication. *Thin Solid Films*, 510, 247-250.
- [5] H. Bouzouita, N. Bouguila, S. Duchemin, S. A. Fiechter, Dhoub, 2002. Preparation and characterization of In₂Se₃ thin films. *Renewable Energy*, 25, 131-138.
- [6] H. M. Pathan, S. S. Kulkarni, R. S. Mane, C. D. Lokande, 2005. Preparation and characterization of indium selenide thin films from a chemical route. *Materials Chemistry and Physics*, 93, 16-20.
- [7] T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Genga, M. Siciliano, E. Filippo, 2010. Synthesis and characterization of indium mono selenide (InSe) nanowires. *Materials Electron*, 22, 649-653.
- [8] S. S. Sen, N. N. Biswas, K. A. Khan, 2000. Temperature effect on the electrical and Optical properties of indium-selenide thin-films. *Applied Energy*, 65, 51-58.
- [9] In. H. Choi, Y. Yu. Peter, 2003. Properties of phase-pure InSe films prepared by Metal organic chemical vapor deposition with a single-source precursor. *Journal Of Applied Physics*, 93, 4673-4677.
- [10] T. P. Gujar, W. Y. Kim, K. D. Jung, O. S. Joo, 2008. Porous, weblike network of InSe on a compact layer by electrodeposition. *Journal Of The Electrochemical Society*, 155, 6, E57-E62.

- [11] P. Matheswaran, R. S. Kumar, R. Sathyamoorthy, 2010. Effect of annealing on the structural and optical properties of InSe bilayer thin films. *Vacuum*, 85, 820-826.
- [12] S. L. Stoll, A. R. Barron, 1997. Metal-Organic Vapor Deposition of Indium Selenide Thin Films. *Chem. Mater.*, 10, 650-657.
- [13] M. Hrdlicka, J. Prikryl, M. Pavlista, L. Benes, M. Vlcek, M. Frumar, 2007. Optical parameters of In-Se and In-Se-Te thin amorphous films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 846-849.
- [14] M. M. El-Nahass, Abdul-Basit, A. Saleh, A. A. A. Darwish, M. H. Bahlol, 2011. Optical properties of nanostuctured InSe thin Films. *Optics Communications*, 285, 1121-1224.
- [15] J. Hossain, M. Julkarnain, K. S. Sharif, K. A. Khan, 2011. Preparation and Properties of Indium Selenide (InSe) Thin Films for Selective Surface Applications. *Journal of Physical Science and Application*, 1, 37-43.
- [16] M. R. Asabe, P. A. Chate, S. D. Delekar, K. M. Garadkar, I. S. Mulla, P. P. Hankare, 2007. Synthesis, characterization of chemically deposited indium selenide thin films at room temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 249–254.
- [17] Z. Zainal, N. Saravanan, K. Anuar, M. Z. Hussein, W. M. M. Yunus, 2003. Chemical bath deposition of tin selenide thin films. *Materials Science and Engineering*, B107, 181–185.
- [18] Yong Yan, ShashaLi, ZhouYu, LianLiu, Chuanpeng Yan, Yong Zhang, Yong Zhao, 2014. Influence of indium concentration on the structural and optoelectronic properties of indium selenide thin films. *Optical Materials*, 38, 217–222.
- [19] R. Sreekumar, R. Jayakrishnan, C. SudhaKantha, K. P. Vijayakumar, Y. Kashibawa, T. Abe, 2006. Different phases of indium selenide prepared by annealing In/Se bilayer at various temperatures: Characterization studies. *Solar Energy Materials& Solar Cells*, 90, 2908–2917.

- [20] A. Ates, M. Kundakcı, A. Astam, M. Yıldırım, 2008. Annealing and light effect on optical and electrical properties of evaporated indium selenide thin films. *Physical*, E 40, 2709–2713.
- [21] A. Astam, 2006. Y. Lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [22] J. Jasinski, W. Swider, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, A. Chaiken, K. Nauka, G. A. Gibson, C. C. Yang, 2002. Crystal structure of κ - In_2Se_3 . *Applied Physics Letters*, 81, 23, 4356.
- [23] K. J. Chang, S. M. Lahn, J. Y. Chang, 2006. Growth of single-phase In_2Se_3 by using metal organic chemical vapor deposition with dual-source precursors. *Applied Physics Letters*, 89, 18, 182118.
- [24] Nam-Oh Kim and Hyung-Gon Kim, Han-Jo Lim, Choong-I Lee, Moon-Seog Jin, Chang-Sun Yoon and Wha-Tek Kim, 2001. Electrical and Optical Properties of In_2Se_3 Single Crystals with an Indium Excess. *Journal of the Korean Physical Society*, 38, 4, 405-408.
- [25] Kedar Singh, N. S. Saxenaa, O. N. Srivastava, D. Patidara, T. P. Sharmaa, 2006. Energy Band Gap Of $\text{Se}_{100-x}\text{In}_x$ Chalcogenide Glasses, *Chalcogenide Letters*, 3, 3, 33– 36.
- [26] K. Osamura, Y. Murakami, Y. Tomiie, 1966. Crystal Structures of α - and β -Indium Selenide, In_2Se_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(9):1848-1848.
- [27] B. Besler, 2007. Y. Lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [28] M. Alanyalıoğlu, 2006, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [29] H. Asıl, 2010. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [30] <http://www.4dsistem.com/>, 2015.

- [31] Petrucci and Harwood, Herring 2005. Genel Kimya, İlkeler ve Modern Uygulamalar 2. Palme Yayıncılık, Ankara.
- [32] A.Karpuz, 2006. Yüksek lisans tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [33] <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/>, 2014.
- [34] E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz, 1998. Enstrümental Analiz Teknikleri. BilimYayıncılık, Ankara.
- [35] M. Şafak, 2005. Yüksek Lisans tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [36] T. N. Durlu, 1992. Katıhal Fiziğine Giriş, Ankara.
- [37] T. Dinek, 2006. Yüksek Lisans tezi Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [38] M. Kundakçı, 2007. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [39] G. Önengüt, D. Önengüt, 2014. Katı Hal Fiziğine Giriş, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [40] H. Sarı, 2008. “Yarıiletken Fiziği Elektronik ve Optik Özellikler” ders notları.
- [41] M. Özkan, 2010. Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- [42] E. Gür, 2007. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [43] H. Güney, 2006. Yüksek Lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [44] JCPDS Card No: 85-1409 and JCPDS Card No: 65-1290.

[45] N. Al-Dahoudi, H. Bist, C. Gobbert, T. Krajewski, M. A. Aegerter, 2001. Transparent conducting, anti-static and anti-static_anti-glare coatings on plastic substrates. *Thin Solid Films* 392; 299-304.

[46] E. Palalı, 2005. Yüksek Lisans tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.

[47] M. Parlak, C. Ercelebi, 1997. The effect of substrate and post-annealing temperature on the structural and optical properties of polycrystalline InSe thin films. *Thin Solid Films*. 322_1998, 334–339.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Giresun'da doğan Seniye YÜKSEL; ilk, orta, lise eğitimini Giresun'da tamamladı. 2007 yılında Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fizik Bölümünü kazandı ve bölüm 3.sü olarak 2011 yılında mezun oldu. Aynı yıl Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans programına başlamıştır.