



**BİLECİK  
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN KİMYASAL BANYO BİRİKTİRME  
YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ZnO, CdS, PbS İNCE  
FİLMLEİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Metehan ÖNAL  
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı  
Doç.Dr. Barış ALTIOKKA**

**BİLECİK, 2020  
Ref. No: 10340877**



**BILECİK SEYH EDEBALI  
UNIVERSITY**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Energy Systems Engineering**

**INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES  
OF ZnO, CdS, PbS THIN FILMS PRODUCED BY  
CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD FOR SOLAR  
CELLS**

**Metehan ÖNAL  
Master's Thesis**

**Thesis Advisor  
Assoc. Prof. Dr. Barış ALTIOKKA**

**BILECİK, 2020**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS**  
**JÜRİ ONAY FORMU**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 05.05.2020 tarih ve 33/2 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11.06.2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Metehan ÖNAL'ın “ Güneş pilleri için kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile üretilen ZnO, CdS, PbS ince filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi ” başlıklı tez çalışması Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

**ÜYE**

**(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Barış ALTIOKKA**

**JÜRİ BAŞKANI: Prof. Dr. Ahmet Şenol AYBEK**

**ÜYE: Dr. Öğr. Üyesi Ayça Kıyak YILDIRIM**

**ÜYE: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DOKUR**

**ÜYE: Dr. Öğr. Üyesi Sinan TEMEL**

**ONAY**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
.../.../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

**İMZA/ MÜHÜR**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince sonsuz sabrı ile beni cesaretlendiren, tüm bilgilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini esirgemeyen ve tezimde çok büyük emeği olan yüksek lisans danışmanım Sayın Doç.Dr. Barış ALTIOKKA'ya teşekkür ederim.

Tüm bu süreç esnasında büyük sabır ve anlayışla maddi manevi destek veren sevgili eşim Yasemin ÖNAL'a ve kendilerinden pek çok zaman çaldığım kıymetli evlatlarım Hakan Selçuk ve Kağan Demir'e en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Karşılık beklemezsiniz, her zaman yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve dostlarıma teşekkür ederim.

## **BEYANNAME**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tez içindeki tüm verileri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun olarak sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu Üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

**11/06/2020**

**(İmza)**

**Metehan ÖNAL**

# GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN KİMYASAL BANYO BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ZnO, CdS, PbS İNCE FİMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Günümüz dünyasında insanlığın enerji ihtiyacı arttıkça geleneksel enerji üretim teknolojilerinin yerini yenilenebilir enerji kaynakları almaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi sınırsız ve temiz bir enerji kaynağı olması nedeni ile tarihimiz boyunca hiç olmadığı kadar ön plandadır. Atmosferi geçerek yeryüzüne ulaşan güneş ışınlarını elektrik enerjisine dönüştürmek için güneş hücreleri kullanılmaktadır. Fotovoltaik uygulamaları üretim teknolojilerinin üstesinden gelmesi gereken başlıca problem üretilen elektrik enerjisinin yüksek verimlilikte ve düşük maliyetlerle üretilebilmesidir. Bu amaçla bu tez çalışmasında güneş pillerinin temel yapı taşlarından olan yarıiletken ince filmler, maliyetlerinin düşük olması, geniş yüzeylere uygulanabilir olması, tekrarlanabilir ve kolay bir üretim tekniği olması nedeni ile Kimyasal Banyo Biriktirme (KBB) yöntemi ile cam altlık yüzeyler üzerine biriktirilmiştir.

Güneş pillerinin yanı sıra çeşitli gaz ve nem sensör uygulamalarında kullanım alanı bulan yarıiletken ince filmlerden çinko oksit (ZnO), kurşun sülfür (PbS) ve kadmiyum sülfür (CdS) ince filmler tercih edilmiştir. ZnO üretilirken, ajan ( ligand ) kimyasallarının, banyo sıcaklığının ve solüsyonun karıştırılma hızının filmler üzerindeki optik, yapısal ve morfolojik etkileri incelenmiştir. Ayrıca, PbS ve CdS üretilirken tiyoüre belirli zaman aralıkları ile belirli miktarlarda final solüsyona eklenerek film üzerindeki optik, yapısal ve morfolojik etkileri analiz edilmiştir. Bu etkiler sırası ile UV-vis, FTIR, XRD ve SEM ile incelenmiştir.

Çalışmanın sonucunda ZnO, PbS ve CdS ince filmlerin cam altlık yüzeyine iyi çok iyi yapıştığı, kompakt ve homojen filmler elde edildiği görülmüştür. ZnO ince filmler için optimum film üretme koşulları belirlenmiş, çatlaksız ve iğne deliksiz PbS ve CdS ince filmler üretilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kimyasal banyo biriktirme; İnce film; ZnO; PbS; CdS;

**INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES OF ZnO, CdS, PbS  
THIN FILMS PRODUCED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD  
FOR SOLAR CELLS**

**ABSTRACT**

As the energy need of humanity increases in today's world, traditional energy production technologies are replaced by renewable energy sources. Since solar energy is an unlimited and clean energy source, it is more popular among renewable energy sources than ever before. Solar cells are used to convert solar rays which passing the atmosphere and reach earth into electrical energy. The main problem that photovoltaic applications production technologies must overcome is that the produced electrical energy could be produced with high efficiency and low costs. For this purpose, in this thesis, semiconductor thin films, which are the fundamentals of solar cells, have been deposited on glass substrate surfaces with the Chemical Bath Deposition (CBD) method. Because of this method is low cost, being applicable to large surfaces, being a repeatable and easy production technique.

Zinc oxide (ZnO), lead sulfide (PbS) and cadmium sulfide (CdS) thin films, which are among the semiconductor thin films that have been used in various gas and moisture sensor applications as well as solar cells, have been preferred. While producing ZnO, the optical, structural and morphological effects of the agent (ligand) chemicals, bath temperature and the stirring rate of the solution on the films were examined. While the PbS and CdS was produced, the optical, structural and morphological effects of the thiourea on the film were analyzed by adding certain amounts to the final solution at specific time intervals. These effects were examined with UV-vis, FTIR, XRD and SEM, respectively.

As a result of the study, it was seen that ZnO, PbS and CdS thin films adhere well to the surfaces of glass substrate and compact and homogeneous films could be obtained. Optimum conditions of film production were determined for ZnO thin films, PbS and CdS thin films were produced without cracks and pinholes.

**Keywords:** Chemical bath depositions; Thin film; ZnO; PbS; CdS;

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	
<b>BEYANNAME</b> .....	
<b>ÖZET</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>II</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>III</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>V</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>VII</b>
<b>SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Yarıiletkenler .....	2
1.2. Bant Teorisi.....	2
1.3. Fermi Enerjisi .....	4
1.4. Katkısız (Has) Yarıiletkenler .....	6
1.5. Katkılı Yarıiletken .....	6
1.5.1. n-Tipi Yarıiletken.....	7
1.5.2. p-Tipi Yarıiletken.....	8
1.6. Elektriksel İletkenlik.....	8
1.7. Yarıiletken İnce Filmler.....	10
1.8. İnce Film Üretim Teknikleri .....	12
1.9. Kimyasal Banyo Biriktirme Tekniği.....	12
1.10. Literatür Taraması ve Amaç .....	14
<b>2. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ</b> .....	<b>18</b>
2.1. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri .....	18
2.1.1. X-ışını kırınımı (difraksiyonu).....	18
2.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	23
2.2. Optik karakterizasyon .....	25
2.2.1. UV-Vis spektroskopisi .....	25
2.2.2. Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR) .....	29
<b>3. ÇİNKO OKSİT (ZnO) İNCE FİMLER</b> .....	<b>32</b>
3.1. Kimyasal Banyo Yöntemi ile Üretilen ZnO İnce Filmler İçin EDTA-Amonyak Oranının Optimizasyonu.....	32
3.1.1. Deneysel detaylar .....	33
3.1.2. ZnO filmlerinin yapısal analizi .....	34

	IV
3.1.3. ZnO filmlerin optik özellikleri .....	36
3.1.4. ZnO filmlerinin FTIR analizi .....	39
3.1.5. ZnO filmlerinin SEM analizi .....	40
3.1.6. ZnO filmlerinin görsel analizi .....	41
3.2. Nispeten Yüksek Sıcaklıklarda Kimyasal Olarak Biriktirilmiş ZnO İnce Filmler .....	41
3.2.1. Deneysel detaylar .....	41
3.2.2. ZnO filmlerin yapısal analizi .....	43
3.2.3. ZnO filmlerin optik özellikleri .....	45
3.2.4. ZnO filmlerin FTIR analizi .....	48
3.2.5. ZnO filmlerinin SEM analizi .....	48
3.2.6. ZnO filmlerin görsel analizi .....	51
3.3. Karıştırmanın Kimyasal Olarak Biriktirilmiş ZnO İnce Filmler Üzerindeki Etkisi .....	51
3.3.1. Deneysel detaylar .....	51
3.3.2. ZnO filmlerin yapısal analizi .....	52
3.3.3. ZnO filmlerin optik özellikleri .....	55
3.3.4. ZnO filmlerinin FTIR analizi .....	57
3.3.5. ZnO filmlerinin SEM analizi .....	59
<b>4. KURŞUN SÜLFÜR (PbS) İNCE FİLMLER .....</b>	<b>62</b>
4.1. Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemi Kullanarak Düşük Sıcaklıkta İğne deliksiz PbS İnce Film Üretimi .....	63
4.2. Deneysel Detaylar .....	63
4.3. PbS Filmlerin Yapısal Analizi .....	64
4.4. PbS Filmlerinin SEM Analizi .....	69
<b>5. KADMIYUM SÜLFÜR (CdS) İNCE FİLMLER.....</b>	<b>71</b>
5.1. CdS İnce Filmlerin Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemi İle Tavlama Olmadan Altıgen Fazda Üretimi .....	71
5.2. Deneysel Detaylar .....	72
5.3. CdS filmlerin Yapısal Analizi.....	73
5.4. CdS filmlerin Optik Özellikleri .....	75
5.5. CdS Filmlerin FTIR Analizi .....	77
5.6. CdS Filmler SEM Analizi.....	78
5.7. CdS Filmlerin Görsel Analizi .....	79
<b>6. Sonuç.....</b>	<b>81</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>84</b>
<b>ÖZ GEÇMİŞ</b>	

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Kristalde Bant Oluşumu.....	3
Şekil 1.2. Enerji Bant Aralıkları.....	4
Şekil 1.3. $T=0$ K'da ve $T>0$ K'da Fermi dağılım fonksiyonu (Altıokka, 2003). ....	5
Şekil 1.4. Katkısız yarıiletkenlerde farklı sıcaklıklarda şematik enerji bant diyagramı a. $T=0$ K, b. $T>0$ K (Uzun, 2012). ....	6
Şekil 1.5. Enerji bant diyagramında donör enerji seviyesinin gösterimi (Boz, 2011). ....	7
Şekil 1.6. Enerji bant diyagramında alıcı enerji seviyesinin gösterimi (Boz, 2011). ....	8
Şekil 1.7. Elektrik alan etkisinde elektron hareketi. ....	9
Şekil 1.8. İnce film üretim teknikleri şeması (Sönmezoğlu ve diğerleri, 2012). ....	12
Şekil 1.9. Kimyasal banyo biriktirme deney düzeneği (Sönmezoğlu ve diğerleri, 2012). .....	14
Şekil 2.1. X-Ray cihazının şematik gösterimi (Yousef, 2015). ....	19
Şekil 2.2. X ışınlarının kırınımı. ....	20
Şekil 2.3. Taramalı elektron mikroskobu blok şeması (Aktürk 2013). ....	24
Şekil 2.4. Bir yarıiletkende temel soğurma spektrumu. ....	27
Şekil 2.5. Michelson interferometresi(Lichte ve Mollenstedt, 1972). ....	31
Şekil 3.1. Çeşitli EDTA oranları ile elde edilen ZnO ince filmler için XRD kırınım verileri. ....	35
Şekil 3.2. 300 ve 650 nm arasındaki dalga boylarında absorpsiyon ölçümleri. ....	37
Şekil 3.3 Dalga boyuna karşılık geçirgenlik ölçümleri. ....	37
Şekil 3.4. ZnO filmleri için Tauc grafikleri ve enerji bant aralıkları. ....	38
Şekil 3.5. ZnO filmleri için dalga sayısına karşı FTIR spektrumları. ....	39
Şekil 3.6. a) Set 1, b) Set2, c) Set 3, d) Set 4 ve e) Set 5'te elde edilen ZnO filmlerinin 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri. ....	40
Şekil 3.7. ZnO filmlerinin fotoğrafları. ....	42
Şekil 3.8. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen ZnO ince filmler için XRD kırınım verileri. ....	44
Şekil 3.9. 300 ve 650 nm arasındaki dalga boylarında absorpsiyon ölçümleri. ....	46
Şekil 3.10. Dalga boyuna karşılık geçirgenlik ölçümleri. ....	47
Şekil 3.11. ZnO filmleri için Tauc grafikleri ve enerji bant aralıkları. ....	47
Şekil 3.12. ZnO filmleri için dalga sayısına karşı FTIR spektrumları. ....	48
Şekil 3.13. a) 80 °C, b) 85 °C c) 90 °C ve d) 95 °C'de elde edilen ZnO filmlerinin 100 kat büyütülmüş SEM görüntüleri. ....	49

<b>Şekil 3.14.</b> a) 80 °C b) 85 °C c) 90 °C ve d) 95 °C’de elde edilen ZnO film nano çiçeklerinin 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	50
<b>Şekil 3.15.</b> ZnO filmlerinin fotoğrafları. ....	51
<b>Şekil 3.16.</b> Farklı karıştırma hızlarında elde edilen ZnO ince filmler için XRD kırınım verileri.....	53
<b>Şekil 3.17.</b> 300 ve 650 nm arasındaki dalga boylarında absorbans ölçümleri. ....	55
<b>Şekil 3.18.</b> Dalga boyuna karşılık geçirgenlik ölçümleri. ....	56
<b>Şekil 3.19.</b> ZnO filmlerinin fotoğrafları. ....	57
<b>Şekil 3.20.</b> ZnO filmleri için Tauc grafikleri ve enerji bant aralıkları. ....	58
<b>Şekil 3.21.</b> ZnO filmleri için dalga sayısına karşı FTIR spektrumlar. ....	59
<b>Şekil 3.22.</b> ZnO filmlerinin 10.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri a) 0 Devir, b) 300 Devir, c) 600 Devir, d) 900 Devir ve e) Devir 1200. ....	60
<b>Şekil 4.1.</b> PbS ince filmler için XRD desenleri.....	65
<b>Şekil 4.2.</b> a) DT0, b) DT2, c) DT4, d) DT6, e) DT8 için Nelson Riley grafikleri. ....	67
<b>Şekil 4.3.</b> a) DT0, b) DT2, c) DT4, d) DT6, e) DT8 için Williamsson grafikleri.....	68
<b>Şekil 4.4.</b> PbS ince filmlerinin 30000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	70
<b>Şekil 5.1.</b> Tiyoüre ilavesi gecikme süresine göre CdS ince filmler için XRD kırınım verileri.....	74
<b>Şekil 5.2.</b> UV-vis spektrofotometre ile elde edilen absorbans ölçümleri.....	75
<b>Şekil 5.3.</b> Dalga boyuna karşılık geçirgenlik ölçümleri. ....	76
<b>Şekil 5.4.</b> Gecikme süresinin bir fonksiyonu olarak CdS ince filmlerinin bant aralıkları. ....	77
<b>Şekil 5.5.</b> CdS filmleri için dalga sayısına karşı FTIR spektrumları.....	78
<b>Şekil 5.6.</b> CdS ince filmlerinin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri. ....	79
<b>Şekil 5.7.</b> CdS filmlerinin fotoğrafları.....	80

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

	<b>Sayfa No</b>
<b>Çizelge 3.1.</b> Kimyasal olarak biriktirilmiş ZnO için deney koşulları. ....	33
<b>Çizelge 3.2.</b> Hesaplanan doku katsayıları ve ZnO filmlerinin yönelimleri.....	34
<b>Çizelge 3.3.</b> ZnO filmlerinin kristalit boyutları.....	36
<b>Çizelge 3.4.</b> Kimyasal olarak biriktirilmiş ZnO için deney koşulları. ....	42
<b>Çizelge 3.5.</b> Hesaplanan Doku Katsayıları ve ZnO filmlerinin yönelimleri. ....	43
<b>Çizelge 3.6.</b> ZnO filmlerinin kristalit boyutları.....	45
<b>Çizelge 3.7.</b> Kimyasal olarak biriktirilmiş ZnO için deney koşulları. ....	52
<b>Çizelge 3.8.</b> Hesaplanan doku katsayıları ve ZnO filmlerinin yönelimleri.....	54
<b>Çizelge 3.9.</b> ZnO filmlerinin kristalit boyutları ve kalınlıkları. ....	54
<b>Çizelge 3.10.</b> Numunelerin ortalama genişliği ve ortalama uzunluğu. ....	61
<b>Çizelge 4.1.</b> Kimyasal olarak biriktirilmiş PbS için deney koşulları. ....	64
<b>Çizelge 4.2.</b> PbS ince filmlerinin doku katsayısı. ....	66
<b>Çizelge 4.3.</b> PbS ince filmlerinin yapısal parametreleri.....	66
<b>Çizelge 5.1.</b> Kimyasal olarak biriktirilmiş CdS için deneykoşulları.....	73
<b>Çizelge 5.2.</b> CdS filmlerinin kristalit boyutları ve enerji bant aralıkları.....	75

## SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklamalar</u></b>
A	:Absorbans
Å	:Angstrom
a	:Kafes parametresi
c	:Işık hızı,
c`	:Örgü parametresi
d	:Düzlemler arası mesafe
cs	:Kristalit boyutu
E	:Elektrik alan
E <sub>a</sub>	:Akseptör enerji seviyesi
E <sub>d</sub>	:Donör enerji seviyesi
E <sub>v</sub>	:Valans bantı üst kıyısı enerji seviyesi
E <sub>c</sub>	:İletkenlik bantı alt kıyı enerji seviyesi
E <sub>g</sub>	:Yasak enerji bant aralığı
E <sub>F</sub>	:Fermi enerji seviyesi
eV	:Elektronvolt
f <sub>(E)</sub>	:Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
h	:Plank sabiti
I <sub>(hkl)</sub>	: Kırınımına uğramış ışının şiddeti
I <sub>0(hkl)</sub>	: Filme gelen ışının şiddeti
k	:Boltzman sabiti
m <sub>e</sub> <sup>*</sup>	:Elektron etkin kütlesi
m <sub>h</sub> <sup>*</sup>	:Boşluk etkin kütlesi
n	:Birim hacimdeki serbest elektron sayısı,
n <sub>1</sub>	:Kırınım sayısı
N <sub>A</sub>	:Akseptör yoğunluğu
n <sub>a</sub>	:Birim hacimdeki yük sayısı
n <sub>i</sub>	:Has yarıiletkenlerde serbest taşıyıcı yoğunluğu
p	:Birim hacimdeki serbest boşluk yoğunluğu
T	:Mutlak sıcaklık

$T_o$	:Geçirgenlik yüzdesi
TC	:Yapılanma katsayısı
$V_e$	:Elektronun sürüklenme hızı
$V_h$	:Boşluğun sürüklenme hızı
$\epsilon$	:Dielektrik sabiti
$\mu_e$	:Elektron mobilitesi
$\mu_h$	:Boşluk mobilitesi
$\rho$	:Film yoğunluğu
$\alpha$	:Absorpsiyon katsayısı
$\beta$	:Yarı maksimumundaki pik genişliği
$\lambda$	:Fotonun dalga boyu
$\nu$	:Frekans
$h\nu$	:Foton enerjisi
DEA	:Dietanolamin
DMA	:Dimetilamin
EA	:Etilamin
EDA	:Etilendiamin
EDTA	:Etilen diamin tetra asetik asit
KBB	:Kimyasal banyo biriktirme
MA	:Metilamin
MEA	:Monoetanolamin
TEA	:Trietanolamin
TEA	:Trietilamin
$NH_3$	:Amonyak
$N_2H_4$	:Hidrazin
CdS	:Kadmiyum sülfür
CdTe	:Kadmiyum tellür
$CS(NH_2)_2$	:Tiyüre
KOH	:Potasyum hidroksit
NaOH	:Sodyum hidroksit
$NH_4(NO_3)$	:Amonyum nitrat

Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	:Kurşun nitrat
PbS	:Kurşun sülfür
ZnO	:Çinko oksit
FTIR	:Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
IR	:Kızılötesi
MBE	:Moleküler ışın epitaksi
XRD	:X ışını kırınım ölçer
UV	:Ultraviyole
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

## 1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında toplumların enerji ihtiyaçları ve geleneksel enerji teknolojilerinin çevre üzerindeki olumsuz etkileri ile ilgili endişeler artmaya devam ettikçe, fotovoltaik çalışmalar insanlık için anahtar bir teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır (Poortmans ve Arkhipov, 2006). Elektrik enerjisi, enerjinin en kullanışlı formlarından biridir (Würfel, 2007). Güneş pilleri, güneş enerjisini doğrudan elektriğe dönüştürür. Fosil yakıtlara kıyasla, güneş enerjisi, enerjiyle ilgili sera gazı emisyonlarını azaltmak ve iklim değişikliğini azaltmak açısından yenilenebilir enerjinin önemli bir biçimi olarak kabul edilir (Kwak, Nam, Kim ve An, 2020). Atmosferi geçerek yeryüzüne ulaşan güneş enerjisinin şiddeti,  $1100 \text{ W/m}^2$  değerine ulaşabilmektedir ki bu değer medeniyetimizin mevcut enerji tüketiminden oldukça fazladır. Güneşin enerjisinden yararlanmak için çoğunlukla güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerden yapılan güneş hücreleri kullanılmaktadır (Öksel, Koç, Yağlı ve Koç, 2018).

Günümüz elektronik dünyasındaki gelişmeler yarıiletken malzeme teknolojilerindeki ilerlemelerle doğrudan ilişkilidir. Yarıiletkenler kullanılarak üretilen elektronik devre elemanları insan yaşamının her alanında temel ihtiyaç haline gelmiştir. Haberleşme, tıp, bilişim, otomotiv, ulaşım, askeri ve daha pek çok alanda yarıiletken devre elemanlarından yararlanılmaktadır. Yarıiletken kullanılarak gerçekleştirilen sistemler; hafif, küçük, hata oranı düşük, ekonomik ve yüksek verimli olması gibi avantajlara sahiptir.

Yarıiletken davranışları ile ilgili ilk çalışma, M.Faraday'ın 1833 yılında Gümüş sülfatın, metallerin aksine, negatif sıcaklık katsayısı sergilediğini gözlemlediği deneye atfedilir (Morris, 1990). Yarıiletkenler, maddelerin elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmeye başladığı tarihten günümüze kadar bilimsel çalışmaların odak noktası haline gelmiştir.

Her bir ayrık katı hal elektronik cihazının veya bütünleşmiş (entegre) devrelerin yapımı, yüksek kalitede yarıiletken malzeme üretimi ile başlar. Yarıiletkenler, iletkenlikleri yalıtkan ile iletken arasında değişen, elementlerin özel bir sınıfıdır. Genel olarak saf ve bileşik olarak iki sınıfa ayrılır. Germanyum (Ge) ve Silisyum (Si) saf yarıiletkenlere örnek olarak gösterilebilir. Galyum arsenit (GaAs), kadmiyum sülfür (CdS), galyum nitrat (GaN) ve galyum arsenit fosfat (GaAsP) gibi farklı atomik yapılarla

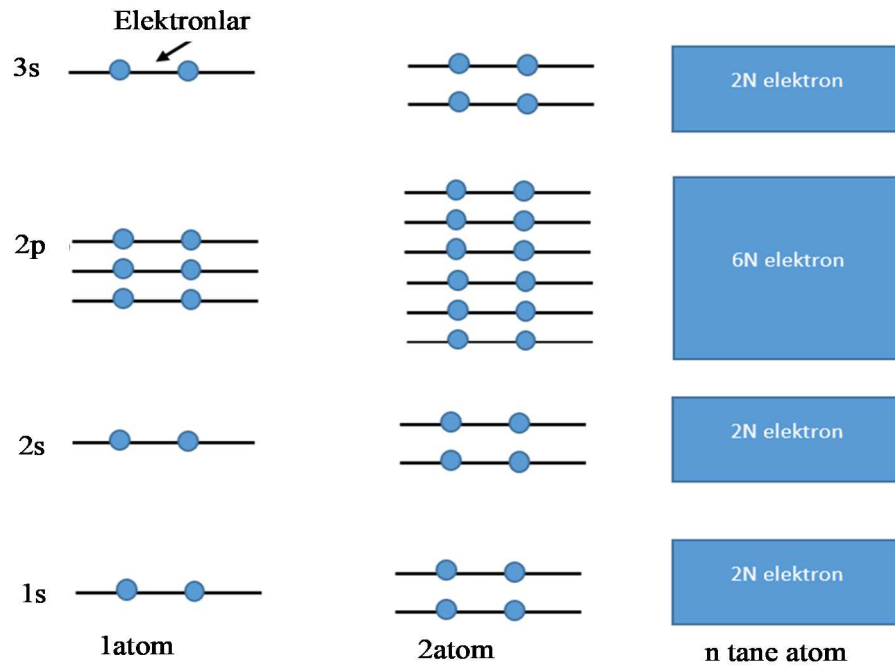
sahip iki veya daha fazla elementten oluşan yapılar ise bileşik yarıiletkenlere örnek olarak gösterilebilir (Boylestad et al., 2002).

### 1.1. Yarıiletkenler

Maddeler elektriksel özelliklerine göre iletken, yalıtkan ve yarıiletken olmak üzere üç gruba ayrılır. Periyodik tablonun IV. Grup elementlerinden olan yarıiletkenler silisyum ve germanyum son yörüngelerinde dört elektron bulundurlar. Elementler son yörüngelerindeki elektron atom oranları dörde tamamlanacak şekilde katkılanırsa, örneğin GaAs, InSb gibi III-V, ZnO, CdS, ZnS gibi II-VI ayrıca I-III-VI, II-IV-V gibi üçlü bileşikler, hatta dörtlü ve beşli birçok yarıiletken materyaller elde edilebilmektedir (Altıokka, 2003). İletkenlerin öz direnci  $10^{-6}$  ohmcm gibi düşük değerdedir. Yalıtkanların öz direnci  $10^6$  ohmcm ve daha yüksek değerdedir. Yarıiletkenlerin öz direnci ise  $10^{-2}$ - $10^9$  ohmcm dir (Murthy, 2003). Bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık yükseltildiğinde, bir yarıiletkenin öz direncinin küçülmesi; onun en belirgin özelliğidir. Yarıiletkenlerdeki safsızlık atomları arttıkça, yarıiletkenin öz direnci küçülür. Metallerde, yarıiletkenlerin aksine, saflık arttıkça öz direnç küçülür (Dikici, 2012). Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri, optik uyarılma (ışık etkisi), katkılama, ısıl işlem uygulaması, elektriksel ve manyetik etkiler gibi yöntemlerle değiştirilebilir.

### 1.2. Bant Teorisi

Her bir atomda elektronlar tarafından oluşturulmuş kabuklar ve alt kabuklar şeklinde düzenlenmiş farklı enerji seviyeleri mevcuttur. Kabuklar 1, 2, 3 gibi tam sayılar, alt kabuklar ise s, p, d, f harfleri ile gösterilirlerken s alt kabuğu 1, p alt kabuğu 3, d alt kabuğu 5 ve f alt kabuğu 7 enerji seviyesi içermektedir. Pauli dışarlama ilkesine göre her bir enerji seviyesinde zıt yönde hareket eden iki elektrondan daha fazla elektron bulunamaz. Çok sayıda atom içeren metallerde atomlar birbirine temas edecek kadar yakındır. Valans elektronları sadece kendi atomlarına ait değildir ve birbirlerini etkileyerek bir elektron bulutu oluştururlar. Bir enerji düzeyinde iki elektrondan fazlası bulunmaz ilkesi gereği başlangıçtaki keskin enerji düzeyi enerji bantları haline genişler (Razeghi, 2009). Bu yapı Şekil 1.1 ile gösterilmiştir.



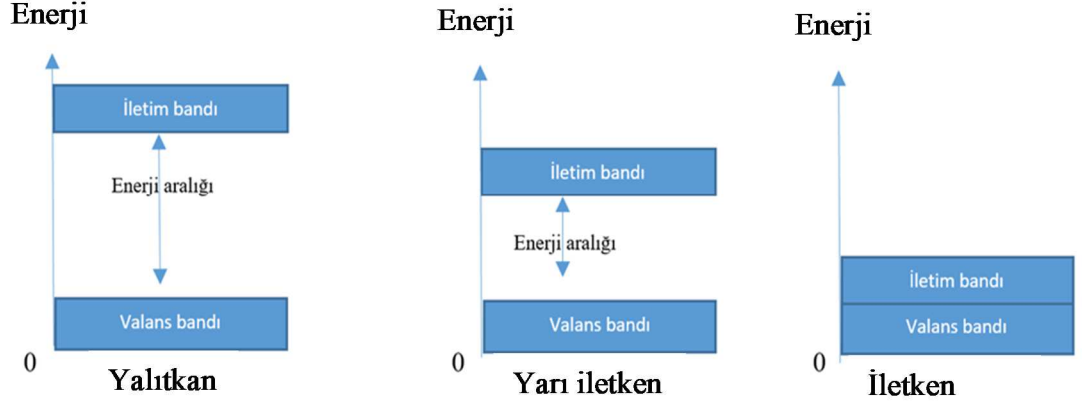
**Şekil 1.1.** Kristalde Bant Oluşumu.

Sodyum (Na) metalinin Atom numarası 11'dir ve elektronik konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  dir. Atom sayısının artışı ile enerji seviyesi bantlar haline genişler.

Kararlı durumda elektronların bulunduğu enerji bandına valans bandı, uyarıldıklarında bulunabilecekleri enerji bandına ise iletim bandı adı verilir. Mutlak sıfır sıcaklığında valans bandı elektronlarla tamamen dolu, iletim bandı ise boş durumdadır. Valans bandının üst sınırı  $E_v$  ile iletim bandının alt sınırı  $E_c$  arasında kalan bölgeye (enerji değerine) burada serbest yük bulunamadığından dolayı yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) adı verilir. Her yörünge üzerindeki elektronun çekirdekten uzaklaştıkça artan seviyelerde belirli enerjisi vardır. Elektrik, ışık, manyetik ya da ısı etkisi gibi etkilere maruz kalan elektronlar, dışarıdan enerji aldığıında, bulunduğu enerji seviyesini terk ederek bir üst yörüngeye geçebilir. Atomun son yörüngesinde bulunan elektronlar enerji aldığıında ise atomu terk ederek atomlar arası boşlukta serbestçe hareket edebilirler. Negatif elektrik yüküne sahip valans elektronun atomlar arası boşlukta serbestçe dolaşması, o maddenin iletkenlik kazanması demektir (Özek, 1998).

Şekil 1.2'de görüldüğü gibi yalıtkanlarda, enerji aralığı oldukça geniştir. Bu durum yalıtkanlarda valans bandındaki bir elektronu iletkenlik bandına geçirebilmek için

gerekli enerjinin de büyüklüğünü belirlemektedir. Bu değer kesin sınırlar olmamakla birlikte  $4eV$ 'nin üstündedir.



**Şekil 1.2.** Enerji Bant Aralıkları.

Yarıiletkenlerin sahip olduğu enerji aralığı yalıtkanlara nispeten daha küçüktür. Bu değer  $4eV$ 'nin altındadır. İndiyum arsenik (InAs) gibi bileşik yarıiletkenlerde bu değer  $0.36 eV$ 'a kadar düşebilir (Streetman ve Banerjee, 1995).

İletkenlerde ise, valans bandı ile iletim bandı iç içe geçmiş durumdadır. Bundan dolayı herhangi bir enerji verilmesine ihtiyaç duyulmamaktadır.

İyi bir iletkenle iyi bir yalıtkan arasında çarpıcı bir fark vardır. 1 K sıcaklıkta saf bir metalin elektriksel özdirenci  $10^{-10}$  ohmcm kadar küçük olabilmektedir. Bir yalıtkanın özdirenci ise  $10^{22}$  ohmcm gibi yüksek olabilmektedir (Kittel, 1996).

### 1.3. Fermi Enerjisi

Yarıiletken elektriksel özellikleri hesaplamada ve aygıt davranışı analiz etmede, çoğunlukla yarıiletkende  $cm^3$  başına düşen yük taşıyıcıların sayısını bilmek gerekir. Taşıyıcı yoğunluğu denklemlerini elde etmek için mevcut enerji durumundaki yük taşıyıcıların dağılımları incelenmelidir. Katılardaki elektronlar Fermi-Dirac istatistiğine uyar. Bu tip istatistiğin gelişiminde, elektronların ayırt edilemezliği, onların dalga davranışı ve Pauli dışarlama ilkesi göz önünde bulundurulmalıdır. Termal dengede elektronların izinli enerji seviyelerine dağılımı Denklem (1.1)'de verilmektedir.

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E-E_f}{k_B T}\right] + 1} \quad (1.1)$$

Burada  $f(E)$  fonksiyonu Fermi-Dirac dağılım fonksiyonudur ve  $E$  enerjili bir mevcut enerji durumunun  $T$  mutlak sıcaklığında bir elektron tarafından doldurulma ihtimalini verirken  $k$ ; Boltzmann sabiti olup  $k_B = 8,617 \times 10^{-5} eVK^{-1}$ 'dir.  $E_f$  niceliği Fermi seviyesi olarak adlandırılır (Streetman ve Banerjee, 1995).

$0 K$ 'de elektronlar en alt enerji seviyesinden yukarıya doğru her enerji seviyesinde 2 elektron bulunarak dizilirler. Elektronun en son bulunabileceği seviye Fermi seviyesi olup,  $0 K$ 'de tüm elektronlar Fermi seviyesi veya daha küçük enerjiye sahiptir.

Fermi enerjisi Denklem (1.2) ile hesaplanmaktadır;

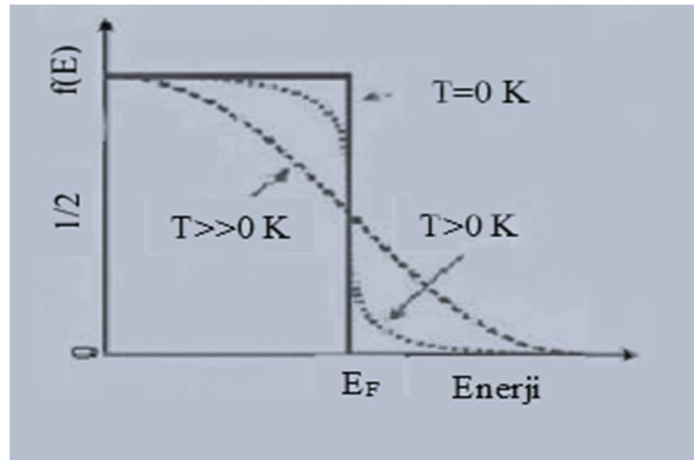
$$E_f = \frac{h^2}{8m_e^*} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.2)$$

Burada  $h$ , plank sabitini

$m_e^*$ , elektronun etkin kütesini

$n$ , birim hacimdeki serbest elektron sayısını ifade etmektedir.

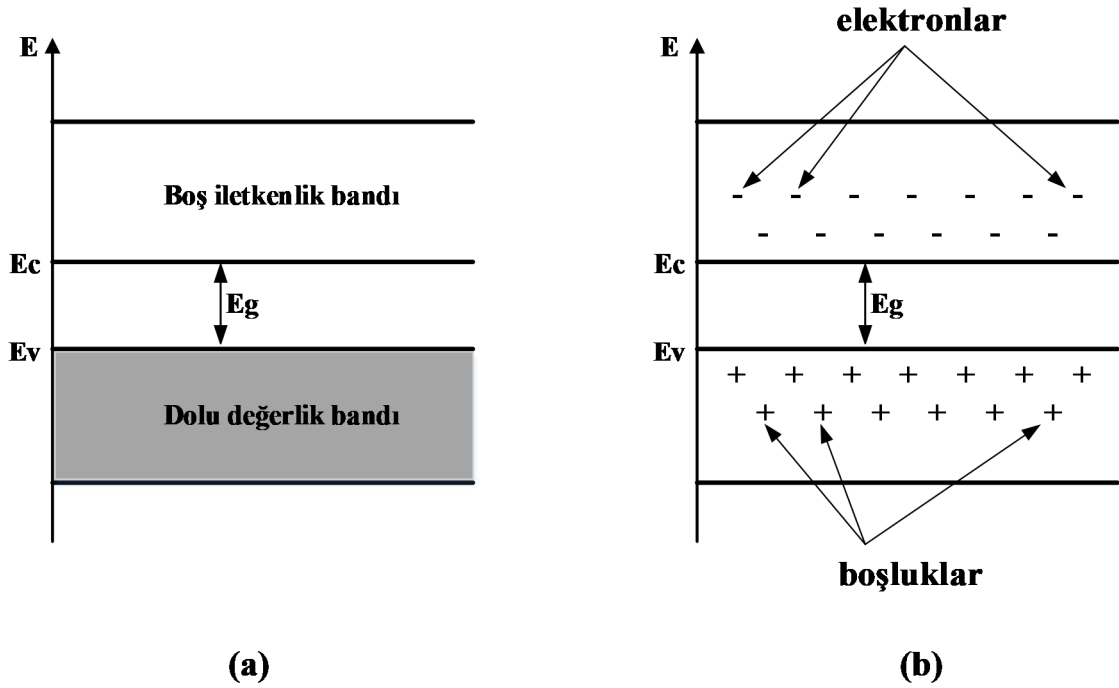
Bir elektronun Fermi enerjisinin altında bulunma olasılığı  $0 K$ 'de %100'dür. Sıcaklık artınca elektronlar kazandıkları enerji ile Fermi enerjisinin hemen üstündeki seviyelere çıkabilir (Razeghi, 2009). Bu durum yarıiletkenin elektriksel olarak iletken hale gelmesine neden olur. Şekil 1.3'de  $T=0 K$ 'da ve  $T>0 K$ 'da Fermi dağılım fonksiyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 1.3.  $T=0 K$ 'da ve  $T>0 K$ 'da Fermi dağılım fonksiyonu (Altıokka, 2003).

#### 1.4. Katkısız (Has) Yarıiletkenler

İçinde safsızlık bulunmayan yarıiletkenlerdir. Mutlak sıfır sıcaklığında ( $T = -273^{\circ}\text{C}$ ) hiçbir yük taşıyıcısı yoktur. Isı enerjisi alan valans elektronları iletim bandına çıkabilir. Böylece yük taşıyıcıları, dolayısıyla iletkenlik oluşur. Taşıyıcılar çiftler halinde olduğundan iletim bandındaki elektron yoğunluğu,  $n_i$ , valans bandında ortaya çıkan boşluk yoğunluğuna eşittir;  $n_i=p$ .



Şekil 1.4. Katkısız yarıiletkenlerde farklı sıcaklıklarda şematik enerji bant diyagramı  
a.  $T=0\text{K}$ , b.  $T>0\text{K}$  (Uzun, 2012).

#### 1.5. Katkılı Yarıiletken

Yarıiletkenlere katkılama yapılarak saf yarıiletkene göre elektriksel, termal ve optik özellikleri değiştirilebilir. Yarıiletken endüstrisinde kullanılan silisyumun saflık seviyesi %99.999'dur. Periyodik tabloda silisyuma yakın olan III. grup elementlerinden bor veya V. grup elementlerinden fosfor ve arsenik (P, As) gibi elementlerden katkılama yapılabilir.

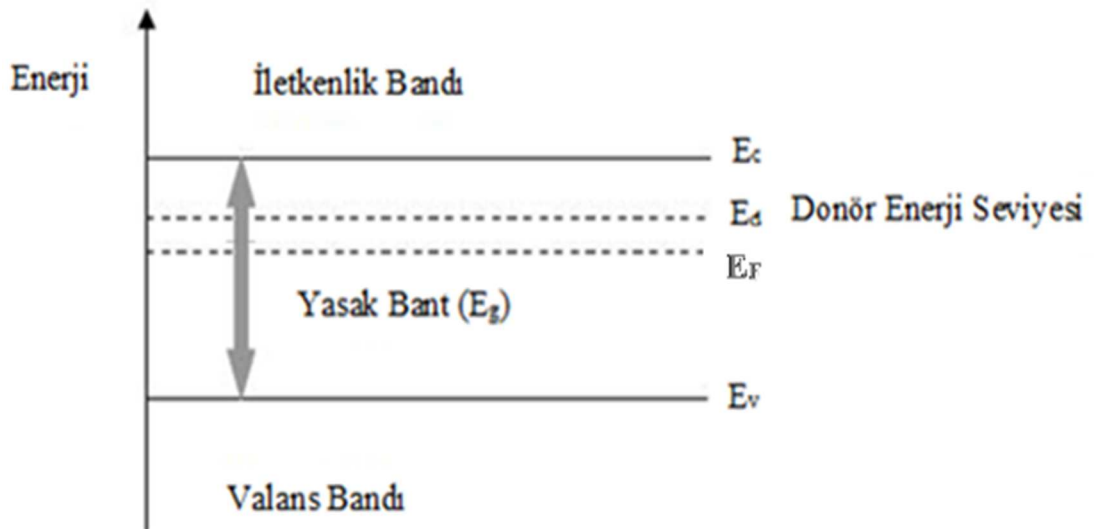
Kristale katılarak elektron veren veya kristal atomlarından elektron alan atomlara katkı atomları veya kirlilik (safsızlık) atomları adı verilir (Aydoğan, 2014).

Saf bir yarıiletkendeki elektron ve boşlukların sayıları birbirine eşittir. Pratikte pek çok uygulamada taşıyıcılardan (elektron ya da boşluk) sadece birinin bulunduğu

örneklere ihtiyaç duyulur. Uygun safsızlıkların yarıiletkene katılmasıyla, sadece elektronları veya boşlukları içinde bulunduran yarıiletkenler elde edilebilir. Bazı safsızlıklar, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Buna örnek olarak,  $10^5$  Silisyum (Si) atomuna bir (1) Bor (B) atomu düşecek şekilde, silisyuma bor katılırsa; silisyumun oda sıcaklığındaki iletkenliğini  $10^3$  çarpanı kadar artmaktadır. Katkı maddelerini verici (donör) ve alıcı (akseptör) olmak üzere iki sınıfa ayırmak mümkündür. Bir yarıiletkene katkı atomları ekleme işlemine ise aşılama (doping) denilmektedir (Dikici, 2012).

### 1.5.1. n-Tipi Yarıiletken

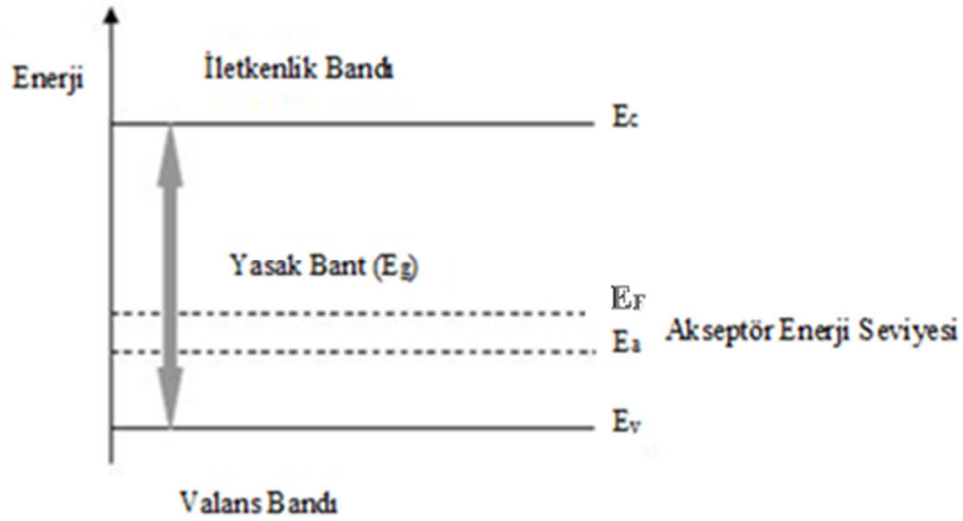
Son yörüngesinde dörder elektron bulunduran Ge ve Si kristal yapılarına son yörüngelerinde beş elektron bulunduran Fosfor, Arsenik, Antimon (Sb) gibi elementler katıldığında, katkı atomlarının herbir elektronu dörtlü kovalent bağ oluşturur, kalan beşinci elektron ise iletkenliğe dahil edilir. Katkılanan elementler, iyonlaşmış durumdayken iletkenlik bandına bir elektron verdikleri için verici olarak isimlendirilirler (Kittel, 1996). Her verici atom kristale, fazladan bir elektron kattığı için negatif yüklü taşıyıcı yoğunluğu artar. Bu durumda, iletim elektronları boşluk oluşturmadan ortaya çıkar (Dikici, 2012). İletimin elektronlar ile sağlandığı bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken denir. Şekil 1.5'de Enerji bant diyagramında donör enerji seviyesinin gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.5. Enerji bant diyagramında donör enerji seviyesinin gösterimi (Boz, 2011).

### 1.5.2. p-Tipi Yarıiletken

Son yörüngesinde dörder elektron bulunduran Ge ve Si kristal yapılarına son yörüngelerinde üç elektron bulunduran Bor, Alüminyum, Galyum ve İndiyum (B, Al, Ga, In) gibi elementler katkılanırsa Ge ve Si atomlarının herbir elektronu katkı atomlarının üçer elektronu ile kovalent bağ kurarlar. Katkı atomları komşu atomlarla kovalent bağ tamamlayabilmek için valans bandından elektron alıp geride bir boşluk bıraktıkları için alıcı olarak isimlendirilirler. Bu boşluklar elektron eksikliğinden dolayı pozitif yük gibi davranırlar. Bu pozitif yüklü boşluklar iletkenliğe dahil edilirler (Kittel, 1996). Katkılama işlemi ile boşluk yoğunluğu istenilen seviyelere çıkarılabilir (Dikici, 2012). İletimin boşluklar üzerinden yapıldığı bu katkılı yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denir. Şekil 1.6'da Enerji bant diyagramında alıcı enerji seviyesinin gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.6. Enerji bant diyagramında alıcı enerji seviyesinin gösterimi (Boz, 2011).

### 1.6. Elektriksel İletkenlik

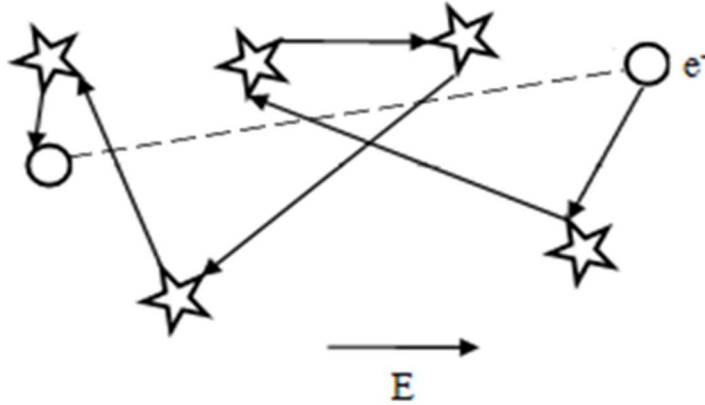
Elektrik-elektronik uygulamalarında malzemelerin elektriksel davranışlarını bilmek önemlidir. Aynı şekilde bakır iletkenlerin direklere bağlantı noktalarında kullanılan yalıtkan malzemelerin etkin bir şekilde izolasyon sağlaması da önem arz etmektedir. Dolayısıyla malzemelerin elektriksel özelliklerinin bilinmesi uygulamada hayati önem taşımaktadır.

Katılarda elektriksel iletkenlik tamamen elektronların hareketinden kaynaklanmaktadır. Metallerin çok sayıda serbest elektrona sahip olması iyi birer iletken

olduklarının göstergesidir. Metallerde iletkenliğin oluşması için, valans bandı ile iletim bandının iç içe geçmiş olması, valans elektronlarının da serbest halde olmaları nedeni ile dışarıdan herhangi bir enerji uygulanmasına ihtiyaç duyulmaz.

Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik metallerde olduğu gibi sadece iletim bandındaki elektronlarla sağlanmaz. Elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için valans bandındaki bir elektrona, yasak enerji aralığını aşarak iletim bandına çıkmasına yetecek kadar enerji verilmelidir. Aksi takdirde yalıtkan olarak davranır. Yasak enerji aralığının ölçüsü gerekli uyarma enerjisine denktir. Bu enerji; termal, optik veya mekanik yoldan sağlanabilir. Yasak enerji aralığını aşacak şekilde uyarılan elektronlar, valans bandının üst seviyelerinde boşluklar bırakarak iletim bandının alt seviyelerine çıkarlar. İletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki boşluklar dışarıdan uygulanacak bir elektrik alandan etkileneceği için serbest elektrik yükü taşıyıcıları olarak elektrik iletimine katılırlar. Sıcaklığın yükselmesi ile elektron ve boşluk sayıları hızla yükselerek elektrik iletimine katılırlar. Bu durum yarıiletkenlerin önemli bir özelliği olan elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla artmasını açıklar (Turton, 2000).

Elektrona bir elektrik alan uygulandığında elektronların elektrik alanla zıt yönlü olarak sürüklendiği gözlemlenir. Bu hareket, sürüklenme akımı denilen bir elektrik akımı üretir ve bu akım, belirli katıların elektriksel iletkenlik kavramının temelidir. Elektronlar ve boşluklar yüklü parçacıklar olduğu için bir elektrik alanın etkisi altında kaldıklarında yarı iletken içerisinde düzenli bir şekilde hareket edebilirler. Bu akımın büyüklüğü bir katının iyi bir iletken olup olmadığını belirler ve iletkenlik doğrudan katı içerisindeki hareketli elektrik yük taşıyıcıların yoğunluğuyla ilgilidir (Razeghi, 2009). Şekil 1.7'de elektrik alan etkisinde elektron hareketi gösterilmiştir.



**Şekil 1.7.** Elektrik alan etkisinde elektron hareketi.

Mobilite birim elektrik alan başına taşıyıcıların sürüklenme hızı olup birimi  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 'dir. Denklem (1.3) ve Denklem (1.4)'de verildiği üzere elektronlarla boşlukların mobilitesi farklıdır.

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad (1.3)$$

$$\mu_h = \frac{v_h}{E} \quad (1.4)$$

$\mu_e$ , İletkenlik bandındaki elektronların mobilitesi

$\mu_h$ , boşlukların mobilitesi

$v_e$ , elektronun sürüklenme hızı

$v_h$ , boşluğun sürüklenme hızı

E, elektrik alanın büyüklüğü (Kittel, 1996)

Elektrik alanında elektronlar negatif yönde hareket ediyorsa, boşluklar pozitif yönde hareket eder.

### 1.7. Yarıiletken İnce Filmler

İnce filmler, temel olarak bir altlık (substrate) ve altlık üzerine çeşitli yöntemlerle ince bir tabaka şeklinde oluşturulan ve kalınlığı nm –  $\mu\text{m}$  arasında değişebilen yapılardır. Kullanılan cam altlığın temizliği, fiziksel ve kimyasal yapısı filmin cam altlığa tutunma derecesini önemli ölçüde etkileyen parametrelerdir. Malzemenin dış görünüm ve renk gibi yüzey kalitesi, aşınma ve korozyon gibi mekanik özelliklerini geliştirmek için mikrometre seviyesinde filmler üretilmektedir. Güneş panelleri, sensör, optoelektronik ve mikroelektronik alanlarda nano boyutlar kullanılmaktadır.

Bilimsel ve teknolojik araştırmalarda önemli bir yer tutan yarıiletken ince filmler üzerine yapılan çalışmalar, 1940'lı yıllardan günümüze kadar çeşitli yöntemlerle devam etmektedir. Soy metaller kullanılarak elde edilen ince filmler insanoğlu tarafından cam ve seramikler üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmaya başlanmıştır (Zor, 1982).

Elektronik devre elemanlarının temelini oluşturan ince filmler 20.yüzyılın başlarından itibaren yapılan bilimsel çalışmaların ilgi odağı olmuştur. Elektroniğin insan yaşamının bir parçası olduğu günümüzde ince filmlerden beklenen performans, kullanım alanlarına göre farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar ince filmlerin üretiminde alternatif

üretim yöntemlerinin gelişmesine olanak sağlamıştır (Sönmezoğlu, Koç ve Akın, 2012). İnce film biriktirme teknolojisi son 30 yıl içerisinde çarpıcı biçimde gelişmiş ve gelişmeye devam etmektedir. Bu gelişmeler, öncelikle elektronik ve optik endüstrilerindeki yeni ürün ve cihazlara duyulan ihtiyaçtan kaynaklanmaktadır. Katı hal elektronik cihazlarındaki hızlı ilerleme, yeni ince film biriktirme işlemlerinin, gelişmiş film özelliklerinin ve üstün film özelliklerinin geliştirilmesi ile mümkün olmuştur. İnce film biriktirme teknolojisi, gelecekte daha karmaşık ve gelişmiş elektronik cihazların üretilmesine olanak sağlayacak hızlı değişimlerin önünü açmaya devam etmektedir (Krishna Seshan, 2002). Yarıiletken teknolojileri “moore kanunu” olarak bilinen öngörülebilir bir gelişim eğilimi ile her üç yıllık periyotta mevcut transistör yoğunluğunu ikiye katlayacak şekilde gelişmektedir.

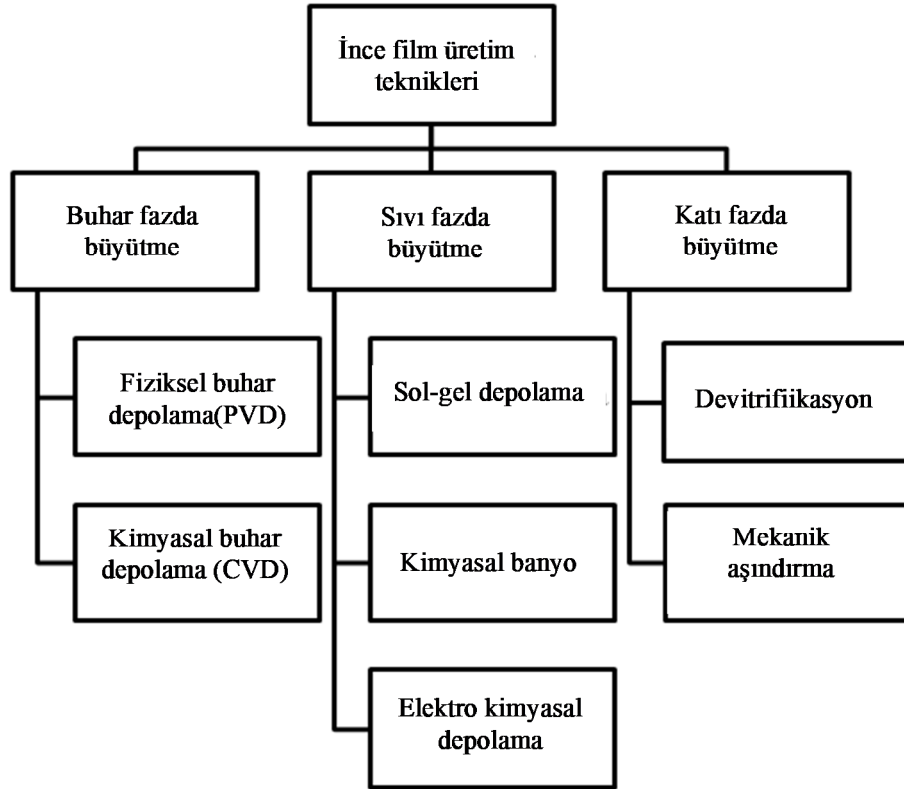
İnce filmler, geniş yüzeyli olarak üretilebildikleri için teknolojik alanda önemli yere sahiptir. Bununla birlikte bu filmlerin büyük tane sınırlarına ve üretim tekniklerinden kaynaklanan kusurlara sahip olması gibi dezavantajları da mevcuttur. Yarıiletken cihazlarda kullanılan filmler uygun kalınlık, bileşim ve pürüzsüzlük gibi önemli bazı özelliklere sahip olmalıdır (Atay, 2001).

Biriktirilen filmlerin istenen malzeme özellikleri, biriktirme yöntemi seçiminde belirleyici faktördür. Tüm malzemelerde olmasa da çoğu malzemedeki ince filmlerin karakteristik özellikleri yığın malzeme özelliklerinden oldukça farklı olabilmektedir. Çünkü ince filmlerin yüzey / hacim oranı yığın kütleyle göre daha büyüktür. Ek olarak, ince filmin morfolojisi, yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri de yığın malzemelerin özelliklerinden oldukça farklı olabilir. Altlığın yüzey ve / veya arayüz özellikleri, yüzey kontaminasyonu, çekirdeklenme etkileri, yüzey hareketliliği, kimyasal yüzey reaksiyonları, adsorbe edilmiş gazlar, film büyümesi üzerinde katalitik veya inhibe edici etkiler, yüzey topografyası, termal genişleme uyumsuzluğundan kaynaklanan stres etkileri ve kristalografik oryantasyon nedeniyle ince film özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir.

İnce filmlerin göz önünde bulundurulması gereken başlıca fiziksel ve kimyasal parametreleri şöyle sıralanabilir; Elektriksel, Termal, Mekanik, Morfolojik, Optik, Manyetik, Kimyasal (Krishna Seshan, 2002).

### 1.8. İnce Film Üretim Teknikleri

İnce filmler, metal, yarıiletken, yalıtkan ya da dielektrik gibi çeşitli materyaller kullanılarak hazırlanabildiği için çeşitli üretim teknikleri geliştirilmiştir (Poortmans ve Arkhipov, 2006). Şekil 1.8’de ince film üretim teknikleri şeması verilmiştir.



Şekil 1.8. İnce film üretim teknikleri şeması (Sönmezoğlu ve diğerleri, 2012).

Bu çalışmada bu tekniklerden sıvı fazda büyütme metotlarından olan kimyasal banyo biriktirme (KBB) yöntemi kullanılmıştır.

### 1.9. Kimyasal Banyo Biriktirme Tekniği

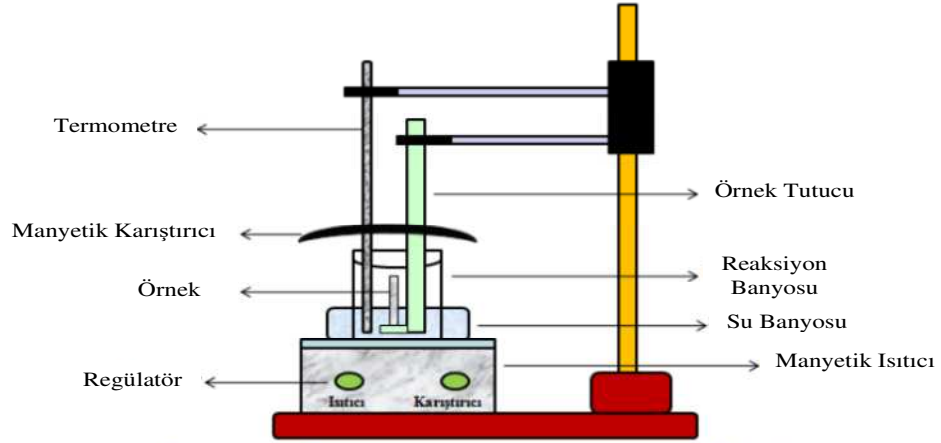
KBB yöntemi ilk olarak 1869’da tarif edilmiş ve o zamandan beri birçok farklı yarıiletken filmin biriktirilmesi için kullanılmış bir yöntemdir. Kimyasal olarak biriktirilmiş yarı iletken ince filmlerin ilk uygulamaları arasında PbS ve PbSe (Kurşun selenyum) fotodetektörleri bulunur. Bununla birlikte, kimyasal olarak biriktirilmiş CdSe (Kadmiyum selenyum) ince filmlerinin, fotodetektör uygulamaları için uygun olduğu

bulunmuştur. 1970'lerin sonlarında ve 1980'lerin başında, kimyasal olarak biriktirilmiş ince filmler üzerindeki çalışmalarda motivasyon potansiyel güneş enerjisi uygulamaları olmuştur (Hodes, 2002).

KBB, ince film fotovoltaik hücrelerde CdS'nin tampon (buffer) katmanlarının biriktirilmesinde büyük ölçüde başarılı kullanımı nedeniyle oldukça popüler hale gelmiştir. Konuyla ilgili ilk genel derleme Chopra ve arkadaşları tarafından 1982'de yapılmıştır (Chopra ve Das, 1983). 1991'de, Lokhande tarafından bir inceleme yayımlanmış ve o zamana kadar depolanan çeşitli yarı iletkenlerin anlatımı ve tanımlaması yapılmıştır. 1998 yılında Lincot ve arkadaşları tarafından kapsamlı ve genel bir inceleme yayımlanmıştır. Aynı yıl, Nair ve arkadaşları tarafından güneş enerjisi ile ilgili konular ve diğer konularla ilgili alanlardaki geniş çalışmalar ve Savadogo tarafından, güneş enerjisi malzemeleri olarak kullanılan KBB (ve elektrodepozisyon) yarı iletkenlerin tanımlanması hakkında iki inceleme daha yayımlanmıştır (Hodes, 2002). Biriktirme için gerekli düzenekler en basit haliyle, çözeltiyi içeren bir kap ve biriktirmenin gerekli olduğu alt tabakadan oluşmakta ve bu durum KBB'yi mevcut yöntemler içerisinde en basit yöntemlerden birisi haline getirmektedir. Bu sıra dışı deneysel sadeliğe rağmen, biriktirme ile ilgili mekanizmaları ve elde edilen biriktirme aralığını genişletme kabiliyetini anlamak genellikle çok kolay değildir. KBB' nin şematik gösterimi Şekil 1.9'da verilmiştir (Nair ve diğerleri, 1998).

Bu yöntemle biriktirme yapılırken sıcaklığı korumak için termostatlı bir banyo, çözeltiyi homojen tutmak için karıştırma mekanizmaları gibi çeşitli etkenleri kullanmak faydalı olabilecek seçeneklerdir. Üretilen filmlerin kalınlığına ve kalitesine, çözeltinin sıcaklığı, pH değeri, reaksiyon zamanı, kullanılan katalizörlerin yapısı ve miktarı, çözücü konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi, kurutma ve kurutma atmosferi doğrudan etki etmektedir (Hodes, 2002).

KBB yöntemi ile üretilen malzemeler CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, PbS, SnS, CuS, CuSe vb.gibi oldukça çeşitlilik göstermektedir. Bu çeşitlilik, KBB ile filmlerin çok katmanlı üretiliyor olmasından ve tavlama işleminin metal iyonlarının yüzeysel difüzyonunu teşvik ederek ısıl kararlılığı artırılmış yeni malzemelerin üretiminden kaynaklanmaktadır (Nair ve diğerleri, 1998).



**Şekil 1.9.** Kimyasal banyo biriktirme deney düzeneği (Sönmezoğlu ve diğerleri, 2012).

### 1.10. Literatür Taraması ve Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, II-VI bileşiklerinden ZnO ve CdS, IV-VI bileşiklerinden PbS ince filmlerin KBB yöntemi ile üretilmesi ve cam altlık yüzeyine yapışma kalitesinin artırılmasıdır. ZnO üretilirken, ajan ( ligand ) kimyasallarının, banyo sıcaklığının ve solüsyonun karıştırılma hızının filmler üzerindeki optik, yapısal ve morfolojik etkilerini inceleyerek kaliteli film üretme koşullarını belirlemek ve ZnO ince film üretiminin optimizasyonunu gerçekleştirmek hedeflenmiştir.

Ayrıca, PbS ve CdS üretilirken, tiyoüenin belirli zaman aralıkları ile belirli miktarlarda son çözeltiliye eklenerek deliksiz ve çatlaksız filmler üretme koşullarının belirlenerek filmlerin optik, yapısal ve morfolojik etkilerini sırası ile UV-vis, FTIR, XRD ve SEM cihazları ile analiz etmek hedeflenmiştir.

İlk grupta KBB yöntemi kullanılarak çinko oksit (ZnO) ince filmler üretilmiştir. ZnO için üç farklı alt deney grubu tasarlanmıştır. Birinci alt grupta Etilen Diamin Tetra Asetik Asit (EDTA) ve amonyakın (NH<sub>3</sub>) birlikte kullanılmasının etkileri, ikinci alt grupta banyo sıcaklığının etkileri ve üçüncü alt grupta ise manyetik karıştırıcının devir sayısının etkileri incelenmiştir.

ZnO ince film üretiminde öngörülemeyen kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak film büyümesi üzerindeki kontrolsüzlük nedeniyle iyi yapışma ve homojen film sentezi, KBB yöntemi için büyük bir sorundur. Bu nedenle benzer birçok çalışmada alkalın çözeltisi kullanan bir kompleks ajan tercih edildiği görülmektedir. Kompleks ajanlar

genellikle monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), etilendiamin (EDA),  $\text{NH}_3$ , trietanolamin (TEA), dimetilamin (DMA) ve bunların karışımları olarak seçilmektedir (Özütok ve Demiri, 2017). Literatürde amonyağa ek olarak,  $\text{N}_2\text{H}_4$  (hidrazin), etilamin (EA), metilamin (MA), trietilamin (TEA) ve dimetilamin (DMA) gibi beş kompleks oluşturuucu madde kullanılmıştır (Khallaf ve diğerleri, 2009).

Literatür incelendiğinde kimyasal olarak biriktirilmiş ZnO için EDTA ve  $\text{NH}_3$  karıştırılarak hazırlanan ajanlarla ilgili yalnızca bir çalışma olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, XRD paterninin çizimleri ve EDTA'nın optimum molariteleri verilmemiştir. Bunlara ek olarak ZnO elde etmek için filmler tavlansmış ve söz konusu çalışmada yapışma kalitesine değinilmemiştir (Taofeek ve Olusegun, 2012).

Yeni bir yaklaşım sergileyen bu ilk çalışmada, iyi yapışmış filmler elde etmek için kompleksleştirici bir ajan olarak belirli miktarlarda EDTA ve  $\text{NH}_3$  birlikte kullanılmıştır. Literatürün aksine, EDTA ve  $\text{NH}_3$  ayrı olarak kullanıldığında filmlerin iyi yapışmadığı ve EDTA veya  $\text{NH}_3$  kullanılarak elde edilen filmlerin bir yıkama şişesi kullanılarak nispeten basınçlı suyla durulanması durumunda, filmin cam altlıktan tamamen çıktığı gözlemlenmiştir. Nihai çözeltide EDTA (8, 12 ve 16 mM) ve  $\text{NH}_3$  kullanıldığında, filmler cam yüzeylere çok sıkı bir şekilde yapışmıştır. Böylece, zayıf yapışma sorununun bu çalışma ile tamamen çözüldüğü görülmüştür.

ZnO ile ilgili yapılan ikinci çalışmamızda, yeni bir yaklaşım ortaya koymak için ZnO filmler, 80-95 °C gibi nispeten yüksek sıcaklıklarda elde edildi. Bu nedenle, literatürden farklı olarak, banyo sıcaklığı 90 ve 95 °C'ye yükseltilmiştir. Absorbans ölçümü, 95 °C'de elde edilen filmin nispeten düşük bir absorbansa sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, ince filmlerin bant aralıkları artan banyo sıcaklıklarına bağlı olarak 3.72 eV'den 4.03 eV'ye yükseltilmiştir.

Literatür incelendiğinde ZnO üretmek için çeşitli deneyler yapıldığı görülmektedir. Bu deneylerin bazıları oda sıcaklığında (Taunk, Das, Bisen, Tamrakar ve Rathor, 2015a; Yuan, 2015) ve bazıları ise 80 ve 85 °C (Khallaf ve diğerleri, 2009; Koao, Dejene ve Swart, 2015) gibi nispeten yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Ancak, ZnO filmlere dair, 90 veya 95 °C gibi nispeten yüksek sıcaklıkların etkisi ile ilgili KBB yöntemi ile yapılmış bir çalışma olmadığı görülmüştür. Bu çalışma ile nispeten yüksek sıcaklığın etkisi ayrıntılı olarak sunulmaktadır. Tauc grafiklerinden banyo sıcaklığı arttıkça filmlerin bant aralığının arttığı görülmektedir. Ayrıca, 95 °C'de elde edilen

filmlerin absorbansı, diğer filmlere kıyasla neredeyse üçte bir oranındadır. Bu sonuç, n tipi filmlerin düşük absorbansının onları güneş pilleri için uygun hale getirmesi nedeniyle önemlidir.

ZnO ile ilgili yapılan üçüncü çalışmamızda, KBB yöntemi ile ZnO ince filmler üretilirken karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Hazırlanan çözeltinin 0-300-600-900 ve 1200 rpm devirlerinde karıştırılmasıyla beş farklı numune üretilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çözelti karıştırılmadığında ZnO nano çubuklarının çok nadiren oluştuğunu ve karıştırma hızı arttıkça nano çubukların daha sık hale geldiğini göstermiştir. Elde edilen filmlerin fotoğrafları incelendiğinde, karıştırma hızı arttıkça, ZnO'nun cam altlıklara daha iyi yapıştığı gözlemlenmiştir. Cam altlık üzerine 0 rpm'de yapışan filmin çok zayıf olduğu, çözeltinin karıştırma oranı arttıkça filmin cam yüzeye çok iyi yapıştığı gözlemlenmiştir.

Literatürde, karıştırma hızının KBB yöntemi ile üretilen CdS filmlerinin büyümesi üzerindeki etkisini inceleyen çalışmalar mevcuttur. Bahsedilen bu çalışmada CdS, 250-350-450 rpm'de karıştırılarak elde edilmiş, XRD pik şiddetleri artmış ve film kalınlıkları sırasıyla 40 nm, 80 nm ve 120 nm olarak tespit edilmiştir (Kim, Kim ve Sohn, 2018). Ek olarak Y. Zhang ve ark. KBB yöntemi ile farklı karıştırma hızlarında (150-525 rpm) biriktirilen ZnS filmlerinin çeşitli özelliklerini araştırmıştır. Karıştırma hızı arttıkça filmlerin kalınlığının da arttığı görülmüştür (Zhang ve diğerleri, 2010).

Bununla birlikte, karıştırmanın ZnO ince filmleri üzerindeki etkisini inceleyen çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Bu çalışmada, KBB yöntemi ile ZnO ince filmler üretilirken karıştırma hızının etkileri ilk kez araştırılmıştır. Karıştırma hızının yapısal ve yüzey morfolojisi üzerinde önemli etkileri olması nedeniyle bu çalışmada bu etkiler ayrıntılı olarak incelenmiştir.

İnce filmlerin fotoğrafları, karıştırma hızının numunelerin yüzeyi üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Bu fotoğraflardan görüldüğü üzere, artan karıştırma hızına bağlı olarak film kalınlıkları da artmıştır. UV ölçümleri, çözelti karıştırılmadığında elde edilen filmin absorbans değerinin 0.45 gibi nispeten düşük bir değere sahip olduğunu ve çözelti karıştırılarak üretilen filmlerin absorbans değerininse yaklaşık 400 nm dalga boyunda iki değerinin üzerine çıktığını göstermiştir. Filmlerin enerji bant aralığının 3.97 eV'den 3.02 eV'ye düştüğü gözlemlenmiştir.

Literatürde PbS ince filmler 25 °C (Abbas, Ab-M. Shehab, Al-Samuraee ve Hassan, 2011; Abdallah, Hussein, Al-Kafri ve Zetoun, 2019; Abdallah, Ismail, Kashoua ve Zetoun, 2018), 40 °C (Barrios-Salgado ve diğerleri, 2019) ve 60-90 °C (Bortamuly, G. Chetri ve Borah, M.N. Bordoloi, 2015) gibi çeşitli sıcaklıklarda üretilmiş fakat 25 °C'nin altındaki banyo sıcaklıklarında KBB yöntemi ile herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

Çalışmamızda, deiyonize suyun sıcaklığı laboratuvar koşullarında 15 °C olarak ölçülmüştür. PbS çalışmalarının literatürdeki 25 °C ve üzeri sıcaklıklarda yapılıyor olması, bu sıcaklıklara ulaşmak için suyun ısıtılması dolayısıyla enerji kaybına anlamı taşımaktadır. Bununla birlikte, 15 °C'lik düşük sıcaklıkta üretilen film yüzeyinin çatlaklar ve iğne delikleri ile kaplandığı bulunmuştur. Çalışmamızda, tiyoüre çözeltiye farklı zaman aralıklarında eklenerek bu sorun ortadan kaldırılmıştır.

CdS üç kristal yapıda oluşur: altıgen (wurtzite), kübik (zincblende) ve tetrahedral olarak koordine edilmiş kübik (kaya tuzu). Kaya tuzu fazı hariç, tüm fazlar KBB yöntemi ile oluşturulan CdS ince filmlerinde rapor edilmiştir. Altıgen faz kübik yapıya göre termodinamik olarak daha karardır (Mahdi, Kasem, Hassen ve Swadi, 2009), ancak KBB yöntemi ile elde edilen CdS'nin altıgen fazı nadiren görülür. Öte yandan, ısı tavlama uygulandığında, numunelerin yapısı altıgen faza kaymaktadır (Ichimura, Goto ve Arai, 1999).

Bu tez çalışmasında, KBB yöntemi kullanılarak beş farklı CdS ince filmi elde edilmiştir. İlk numuneyi üretmek için geleneksel biriktirme tekniği kullanılmıştır. Diğer numunelerin üretimi sırasında, tiyoüre, çözeltiye bir buçuk, üç, altı ve dokuz dakikalık aralıklarla ilave edilmiştir. XRD desenleri incelendiğinde, Tiyoüre çözeltiye altı dakikalık aralıklarla ilave edildiğinde elde edilen CdS numunesini tavlansamış olsa bile altıgen fazda oluştuğu anlaşılmaktadır. Numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, geleneksel yöntemle üretilen ince film üzerinde çatlaklar ve iğne delikleri olduğu gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, tiyoüre bir buçuk dakikalık aralıklarla ilave edildiğinde, çatlaklar ve iğne delikleri ortadan kalkmamıştır. Thiourea üç ve altı dakikalık aralıklarla eklendiğinde, numunelerin çok kompakt olduğu, çatlak ve iğne delikleri olmadığı bulunmuştur. Bu çalışmanın önemli sonuçlarından biri, tavlama işlemi olmaksızın daha kararlı olan altıgen yapıda ince filmlerin oluşmasıdır. Bir başka önemli sonuçta, optoelektronik ve diğer cihazlarda kısa devrelere neden olabilecek çatlak ve iğne deliklerinin giderilmiş olmasıdır.

## 2. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

KBB yöntemi ile üretilen filmleri karakterize etmek için birçok teknik kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları x-ışını kırınımı (XRD), tarama ve transmisyon elektron mikroskobu (SEM, TEM), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve optik soğurma (veya iletim) spektroskopisi (UV-vis spectrometer) olarak sayılabilir (Razeghi, 2009).

### 2.1. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri

İnce filmlerin kalınlıklarının saptanması için iyi bilinen gravimetrik yöntem uygulanmaktadır. Gravimetrik yöntem Denklem (2.1)'de verilmiştir

$$t = \frac{m}{\rho A} \quad (2.1)$$

Bu denklemde, t film kalınlığı, m filmin kütlesi,  $\rho$  yoğunluk ve A, yüzey alanıdır.  $\rho$  yoğunluğu ZnO için  $5.675 \text{ g/cm}^3$ , PbS için  $7.59 \text{ g/cm}^3$ , CdS için  $4.87 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Göde ve Ünlü, 2019; Jambure, Patil, Deshpande ve Lokhande, 2014; Quiñonez-Urias ve diğerleri, 2014).

#### 2.1.1. X-ışını kırınımı (difraksiyonu)

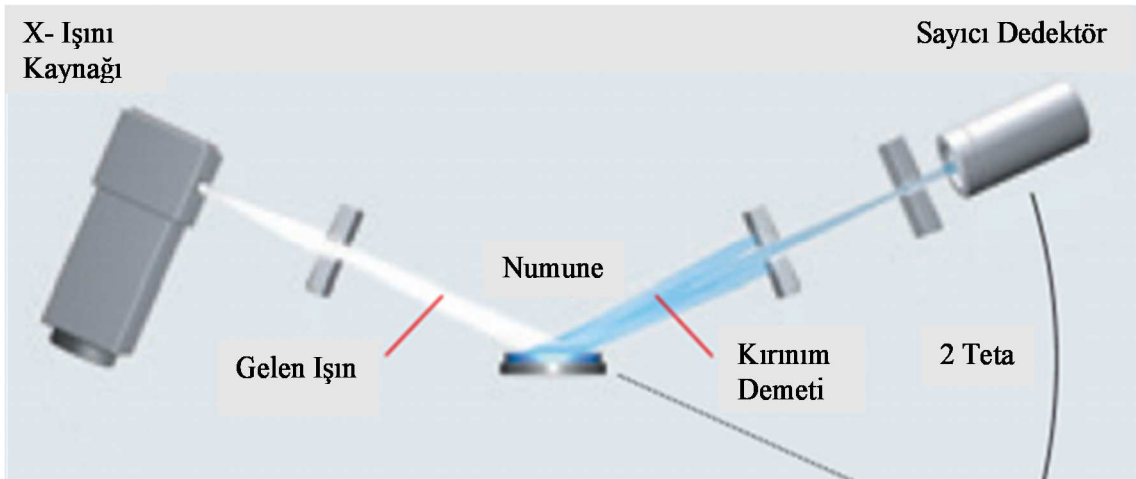
X ışınları kısa dalga boylu elektromagnetik radyasyondur. X ışınları bölgesinde ölçü birimi  $10^{-8} \text{ cm}$  ye eşit olan angströmdür (Å). Difraksiyonda kullanılan x ışınlarının dalga boyları yaklaşık  $0.5-2.5 \text{ Å}$  arasındadır.

X ışınları maddenin herhangi bir şekli ile karşılaştığında kısmen geçirilir ve kısmen de absorbe edilir. Yapılan deneysel çalışmalar bir x ışını demetinin homojen bir cismin içinden geçerken, demetin I şiddetindeki görelî azalmanın katedilen x mesafesi ile orantılı olduğunu göstermektedir (Culliti ve Stock, 2013).

Dalga kırınımı (XRD, X-ray diffraction), kırınan nesnenin boyutları, gelen dalganın dalga boyu ile aynı büyüklükte olduğunda meydana geldiğinden, x-ışınları kristal kafes yapılarını araştırmak için idealdir (Razeghi, 2009). XRD yöntemi, malzemedeki atomlara ait istatistiksel olarak dağılmış elektronlar tarafından saçılan X-ışını şiddetlerinin ölçümlerine dayanmaktadır. Açılara bağılı olarak saçılan x ışınlarının analizi yapılarak atom düzenleri ve elektron popülasyonları belirlenmektedir.

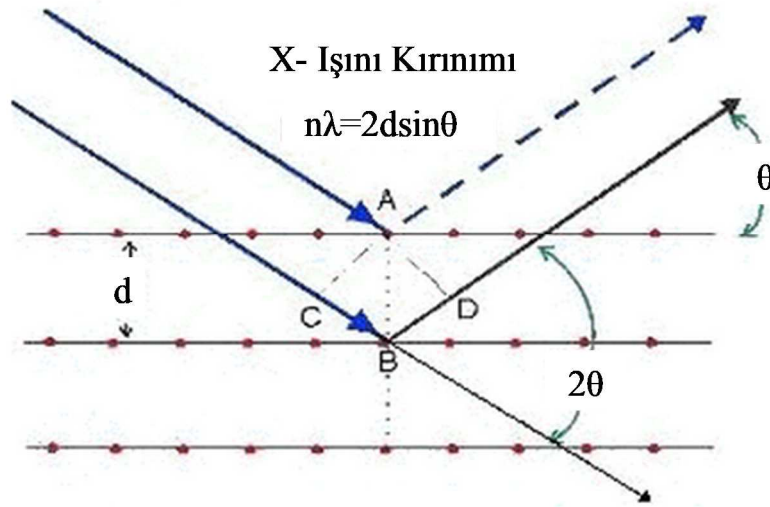
X ışını kırınım teknikleri yıkıcı değildir ve inceleme yapılan numunede hasara yol açmaz. XRD yöntemi havada veya gerekli atmosferde ölçüm yapılabilmesi, numune hazırlamanın kolay olması ve ortalama kristal yapılarının nicel olarak değerlendirilebilmesi gibi avantajlara sahiptir (Hosokawa Masuo, Nogi Kiyoshi, 2007; Thomas, Deepa ve Prasanna Kumari, 2018). XRD ile kristalografik simetri, doku ve şekil değiştirme (hem makro hem de mikro strain) hakkında bilgi edinmek mümkündür (Heideman, Lambeck ve Gardeniers, 1995).

Yarı iletken ince filmlerin X-ışını kırınımı genellikle bir difraktometre içinde gerçekleştirilir. X-ışınlarının kaynağı bir x-ışını tüpü olarak adlandırılır ve üzerine bir vakumlu tüpün içinde hızlandırılmış elektron ışınının çarptığı su soğutmalı bakır hedeften oluşur. Şekil 2.1’de X-Ray tüpünün şematik diyagramı verilmiştir.



**Şekil 2.1.** X-Ray cihazının şematik gösterimi (Yousef, 2015).

Farklı atomlardan kırılmış dalgalar birbirini etkileyebilir ve sonuçta ortaya çıkan yoğunluk dağılımı bu etkileşim tarafından kuvvetle birleştirilir (modülasyon). Atomlar, kristallerde olduğu gibi periyodik bir şekilde düzenlenirse, kırılan dalgalar, atomların dağılımındaki ile aynı simetriye sahip keskin girişim pikleri içerir. Bu nedenle kırınım deseninin ölçülmesi, bir malzemedeki atomların dağılımını çıkarmamızı sağlar (Razeghi, 2009). Saf bir malzemenin en kararlı yapısı, atomların periyodik olarak düzenlendiği kristaldir, XRD piklerinin konumlarının ve yoğunluklarının modeli, malzemeye özgü ve benzersizdir (Hosokawa Masuo, Nogi Kiyoshi, 2007). Şekil 2.2’de X ışınlarının kırınımı şekli verilmiştir.



**Şekil 2.2.** X ışınlarının kırınımı.

Bir x-ışını kırınım deseniindeki pikler, atomik mesafelerle doğrudan ilişkilidir. Düzlemler arası mesafe  $d$ 'ye sahip belirli bir kafes düzlemleri kümesi için, kırınımın (tepe noktasının) meydana gelmesi durumu Bragg yasası kullanılarak bulunabilir:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n_1 \lambda \quad (2.2)$$

Denklem (2.2)'de  $d_{(hkl)}$  düzlemler arası mesafe,  $\theta$  düzleme gelen ışının geliş açısı,  $\lambda$  X-ışınlarının dalga boyu,  $n_1$ , kırınım sayısını temsil eden bir tamsayıdır (Razeghi, 2009).

Mükemmel bir kristal sonsuza kadar her yöne uzanır, bu nedenle sonlu boyutları nedeniyle hiçbir kristal mükemmel değildir. Kırınım piklerinin genişlemesi mükemmel kristallenmeden sapmanın bir göstergesidir. Pik genişlik analizinden kristalit boyutu ve kafes gerilmeleri (lattice strain) anlaşılabilir. Kristalit boyutu, tutarlı bir şekilde kırınan bir alanın boyutunun bir ölçüsüdür. Kafes gerilmesi, kafes dislokasyonu gibi kristal kusurlarından kaynaklanan kafes sabitlerinin dağılımının bir ölçüsüdür (Mote, Purushotham ve Dole, 2012).

İnce filmlerin ortalama kristalit boyutları, Denklem (2.3)'de verilen Debye Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır.

$$cs = \frac{0.089 \cdot 180 \cdot \lambda}{3.14 \cdot \beta \cdot \cos \theta_C} \text{ nm} \quad (\text{Bhowmik, Murty ve Srinadhu, 2008}) \quad (2.3)$$

cs kristalit boyutu,  $\lambda$  X-ışını radyasyonunun dalga boyu (1.54056 Å) ve  $\beta$  maksimum tepe yüksekliğinin yarısındaki tam genişliktir (FWHM). Bu ölçüm film kalitesinin bir ölçüsü olarak kullanılabilir (Razeghi, 2009). Düzleme ait pikin şiddetinin büyük ve yarı pik genişliğinin küçük olması kristalleşmenin iyi olduğunu gösterir (Temel, Nebi ve Peker, 2017).

$2\theta_C$  ise pik merkezinin konumudur (dikkate alınan pikin Bragg yansıma açısı) (Bhowmik ve diğerleri, 2008).

Bu çalışmada PbS ince filmlerin kristalin boyutları ve kafes gerilmelerini değerlendirmek için Williamson-Hall (W-H) analizi de kullanılmıştır. Williamson Hall denklemi Denklem (2.4)' de verilmiştir.

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{cs} + 4\epsilon \sin \theta \quad (2.4)$$

Denklem (2.4)'de K sabit,  $\epsilon$  ise mikro straindir. Williamson Hall grafiklerinde, x eksenini boyunca  $\sin \theta$  ve y eksenini boyunca  $\beta \cos \theta$  verilmiştir (Manouchehri, Zahmatkesh ve Yousefi, 2018).

Kristal yapıdaki çizgisel kusurlara dislokasyon denir. Bir malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların miktarı, dislokasyon yoğunluğu ifadesiyle tanımlanmaktadır ve Denklem (2.5)'de verilmektedir.

$$\delta = \frac{1}{(cs)^2} \quad (2.5)$$

Dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) kristalin birim hacmindeki dislokasyon çizgilerinin uzunluğunu temsil eder. Küçük değerleri numunenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğu anlamına gelir (Temel ve diğerleri, 2017). Yarı iletkenler üzerindeki X ışını kırınım ölçümleri ile kafes sabitleri de bulunabilir. Kafes sabitleri ile büyüme düzlemine dik olan epilayer ve altlık arasındaki uyumsuzluk belirlenebilir, bu da gerilme ve stresi gösterir.

Yaptığımız çalışmalarda elde edilen PbS ve CdS ince filmlerin kübik yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Kübik yapılar (rock salt structure) için kafes parametresi a Denklem (2.6) kullanılarak belirlenmiştir.

$$a = d\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2.6)$$

Bu denklemde d, kristal kafesindeki düzlemler arasındaki boşluk, (hkl) ise miller indisleridir. Miller indisleri düzlemin bir eksenini kestiği noktaların orijine olan uzaklıklarının tersidir (Aydoğan, 2014). En yüksek açı yansıtma verilerinden değerlendirilen kafes sabitleri güvenilirdir ancak aynı filmin farklı yönelimleri için farklı değerler bulunabilir. Bunun nedeni  $\theta$  ve d değerlerinin ölçümünde X ışınlarının kırılması, numuneler tarafından absorpsiyonu gibi bir takım sistematik hataların olmasıdır.

Kafes sabitlerinin düzeltilmiş değeri Nelson-Riley grafiklerinden tahmin edilir. Nelson-Riley eğrisi, farklı düzlemler için hesaplanan kafes sabiti 'a' ve hata fonksiyonu arasında çizilir. Denklem (2.7)'de kafes sabitlerini hesaplamak için kullanılan fonksiyon verilmiştir.

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right) \quad (2.7)$$

Düzeltilmiş a değeri, plot  $\theta=90^\circ$  için tahmin edilerek elde edilir (Hussain, Begum ve Rahman, 2013).

Hexagonal yapıya sahip kristallerin kafes sabitlerini hesaplamak için Denklem (2.8) kullanılmaktadır. Elde edilen ZnO ince filmlerin c/a oranları bu bağıntı yardımıyla elde edilebilir.

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.8)$$

Polikristal bir yapı içindeki tanelerin her biri komşularınınkinden farklı bir kristalografik yönlenmeye sahiptir. Bütün tanelerin yönleri seçilen bir referans sistemine göre rastgele dağılmış olabilir ya da bazı özel doğrultu veya doğrultularda az ya da çok oranda bir küme oluşturabilir. Bu küme oluşturma durumuna tercihli yönelim denir (Culliti ve Stock, 2013). Numunelere ait X-ışını kırınım deseninden tercihli yönelim olup olmadığını tespit ederek kristalleşme hakkında bilgiler elde edilebilir (Temel ve diğerleri, 2017). Filmlerin tercihli yönelimini belirlemek için yapılanma katsayısı TC (Texture coefficient) adı verilen bir katsayı kullanılır. Yapılan çalışmalarda elde edilen filmlerin tercihli yönelimini hesaplamak için Denklem (2.9)'da verilen eşitlik kullanılmıştır.

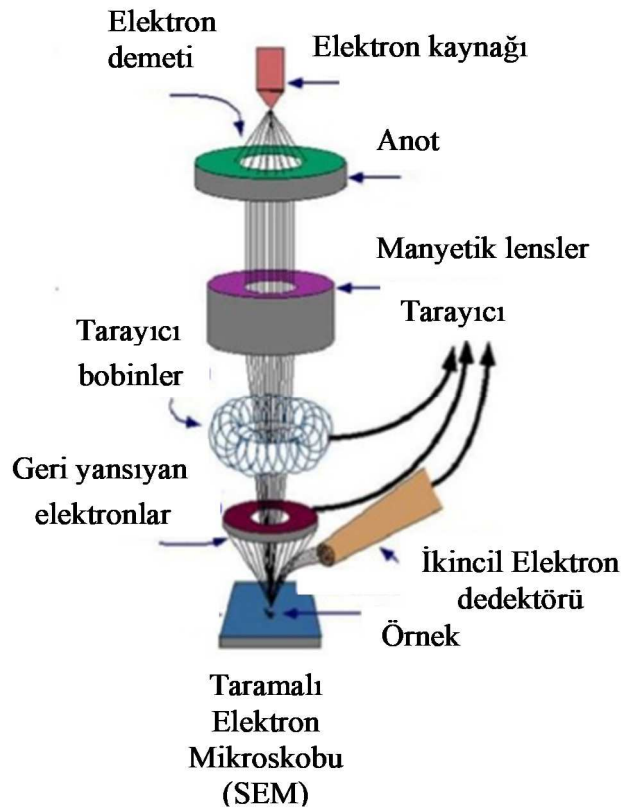
$$TC = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum N \left( \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right)} \quad (2.9)$$

Burada  $I_{(hkl)}$  kırınımına uğrayan ışının şiddeti,  $I_{0(hkl)}$  gelen ışın demetinin şiddeti  $N$  ise kırınım sayısıdır (Soetedjo, Siswanto, Aziz, Sudjatmoko ve Babarsari, 2017). Yapılanma katsayısı eğer 1'den büyük ise o düzlemin tercihli yönelime sahip olduğu söylenir (Temel ve diğerleri, 2017). Yapılan çalışmalarda elde edilen tüm numunelerin kristalit boyutları, dislokasyon yoğunlukları, kafes parametreleri ve tercihli yönelimleri sırasıyla Denklem (2.7), Denklem (2.8) ve Denklem (2.9) kullanılarak bulunmuş ve numuneler bir PANalitik Empyrean XRD kullanılarak incelenmiştir.

### 2.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), esas olarak yüksek çözünürlük ve büyütme aralıklarına sahip görüntüler sağlama yeteneği nedeniyle çeşitli uygulamalarda kullanılan güçlü bir görüntüleme ve karakterizasyon aracıdır. Tipik bir SEM sisteminin şeması, Şekil 2.3'de verilmiştir (Aktürk 2013). Geleneksel olarak, bir SEM, sürekli bir elektron demeti üretmek için elektron tabancasıyla donatılmış bir elektron kolonundan, numuneyi uygun pozisyonda konumlandırarak bir hazne ve prob-numune etkileşimi sırasında çeşitli tipte yayılan elektronların saptanması için farklı elektron detektörlerinden oluşur (Marturi ve diğerleri, 2012).

Bir ışın elektronu, bir numune atomunun sıkıca bağlanmış iç kabuk elektronlarıyla etkileşime girebilir ve bir elektronu bir kabuktan koparabilir. Elektronun kopmasıyla oluşan bu boşluk daha yüksek enerji seviyesine sahip bir elektron tarafından doldurulur. Bu esnada meydana gelen ışın her bir elemente özgüdür ve numunelerin elemental analizi oluşturulan X ışınlarının enerjileri ve ışın şiddeti ölçülerek yapılır.



**Şekil 2.3.** Taramalı elektron mikroskobu blok şeması (Aktürk 2013).

Elektronlar bir tungsten katotundan termiyonik olarak veya alan emisyonu yoluyla yayılır ve birbirini izleyen iki kondanser lensi tarafından çok dar bir huzmeye odaklanır. İki çift bobin, ışın demetini numune yüzeyinin dikdörtgen bir alanı üzerinde saptırır. Numuneye çarptıktan sonra, birincil elektronlar enerjilerini elastik olmayan bir şekilde diğer atom elektronlarına ve kafeslere aktararak kalan enerjileriyle geri saçılırlar. Birçok rastgele saçılma işlemiyle birlikte saçılan elektronlar numuneye bakan bir dedektör tarafından toplanır. Dedektör tarafından toplanan bu elektronlar genellikle birkaç angströmden daha büyük olmayan bir derinlikten kaynaklanan ikincil elektronlar ve numuneye ait karakteristik X ışınlarıdır. Sinyali yükseltmek için bir foto çoğaltıcı tüp (PMT) amplifikatörü kullanılır ve çıkış, bir katot ışın tüpünün (CRT) yoğunluğunu modüle etmeye yarar. SEM görüntüleri, üretilen elektron ışını ile örnek alanının taranması ve bu işlem sırasında yayılan elektron bilgilerinin kaydedilmesiyle oluşturulur. SEM iki boyutlu gri tonlamalı görüntüler üretir. SEM'in en büyük avantajı, yüksek derinlik ve büyütme oranına sahip görüntüler üretme yeteneğidir. Büyütme oranları tipik

olarak 25x ile 250,000x arasında değişir. Bir tungsten tabancası SEM ile mümkün olan maksimum çözünürlük 10 nm iken, bir alan etkili tabanca (FEG) için 1 nm'dir (Marturi ve diğerleri, 2012).

Filmlerin morfolojik özelliklerinin analizi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi araştırma laboratuvarında bulunan Zeiss SUPRA 40VP SEM kullanılarak yapılmıştır.

## 2.2. Optik karakterizasyon

### 2.2.1. UV-Vis spektroskopisi

Bir yarıiletkenin optik özellikleri, soğurma (absorpsiyon), kırınım (difraksiyon), polarizasyon, yansıma, kırılma ve saçılma etkileri dahil olmak üzere elektromanyetik radyasyon veya ışık ile yarıiletken arasındaki etkileşimleri olarak tanımlanabilir (Cardona ve Yu, 2011).

Bant aralığı enerjisinden daha büyük enerjili fotonların valans bandından iletim bandına elektron uyarmasına soğurma (absorbsiyon), bant aralığı enerjisinden daha küçük enerjili fotonların geçirilmesine ise geçirgenlik (Transmitans) denir (Streetman ve Banerjee, 1995). Spektroskopi dilinde absorpsiyon, saydam ortamda kimyasal bir türün elektromagnetik ışımının bazı frekanslarının seçilimli olarak şiddetini azaltması sürecidir (Skoog, D A, Holler, F J, Nieman, T A, Kılıç, E, Köseoğlu, F, Yılmaz, 2000). Işık fotonlarının malzemeyi oluşturan atomların, iyonların veya moleküllerin elektronik ve bağ yapısıyla girişimi sonucu, her malzeme az ya da çok ışığı soğurur. Dolayısıyla, belirli bir malzeme tarafından geçirilen ışığın oranı malzeme tarafından soğurulan ve yansıtılan ışığın miktarına bağlıdır.  $\lambda$  dalga boyunda gelen ışığın yansıyan soğurulan ve geçirilen oranlarının toplamı 1'e eşittir (William, FS, Kınıkoğlu, 2012).

Her rengin belirli bir dalga boyu vardır; kırmızı ışığın dalga boyu 660 nm iken, yeşil ışığın dalga boyu 520 nm'dir. Böylece, ışığın farklı bileşenleri belirli bir dalga boyu ile karakterize edilir. Tüm bileşenlerin toplamına, yani tüm dalga boylarının toplamına spektrum denir. Daha spesifik olarak, bir spektrum radyant enerji dağılımını temsil eder. Örneğin, görünür ışığın elektromanyetik spektrumu yaklaşık olarak 390 nm ile 780 nm arasında değişir. Elektromanyetik dalgaların enerjisi dalga boylarıyla ilişkilidir. Dalga boyu ne kadar kısa olursa, enerji o kadar yüksek olur. Örneğin, mor ışık kırmızı ışıktan

daha kısa bir dalga boyuna ve dolayısıyla daha yüksek bir enerji seviyesine sahipken, kızılötesi ışık daha uzun dalga boyu nedeniyle görünür ışıktan daha az enerjiye sahiptir (Caro, 2015).

Metal tarafından soğurulacak enerjinin miktarı o metalin elektronik yapısına bağlıdır. Örneğin, bakır ve altında kısa dalga boyundaki mavi ve yeşil daha fazla soğurulduğu halde, sarı, kırmızı ve turuncu renkler daha fazla yansıtılır (Berger, Niebsch ve Szczerbakow, 1985).

Görünür bölge ışık enerjisi yaklaşık 1.6~3.18 eV arasındadır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları 0.29 eV [Kurşun tellür (PbTe)] ile 3.6 eV (ZnS) arasında değişmektedir (Streetman ve Banerjee, 1995). Yarıiletkenlerde ışık fotonlarının soğurulabilmesi yani elektronların valans bandından iletim bandına geçebilmeleri için ışık fotonunun enerjisinin yarı iletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olması gerekir (William, FS, Kınıkoğlu, 2012). Bu enerjiyi hesaplamak için Denklem (2.10) ve Denklem (2.11)'de verilen denklemler kullanılır.

$$h\nu \geq Eg \quad (2.10)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \geq \frac{Eg}{h} \quad (2.11)$$

$Eg$ , yasak enerji aralığı,  $h$ , Planck sabiti,  $\nu$  frekans,  $\lambda$  gelen ışığın dalga boyu,  $c$  ışık hızıdır (Skoog, D A, Holler, F J, Nieman, T A, Kılıç, E, Köseoğlu, F, Yılmaz, 2000).

$t$  kalınlığındaki bir filme  $I_0$  ışık şiddetli ve  $\lambda$  dalga boylu bir ışık demeti gönderildiğinde geçen ışığın şiddeti ( $I$ ), gelen ışığın şiddetine, fotonun dalga boyuna ve filmin kalınlığına bağlıdır. Geçen ışığın şiddetini tanımlamak için kullanılan denklem Denklem (2.12)'de verilmiştir.

$$I = I_0 \times e^{-\alpha t} \quad (2.12)$$

Bu denklemden  $\alpha$ , absorpsiyon (soğurma) katsayısı elde edilebilir.

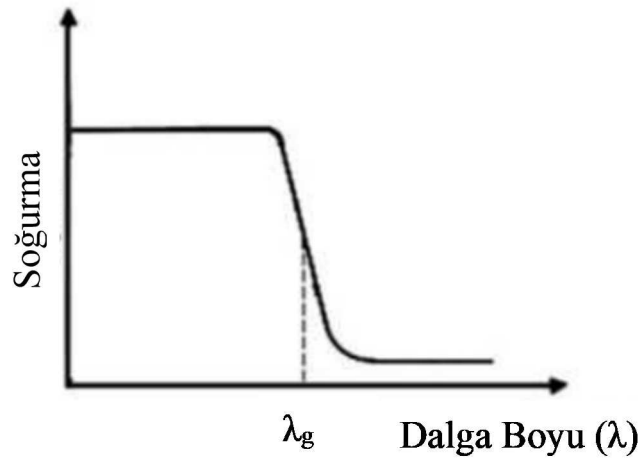
$$\alpha = \frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.13)$$

T:Geçen ışığın geçirgenlik yüzdesi

Gelen ışığın geçirgenlik yüzdesi 100 olarak alınmıştır (Palmer, 1995; Streetman ve Banerjee, 1995).

Işığın soğurulması, analitik kimyada maddelerin karakterizasyonu ve nicel tayini için kullanılabilir. UV/VIS spektroskopisi ışığın bilinmeyen bir madde veya bilinmeyen bir numune tarafından soğurulmasına dayanan bir tekniktir. Burada, numune, görünür (VIS), ultraviyole (UV) ve spektrumun alt kızılötesi bölgesinin (IR yakınında) bir kısmındaki çeşitli dalga boylarında elektromanyetik ışınlarla aydınlatılır. Maddeye bağlı olarak, ışık kısmen soğurulur. Kalan ışık, yani iletilen ışık, örneğin UV/VIS spektrumunu sağlayan uygun bir dedektör tarafından dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

Sonuç olarak, her madde ışığı farklı bir şekilde emdiği için, madde ve UV/VIS spektrumu arasında benzersiz ve spesifik bir ilişki vardır. Spektrum daha sonra bir maddeyi tanımlamak veya miktarını belirlemek için kullanılmaktadır (Aydoğan, 2014; Caro, 2015). Şekil 2.4'de bir yarıiletkende meydana gelen temel soğurma spektrumu verilmiştir.



**Şekil 2.4.** Bir yarıiletkenin temel soğurma spektrumu.

Bir UV/VIS spektrofotometresindeki detektör, numuneden geçtikten sonra ışığın yoğunluğunu ölçer. Detektör tarafından toplanan ışığın bu kısma iletilen yoğunluğa  $I$  denir. İletilen ışığın yoğunluğu, örneğin ışığın belirli dalga boylarında emilmesi nedeniyle numune çözeltisi tarafından azaltılır. Bu nedenle, değeri ışık kaynağındaki orijinal

yoğunluk  $I_0$ 'dan daha düşüktür. İki yoğunluk  $I/I_0$  arasındaki oran geçirgenlik  $T$  olarak tanımlanır.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.14)$$

Geçirgenlik yoğunlukla yüzde cinsinden ifade edildiğinden:

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times \%100 \quad (2.15)$$

bağlantısı da sıklıkla kullanılır.

Geçirgenlik, UV/VIS spektroskopisi ile belirlenen ana değerdir, ancak tek değildir. Aslında,  $A$  absorbansı, UV/VIS spektrumlarını kaydederken yaygın olarak kullanılan ek bir sonucu temsil eder. Geçirgenliğin negatif logaritması olarak tanımlanır.

$$A = -\log(T) \quad (2.16)$$

Genellikle absorbansı simgelemek için " $A$ " veya " $AU$ " kullanılır (Caro, 2015; Skoog, D A, Holler, F J, Nieman, T A, Kılıç, E, Köseoğlu, F, Yılmaz, 2000).

Sabit dalga boyu ölçümünün aksine, spektral tarama ölçümleri, bir numunenin belirli bir dalga boyu aralığında veya tam spektrum aralığında, tipik olarak 190 ila 1100 nm arasındaki absorbansını veya iletimini belirler. Tarama ölçümünün ardından, en sık uygulanan analiz, spektrumdaki tepe ve vadilerin saptanmasıdır. Bir zirve, absorbansın maksimumuna ulaştığı ve bir vadi, absorbansın iki tepe arasında en küçük olduğu yerdir. Tepelerin ve vadilerin yüksekliği ve konumu, örnek bileşimi ve saflığı belirttiği için ilgi çekicidir. Bir bileşiğin tanımlanması, spektrumun bir veritabanından bilinen bir bileşik spektrumu ile karşılaştırılmasıyla yönetilebilir (Caro, 2015).

Absorbans bölgesinde absorbans katsayısının optiksel enerji bant aralığı ile arasındaki ilişki:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.17)$$

eşitliği ile belirlenir (Rahul, Verma, Tripathi ve Vishwakarma, 2012). Bu eşitlikte:  $\alpha$  absorpsiyon katsayısı,  $h\nu$  foton enerjisi,  $E_g$  yasak enerji aralığı,  $A$  sabit ve  $n$ =sabittir (izinli direk geçişler için 1/2 ve indirek geçişler için 2).

İletim bandındaki tüm seviyelerin boş, valans bandının tamamen dolu olduğu bir durum göz önüne alındığında izinli direk geçiş için  $ah\nu^2 \sim h\nu$  grafiğinden  $E_g$  bant değeri elde edilir. Bu grafikte oluşan eğrinin üst kısmından  $h\nu$  eksenine çizilen doğrunun eksen kestiği nokta bant aralığı değerini verir. Benzer şekilde indirek geçişler için bant aralığı değeri çizilen  $(ah\nu)^{1/2} \sim h\nu$  grafiğinden elde edilir.

Bu çalışmada JASCOV-530F UV-VIS çift yollu spektrometre kullanılarak elde edilen sonuçlarla, ZnO ve CdS filmlere ait optik absorpsiyon spektrumları,  $h\nu$ 'ye karşı  $(ah\nu)^2$  grafikleri, transmitans spektrumları ve filmlerin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir.

### 2.2.2. Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Elektro manyetik spektrum dalga boyları  $10^{-12}$  cm'den (kozmetik ısınlara) yüzlerce metreye varan (radyo dalgaları) sayısız denecek kadar çok ışın içerir. Spektroskopi maddeyle ışın arasındaki etkileşimleri inceleyen çok geniş bir bilim dalıdır.

İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm' den 1.000.000 nm' ye kadar değişir. Bu aralık çok geniş olduğundan dalga boyu aralıklarına göre yakın (780-2.500 nm), orta (2.500-50.000 nm), uzak (50.000-1.000.000 nm) ve çok kullanılan (2500-15000 nm) olmak üzere dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir (Gündüz, 2002).

Infrared spektroskopisi, organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. IR spektrumu, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri o maddenin parmak izini göstermektedir. Veri, farklı moleküler bağlardan kaynaklanan farklı titreşim frekanslarını temsil eder. Birkaç istisna hariç her molekülün infrared absorpsiyon spektrumu kendine özgüdür. Bunun tek istisnası ( $N_2-O_2-Cl_2$  gibi moleküller infrared absorpsiyon yapmazlar) optik izomerlerdir. Dolayısıyla bilinmeyen bir maddenin IR spektrumu, bilinen bir maddenin IR spektrumu ile özdeş ise, bu iki maddenin aynı olduğu söylenebilir (Kulea, 2014; Skoog, D A, Holler, F J, Nieman, T A, Kılıç, E, Köseoğlu, F, Yılmaz, 2000).

FTIR spektroskopisi, kimyasal bileşim analizi için kullanılan, IR ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulduğu, numuneye zarar vermeden hızlı sonuç veren, yüksek ayırma gücü ve duyarlılığa sahip bir tür titreşim spektroskopisidir

(Kulea, 2014; K Seshan, 2001; Skoog, D A, Holler, F J, Nieman, T A, Kılıç, E, Köseoğlu, F, Yılmaz, 2000).

Fourier transform cihazlarında monokramator bulunmaz. Tüm dalga boylarındaki absorbanslar aynı anda ölçülür ve kaydedilir (Skoog, D A, Holler, F J, Nieman, T A, Kılıç, E, Köseoğlu, F, Yılmaz, 2000). Her dalga boyunun ayrı ayrı tarama gerekmemesi hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilmesine olanak sağlar. FTIR spektroskopisi az miktarda örnekle bile kısa sürede sonuç vermektedir. Mikrobiyal hücrelerin tanımlanması, makro moleküllerin yapısal analizi, organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, yapılarının aydınlatılması, stereo kimyasal özelliklerinin bulunması ve saflık kontrolü gibi amaçlarla kullanılmaktadır (Kulea, 2014).

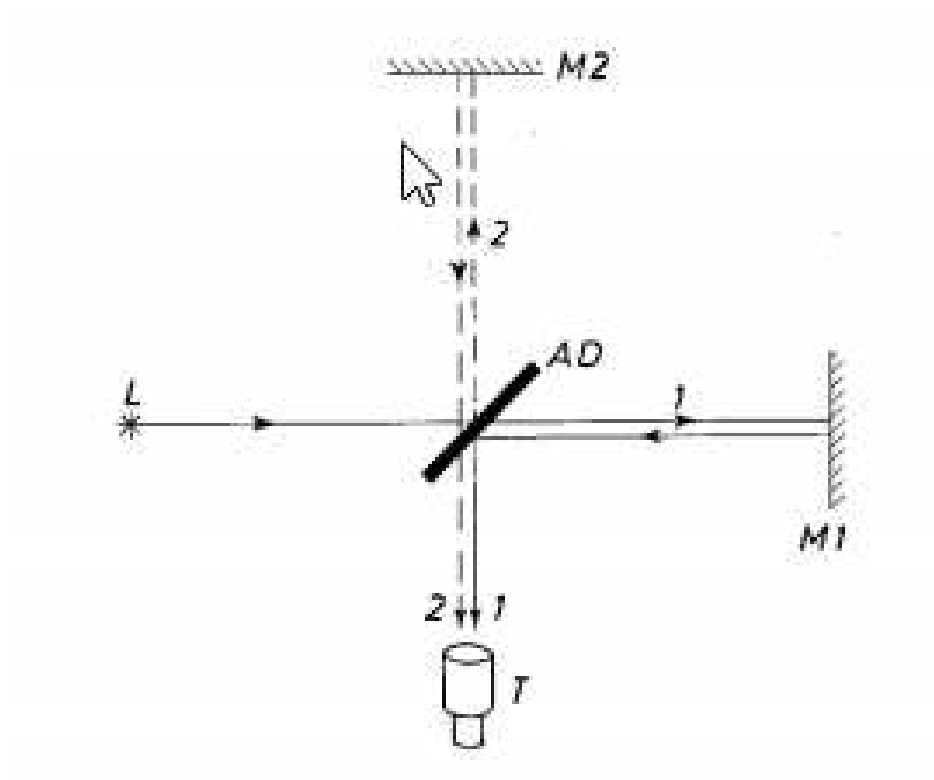
Bir molekülün infrared ışını absorplayabilmesi için dipol momentinin değişmesi veya büyümesi gerekir. Bir molekül üzerine düşen ışının elektrik bileşeninin frekansı, molekülde bulunan bir titreşim hareketinin frekansına uyunca absorpsiyon oluşur. Absorpsiyon sonucu ışının enerjisi moleküle geçer ve titreşimin genliği büyür. Bunun sonucunda molekülün dipol momentini büyümektedir.

Dipol momentini, bağı meydana getiren atomlar arasındaki yük farkıyla, bu atomlar arasındaki uzaklığın çarpımına eşittir. Dipol momentinin değişimi bağı etrafında bir elektrik alanı meydana getirir. Bu elektrik alanının frekansı, bağı üzerine düşen ışının elektrik bileşeninin frekansına uyunca absorpsiyon olur ve molekülün enerjisi artar. Molekülün enerjisinin artması, absorpsiyonun meydana geldiği bağı titreşim genliğinin artması anlamına gelmektedir.

Fourier dönüşüm spektrometresi, hareketli bir aynası olan bir Michelson interferometresidir. Hareketli aynayı belirli bir mesafeden tarayarak, kaynağın spektrumunu kodlayan bir girişim deseni üretilir. Michelson interferometresi, bir ışın ayırıcı, sabit bir ayna ve Şekil 2.5’de gösterildiği gibi ileri geri hareket eden bir aynadan oluşur.

Giriş sinyali iki farklı optik yola ayrılır, daha sonra çıkış sinyaline eklenir. İki ayna ışın ayırıcıdan eşit uzaklıkta olduğunda, belirli bir dalga boyu için yapıcı girişim olur ve çıkış sinyali çok yüksektir (Razeghi, 2009).

Bu çalışmamızda FTIR analizi için bir PERKIN Elmer cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.5. Michelson interferometresi (Lichte ve Mollenstedt, 1972)

### 3. ÇİNKO OKSİT (ZnO) İNCE FİLMLER

Çinko oksit, geniş bant aralığına sahip olması ve üretiminin kolay olması nedeniyle iyi bilinen bir malzemedir. Düşük maliyet, toksik olmama ve yaygın kullanım alanı gibi avantajlara sahiptir. Çinko oksit, altıgen bir wurtzite yapısı sergileyen II-VI grubu yarı iletkenidir (Kayani, Iqbal, Riaz, Zia ve Naseem, 2015). ZnO, 3.3 eV bant aralığı enerjisi ve n-tipi özellik göstermesi nedeniyle de ilgi çeken bir yarı iletken malzemedir (Ali, 2011). Ayrıca, büyük bir bağlanma enerjisine (60 meV), oksijen boşluklarına ve wurtzite-yapılandırılmış yapıya dayanan üstün iletken özelliklere (Taunk, Das, Bisen, Tamrakar ve Rathor, 2015b), düşük direnç ve görünür aralıkta yüksek şeffaflığa sahiptir (Temel ve diğerleri, 2017).

ZnO, elektronik cihazlarda optik olarak şeffaf elektrotlar için uygun bir malzeme olması nedeniyle geniş çapta araştırılmıştır. İletken ve şeffaf ZnO filmler, indiyum kalay oksit (ITO) filmlerine kıyasla düşük elektrik direncine ve yüksek optik geçirgenliğe sahiptir (Kayani ve diğerleri, 2015). Günümüzde ZnO, güneş pilleri, kimyasal sensörler, katıhal emisyonu, piezoelektrik transdüserler, elektrolüminesans cihazlar, şeffaf elektrotlar, foto-katalizörler ve ultraviyole lazer diyot alanlarında kullanılabilecek potansiyel bir malzeme olarak kabul edilmektedir (Ali, 2011).

ZnO üretimi için KBB, sol-jel işlemi, kimyasal buhar biriktirme, hidrotermal sentez ve mekanik-kimyasal işlem biriktirme gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır (Kolodziejczak-Radzimska ve Jesionowski, 2014). Bu yöntemler arasında kimyasal biriktirme teknikleri en basit yöntemdir. Bu yöntem düşük maliyetli olmasının yanı sıra verimlilik, tekrarlanabilirlik ve kolay erişilebilirlik gibi avantajlara sahiptir (Taunk ve diğerleri, 2015a).

#### 3.1. Kimyasal Banyo Yöntemi ile Üretilen ZnO İnce Filmler İçin EDTA-Amonyak Oranının Optimizasyonu

Literatürde kompleks ajan olarak sadece EDTA veya sadece Amonyak (NH<sub>3</sub>) kullanıldığında, ZnO'nun cam altlık yüzeyine çok zayıf yapıştığı gözlemlenmiştir. Öyle ki, filmler bir yıkama şişesi kullanılarak durulandığında, yüzeylerdeki filmlerin basınçlı su ile kolaylıkla çıkarıldığı belirlenmiştir. Ancak, EDTA ve NH<sub>3</sub> bazı oranlarda birlikte kullanıldığında, filmlerin cam altlık yüzeylerine çok sıkı yapıştığı tespit edilmiştir. X-Işını kırınımı (XRD) verilerinden tüm filmlerin altıgen yapıda (Hexagonal structure)

oluştugu gözlemlendi. Absorbans ölçümleri, üretilen filmlerin bant aralığının 3.58 eV ve 3.97 eV arasında değiştiğini göstermiştir. Film yüzeylerindeki nano çiçeklerin yoğunluğunun EDTA ve NH<sub>3</sub> oranına bağlı olarak değiştiği bu çalışmanın detayları aşağıda anlatılmıştır.

### 3.1.1. Deneysel detaylar

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda, ZnO ince filmleri üretmek için KBB yöntemi kullanılmıştır. Banyo kabı ve cam altlıklar, %10'luk derişime sahip hidroklorik asit (HCl) ile temizlenerek deiyonize su ile durulanmıştır. Banyoların sıcaklığı  $85 \pm 2$  °C'de tutulmuş ve tüm deneyler için biriktirme işlemi 20 dakika içinde tamamlanmıştır. Sadece EDTA veya sadece NH<sub>3</sub> kullanıldığında, filmler cam altlık üzerine çok zayıf yapışmakta ve durulama sırasında yüzeyden su ile uzaklaşmaktadır. 100 ml deiyonize suda, önce 65 mM ZnCl<sub>2</sub> çözündürülmüş ve daha sonra 4, 8, 12, 16 ve 20 mM EDTA ilave edilerek EDTA oranlarına göre deneyler, sırasıyla Set1'den başlayarak Set5'e kadar isimlendirilmiştir. Tüm deneylerde, çözeltilerin pH'ı seyreltilmiş NH<sub>3</sub> ile 10.1'e ayarlanarak çözeltiler ısıtmaya ve manyetik karıştırıcı ile 600 rpm'lik devirle karıştırılmaya başlanmıştır. Deney koşulları Çizelge 3.1'de özetlenerek verilmiştir. Çözeltilerin pH'ı 10.1'in üzerinde veya altında olduğunda, yüzeylerde çökme gözlemlenmemiştir. Biriktirme işleminden sonra filmler, yıkama şişesinin ağızlığından çıkan su ile yıkanarak oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Çizelge 3.1'de kimyasal olarak biriktirilmiş ZnO için deney koşulları verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Kimyasal olarak biriktirilmiş ZnO için deney koşulları.

Deneyler	ZnCl <sub>2</sub> (mM)	EDTA (mM)	Sıcaklık. (°C)	pH	Biriktirme süresi(dk.)
Set 1	65	4	85±2	10.1	20
Set 2	65	8	85±2	10.1	20
Set 3	65	12	85±2	10.1	20
Set 4	65	16	85±2	10.1	20
Set 5	65	20	85±2	10.1	20

### 3.1.2. ZnO filmlerinin yapısal analizi

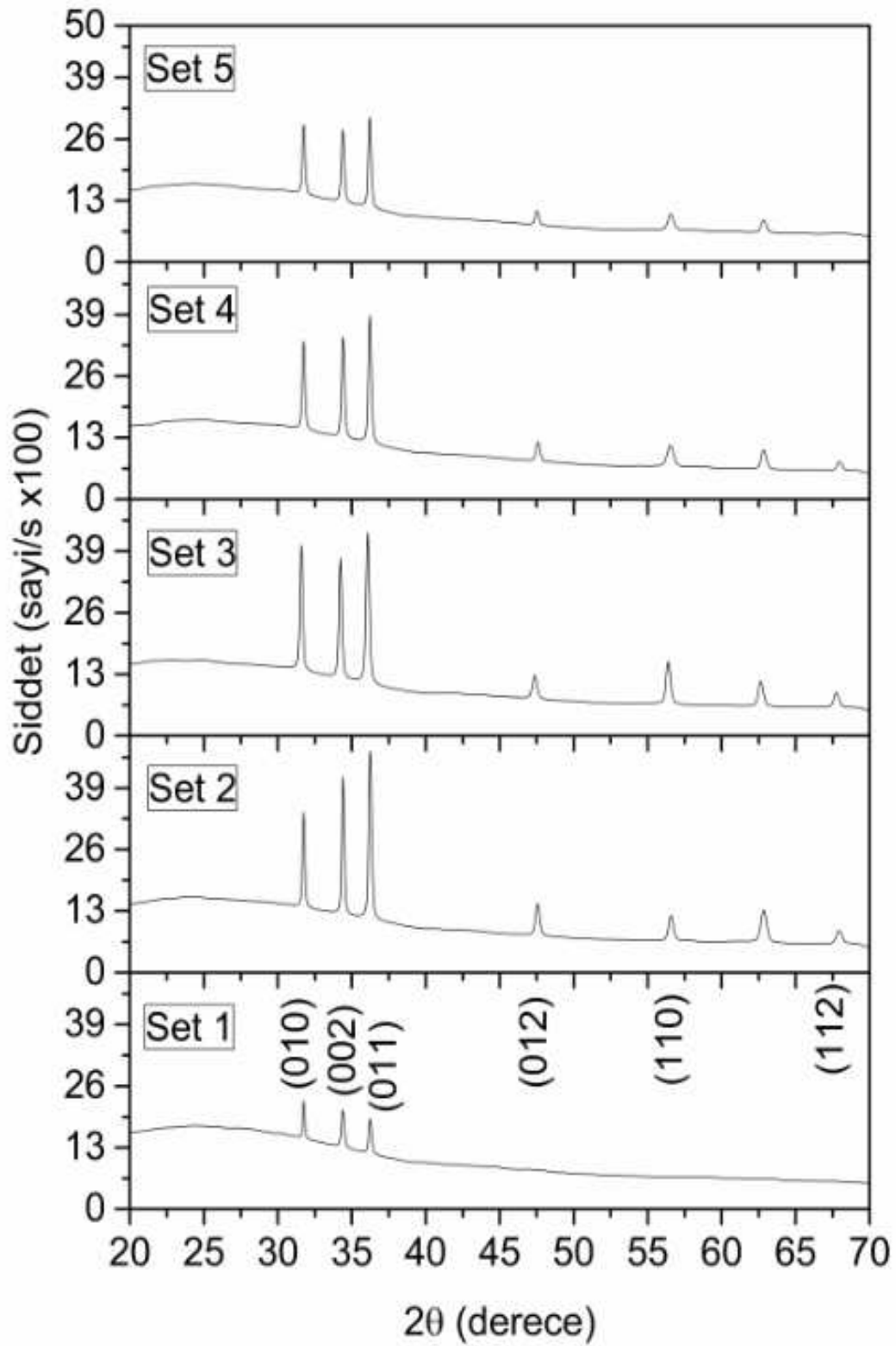
Filmlerin kalınlıkları iyi bilinen ve Denklem 2.1’de verilen gravimetrik yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Set 2 ve Set 3’te elde edilen filmlerin kalınlıkları ortalama 560 nm’dir. Öte yandan, Set 4’te elde edilen ZnO filminin kalınlığı yaklaşık 420 nm, Set 1 ve Set 5’te elde edilen filmlerin kalınlıkları ortalama 250 nm olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, Set 2-4’te elde edilen ZnO filmlerinin yapışma değerlerinin nispeten yüksek olduğunu ve filmlerin yapışmalarının EDTA-NH<sub>3</sub> molaritelerine bağlı olduğunu göstermiştir. Ancak ZnO çökmesi için oluşan reaksiyon basamakları bulunamamıştır. Şekil 3.1’de Çeşitli EDTA oranları ile elde edilen ZnO ince filmler için XRD kırınım desenleri verilmiştir.

ZnO filmlerinin yapısal özellikleri XRD sonuçları kullanılarak incelendi ve XRD paternleri Şekil 3.1’de verilmiştir. Şekil 3.1’den tüm filmlerin altıgen yapıda oluşturulduğu ve hepsinin 98-005-7450 no’lu ASTM kartı ile eşleştiği görülmüştür. Filmlerin tercihli yöneliminin belirlenmesi için Denklem 2.9’de verilen doku katsayısı (TC) kullanılmıştır.

Hesaplanan TC, Çizelge 3.2’de verilmiş ve bu çizelgeden filmlerin yönelimlerinin ağırlıklı olarak (002) düzleminde olduğu görülmüştür. Çizelge 3.2’de hesaplanan doku katsayıları ve ZnO filmlerinin yönelimi verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Hesaplanan doku katsayıları ve ZnO filmlerinin yönelimleri.

<b>hkl</b>	<b>Set1</b>	<b>Set2</b>	<b>Set3</b>	<b>Set4</b>	<b>Set5</b>
<b>(010)</b>	1.18	0.79	1.05	0.92	0.98
<b>(002)</b>	1.29	1.45	1.26	1.32	1.29
<b>(011)</b>	0.53	0.75	0.69	0.76	0.73



Şekil 3.1. Çeşitli EDTA oranları ile elde edilen ZnO ince filmler için XRD kırınım verileri.

Numunelerin kristalit büyüklüğü Denklem 2.3’de verilen Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklemde, yarı maksimum (FWHM) değerlerin tam genişliği kullanılmıştır. Çizelge 3.3’de ZnO filmlerinin kristalit boyutları ve enerji bant aralıkları verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** ZnO filmlerinin kristalit boyutları.

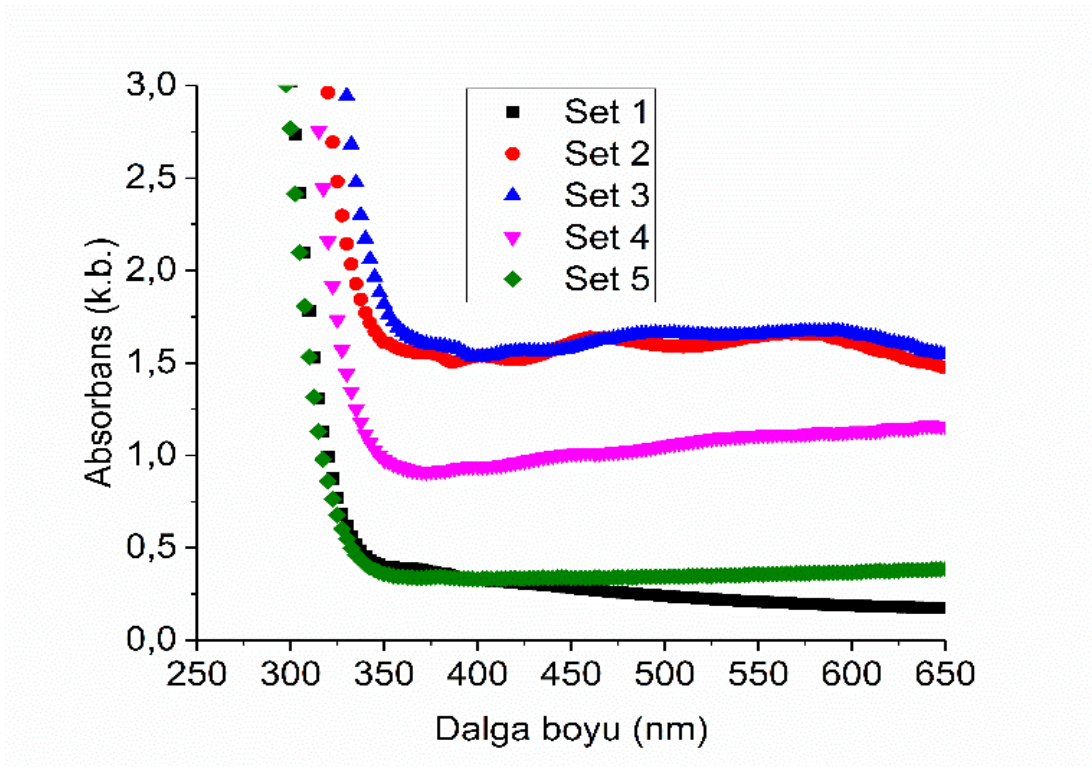
<b>Deneyler</b>	<b>cs (nm) (010)</b>	<b>cs (nm) (002)</b>	<b>cs (nm) (011)</b>	<b>cs Ort.</b>
<b>Set 1</b>	35	31	30	32
<b>Set 2</b>	46	47	30	41
<b>Set 3</b>	77	44	23	48
<b>Set 4</b>	33	36	32	37
<b>Set 5</b>	31	27	28	29

Çizelge 3.3 incelendiğinde kristalit boyutlarının 29 ila 48 nm arasında değiştiği görülmektedir. Film kalınlıklarının ve EDTA oranlarının kristalit boyutlarını etkilediği gözlemlenmiştir.

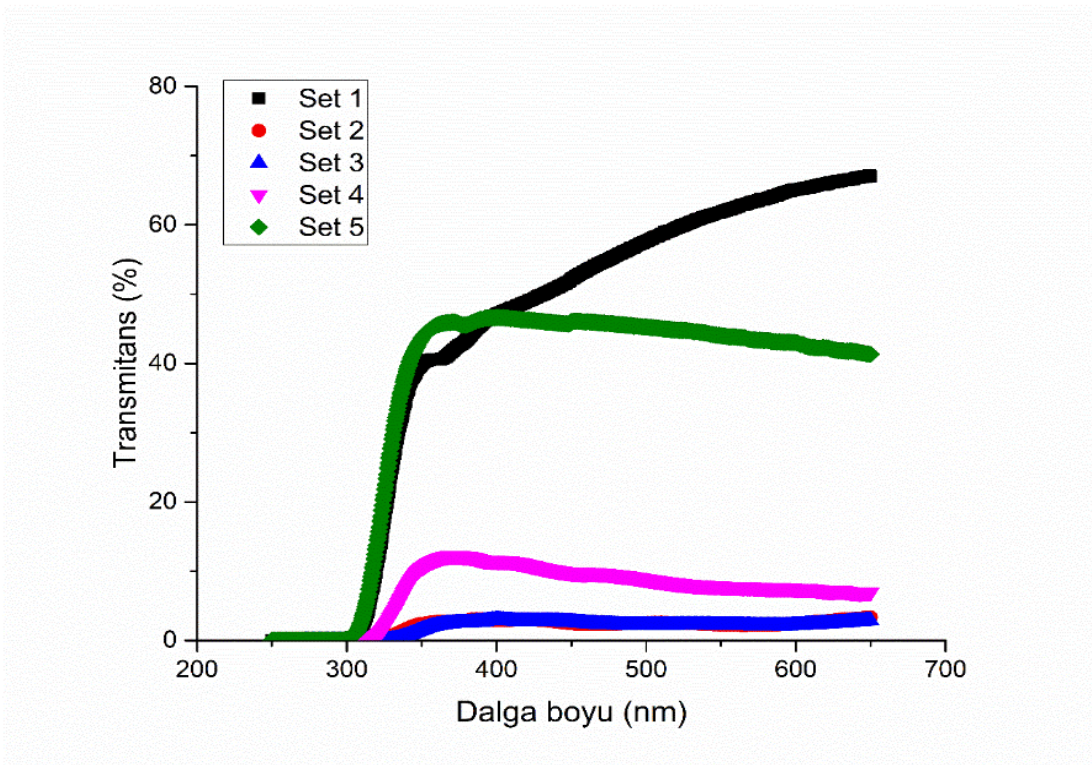
### **3.1.3. ZnO filmlerin optik özellikleri**

ZnO filmlerin optik analizi, bir UV-vis spektrometresi ile kaydedilen absorbans ölçümleri kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.2’de 300 ve 650 nm arasındaki dalga boylarında absorbans ölçümleri verilmiştir. Şekil 3.2’den Set1 ve Set5’te elde edilen filmlerin nispeten düşük absorbans sergilediği anlaşılmaktadır. Düşük film kalınlıkları ve düşük yüzey pürüzlülüğünün bu sonuçlara neden olabileceği sonucuna varılmıştır.

Şekil 3.3’de dalga boyuna karşılık geçirgenlik ölçümleri verilmiştir. Bu ölçümlerden Set1 ve Set5 olarak isimlendirilen numunelerin geçirgenliğinin diğer numunelerden yaklaşık % 40 daha yüksek olduğu görülmektedir.



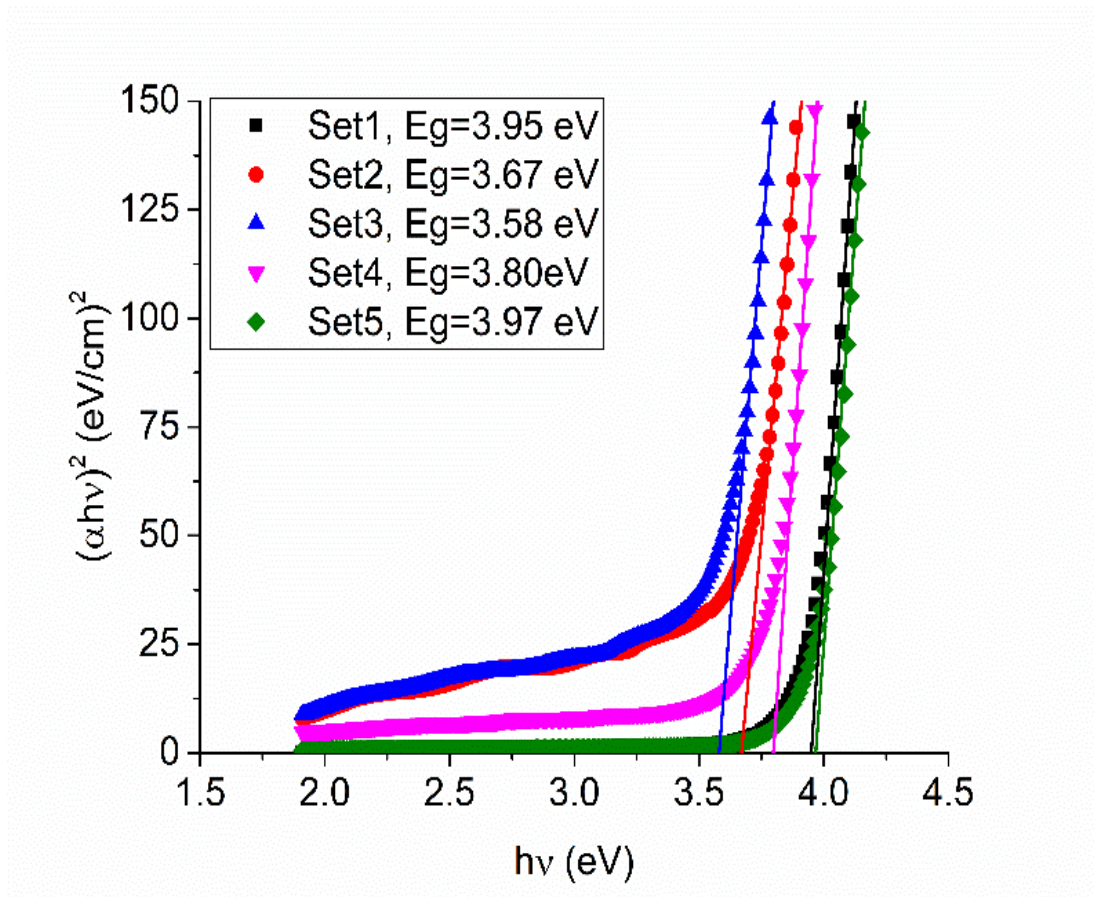
Şekil 3.2. 300 ve 650 nm arasındaki dalga boylarında absorbanans ölçümleri.



Şekil 3.3 Dalga boyuna karşılık geçirgenlik ölçümleri.

Absorbsiyon katsayısı ( $\alpha$ ), Tauc grafikleri modeline göre, film kalınlığına ( $t$ ) ve enerji bant aralığına ( $E_g$ ) bağlıdır. Literatürde yer alan birçok çalışmada Tauc grafikleri modeli kullanılmıştır. Bu ilişki Denklem 2.17’de verilmiştir. Şekil 3.4’de ZnO filmleri için Tauc grafikleri ve enerji bant aralıkları görülmektedir.

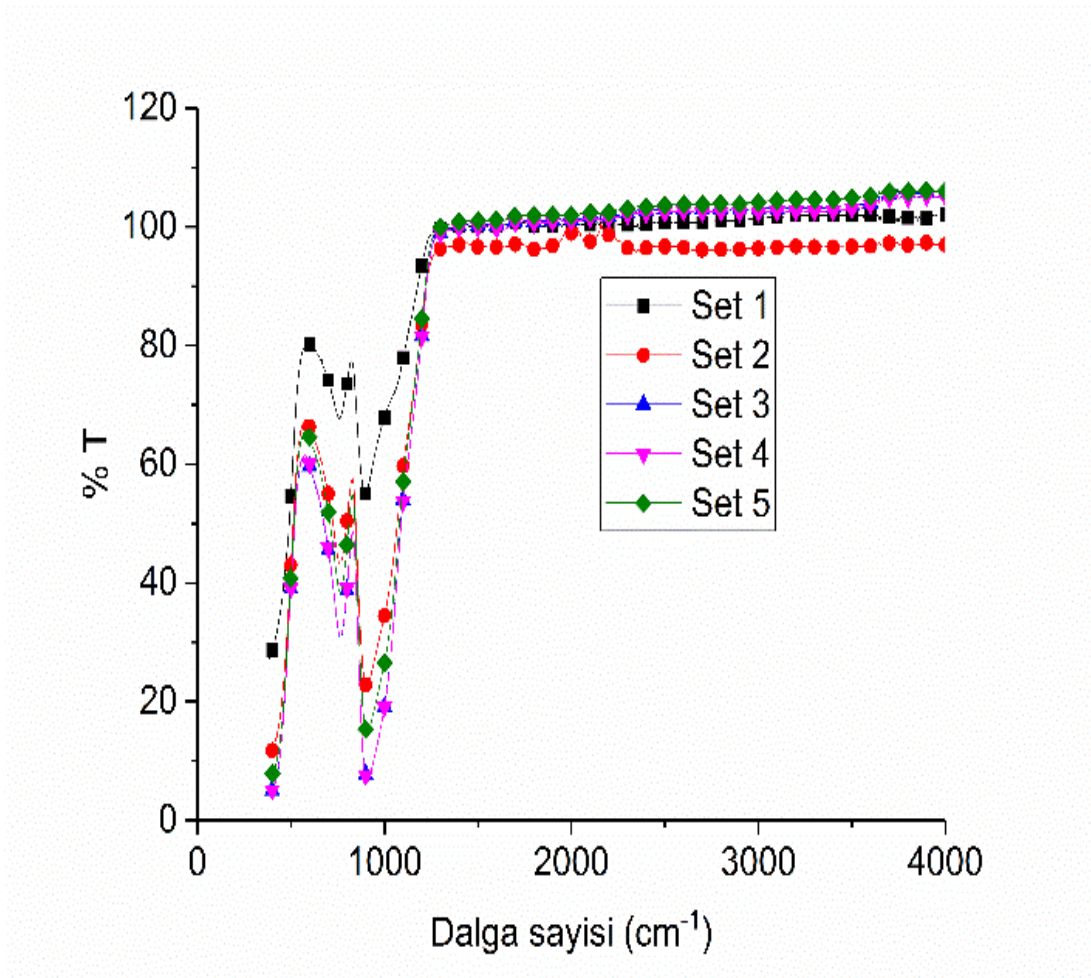
Bu çalışma için, Tauc grafikleri ve tahmini enerji bant aralıkları Şekil 3.4’de verilmiştir. Bant aralıkları, kristalit boyutlarına bağlı olarak 3.58 ve 3.97 eV arasındaydı. Literatürde ZnO’nun bant aralığının 3.3 eV olduğu görülmektedir (Bhowmik ve diğerleri, 2008; Fouda ve diğerleri, 2017). Yapılan bu çalışmada deneysel çalışmalar sonucu üretilen ZnO numunelerinin bant aralığının 3.3 eV’den daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun düşük kristalit boyutlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.4. ZnO filmleri için Tauc grafikleri ve enerji bant aralıkları.

### 3.1.4. ZnO filmlerinin FTIR analizi

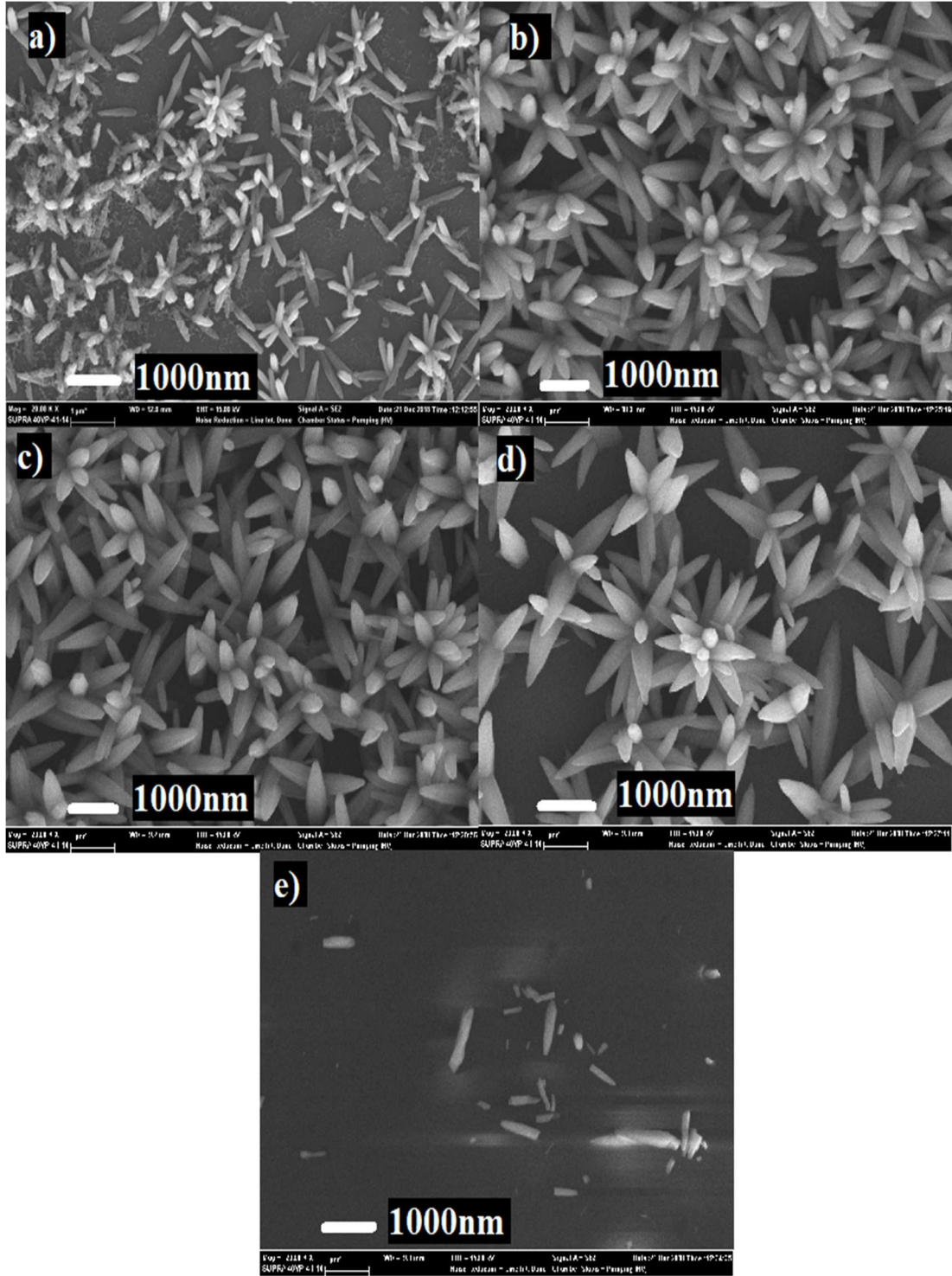
FTIR değerleri 380 ve 4000  $\text{cm}^{-1}$  arasında kaydedilmiş ve Őekil 3.5'te verilmiştir. Bant pozisyonları ve absorpsiyon piki sadece ince filmlerin kimyasal bileşimine ve yapısına değil, aynı zamanda ince filmlerin morfolojisine de bağlıdır (Khan, Khan, Zulfequar ve Shahid Khan, 2011). Metal oksitler genellikle parmak izi bōlgesinde yani atomlar arası titreşimlerden kaynaklanan 1000  $\text{cm}^{-1}$ 'in altında absorpsiyon bantları gōsterir (Kumar, H; Rani, 2013). ZnO absorpsiyon gerilmeleri yaklaşık 900  $\text{cm}^{-1}$  ve ZnO'nun bant gerilme modu 600  $\text{cm}^{-1}$ 'dir (Bodke, Purushotham ve Dole, 2018). Bu yūzden, yaklaşık 725  $\text{cm}^{-1}$  ve 900  $\text{cm}^{-1}$ 'deki titreşimin ZnO ile ilişkili olduğu sōylenbilir. Őekil 3.5'te ZnO filmleri iēin dalga sayısına karşı FTIR spektrumları gōr÷lmektedir.



Şekil 3.5. ZnO filmleri iēin dalga sayısına karşı FTIR spektrumları.

### 3.1.5. ZnO filmlerinin SEM analizi

ZnO filmlerinin 20.000 kat büyütülmüş üstten görünüşü Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. a) Set 1, b) Set2, c) Set 3, d) Set 4 ve e) Set 5'te elde edilen ZnO filmlerinin 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

Şekil 3.6a'da gösterilen filmin yüzeyi incelendiğinde, nano çubuk benzeri yapıların seyrek olarak yüzey üzerinde kaplandığı görülmektedir. Bu nano çubukların çapı ve uzunluğu sırasıyla yaklaşık 150 ve 750 nm'dir. Set 2 ve 3'te elde edilen filmlerin yüzeylerinin, Şekil 3.6b ve 6c'de gösterildiği gibi tamamen nano çiçek benzeri yapılarla kaplı olduğu görülmüştür.

Öte yandan, bu çiçek benzeri yapılar, Şekil 3.6d'de gösterildiği gibi Set 4'te elde edilen filmin yüzeyinde azalmıştır. Tüm çiçek benzeri yapıların çapları yaklaşık 350 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 3.6e'de verilen Set 5'te elde edilen filmin yüzeyinde neredeyse hiç çiçek veya çubuk benzeri yapı yoktu. Set 1 ve 5 elde edilen filmlerin nispeten düşük absorpsiyonunun nedeni, düşük yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanabilir. Dolayısıyla, bu filmlerin bir güneş pili için uygun olabileceği değerlendirilmektedir. Aksine, Set 2-4'te elde edilen filmler nispeten yüksek absorpsiyon göstermiştir. Dolayısıyla, bu filmlerin yüzey alanının yüksek olması nedeniyle gaz sensörleri için uygun olacağı düşünülmektedir.

### 3.1.6. ZnO filmlerinin görsel analizi

Şekil 3.7'de tüm ZnO filmlerinin fotoğrafları görülmektedir. Set1 ve Set 5'te elde edilen filmlerin yüzeyinden ZnO parçacıklarının yüzeylere iyi yapışmadıkları görülmektedir. Öte yandan, diğer filmler Şekil 3.7'den de görüldüğü gibi cam altlıkların yüzeyine iyi yapışmışlardır. Bu filmlerin yüzeyleri çok kompakt görünmektedir. Bununla birlikte, iyi yapışma için reaksiyon detayları analiz edilememiştir.

## 3.2. Nispeten Yüksek Sıcaklıklarda Kimyasal Olarak Biriktirilmiş ZnO İnce Filmler

### 3.2.1. Deneysel detaylar

KBB yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine ZnO ince filmleri biriktirildi. Biriktirme işleminden önce, cam altlıklar aseton ile yıkandı ve daha sonra deiyonize su ile durulandı. 100 mL deiyonize suda 65 mM  $ZnCl_2$  ve 5.8 mM EDTA çözüldürüldü ve çözeltilerin pH'ı, % 26'lık  $NH_3$  kullanılarak 10.1'e ayarlandı. Nihai çözeltiler, bir karıştırıcı ve ısıtıcı kullanılarak 600 rpm'de karıştırıldı. Deneyler 80, 85, 90 ve 95 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. Her biriktirme işlemi 30 dakika içinde tamamlandı. Biriktirme işleminden sonra filmler, deiyonize su ile durulandı ve oda

koşullarında kurumaya bırakıldı. Tüm bu deney koşulları tablo haline getirilerek Çizelge 3.4'de verilmiştir ve deneyler sıcaklıklara göre T80, T85, T90 ve T95 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.7. ZnO filmlerinin fotoğrafları.

Çizelge 3.4. Kimyasal olarak biriktirilmiş ZnO için deney koşulları.

Deneyler	ZnCl <sub>2</sub> (mM)	EDTA (mM)	Sıcaklık (°C)	Ph	Biriktirme süresi(dak)
T80	65	5.8	80±2	10.1	30
T85	65	5.8	85±2	10.1	30
T90	65	5.8	90±2	10.1	30
T95	65	5.8	95±2	10.1	30

### 3.2.2. ZnO filmlerin yapısal analizi

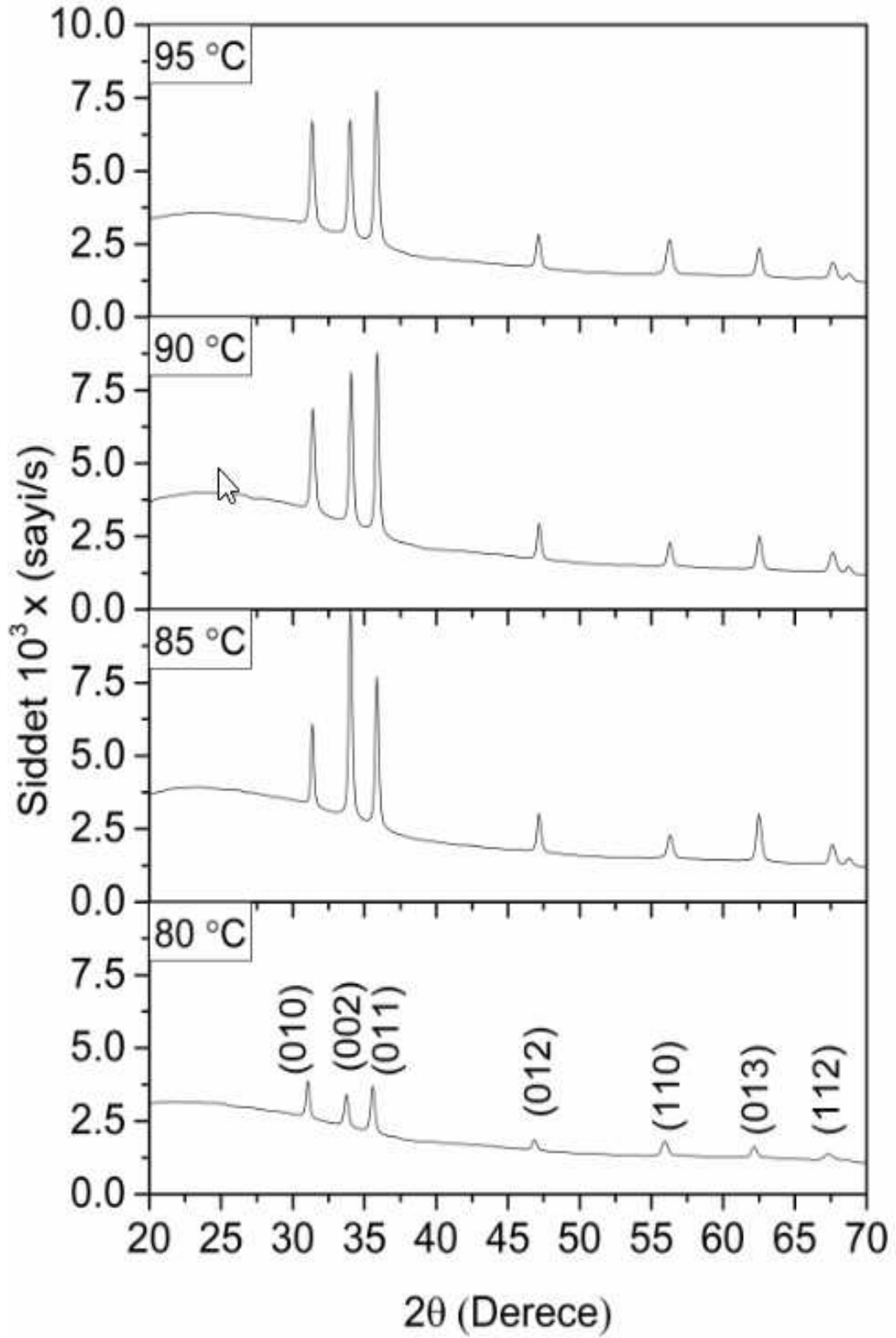
Filmlerin kalınlıkları gravimetrik yöntem kullanılarak hesaplanmış ve yaklaşık 800 nm oldukları belirlenmiştir. Bu değer literatürdeki filmlerin kalınlığından daha yüksektir (Khallaf ve diğerleri, 2009). Nispeten kalın bir film oluşumunun EDTA ve amonyağın birlikte ve uygun stokiyostride kullanılmasından kaynaklanabileceği söylenebilir.

Üretilen ince filmlerin yapısal analizleri XRD desenleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve bu desenler Şekil 3.8’de verilmiştir. Tüm filmlerin altıgen yapıda ve 98-005-7478 numaralı ASTM kartı ile uyumlu olduğu görülmüştür. 80 °C’de elde edilen filmin pik şiddetinin, diğer filmlerden daha düşük olduğu görülmüştür. KBB yöntemi ile ZnO filmler üretilirken banyo sıcaklığı arttıkça kalınlık ve kristalleşmenin arttığı belirlenmiştir (Rondiya ve diğerleri, 2017). Şekil 3.8’de çeşitli sıcaklıklarda elde edilen ZnO ince filmler için XRD kırınım verileri görülmektedir.

Hesaplanan TC, Çizelge 3.5’de verilmiştir ve bu çizelgeden filmlerin tercihli yöneliminin ağırlıklı olarak (002) düzleminde olduğu görülmektedir.

**Çizelge 3.5.** Hesaplanan Doku Katsayıları ve ZnO filmlerinin yönelimleri.

<b>hkl</b>	<b>T80</b>	<b>T85</b>	<b>T90</b>	<b>T95</b>
<b>(010)</b>	1.09	0.60	0.77	0.94
<b>(002)</b>	1.14	1.80	1.44	1.28
<b>(011)</b>	0.77	0.59	0.80	0.78



Şekil 3.8. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen ZnO ince filmler için XRD kırınım verileri.

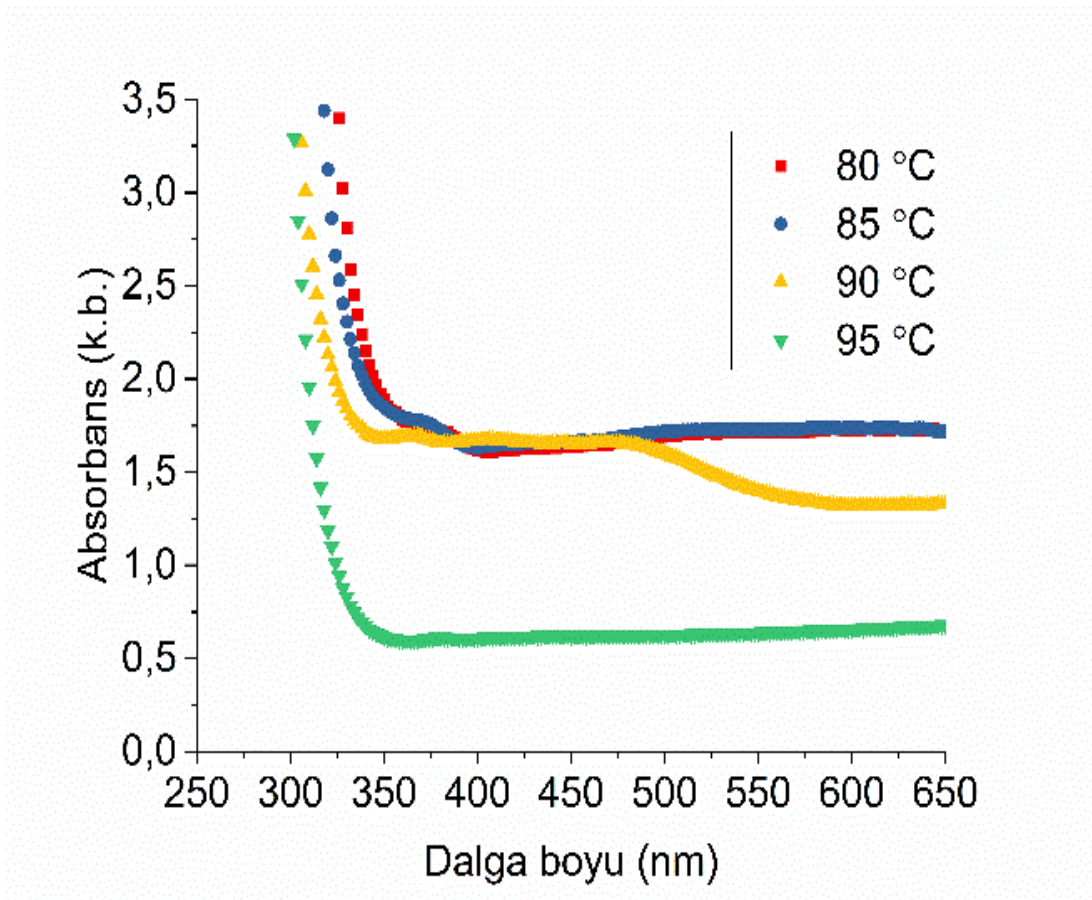
Numunelerin kristalit boyutları Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Deneylede, sıcaklık artırıldığında, Çizelge 3.6'da görüldüğü gibi ortalama kristalit boyutu sıcaklığa bağlı olarak 40 nm'den 28 nm'ye düşmüştür. Bu konu ile ilgili daha önce yapılmış olan bir çalışmada (Thanikaikarasan, Mahalingam, Dhanasekaran, Kathalingam ve Rhee, 2012), kristalit büyüklüğünün banyo sıcaklığına bağlı olarak arttığı, ancak belirli bir sıcaklıktan sonra, banyo sıcaklığı artırılmasına rağmen kristalit büyüklüğünün azaldığı bulunmuştur.

**Çizelge 3.6.** ZnO filmlerinin kristalit boyutları.

<b>Deneyler</b>	<b>cs (nm) (010)</b>	<b>cs (nm) (002)</b>	<b>cs (nm) (011)</b>	<b>cs Ort.</b>
<b>T80</b>	46	37	37	40
<b>T85</b>	30	37	37	35
<b>T90</b>	36	30	30	32
<b>T95</b>	24	30	30	28

### 3.2.3. ZnO filmlerin optik özellikleri

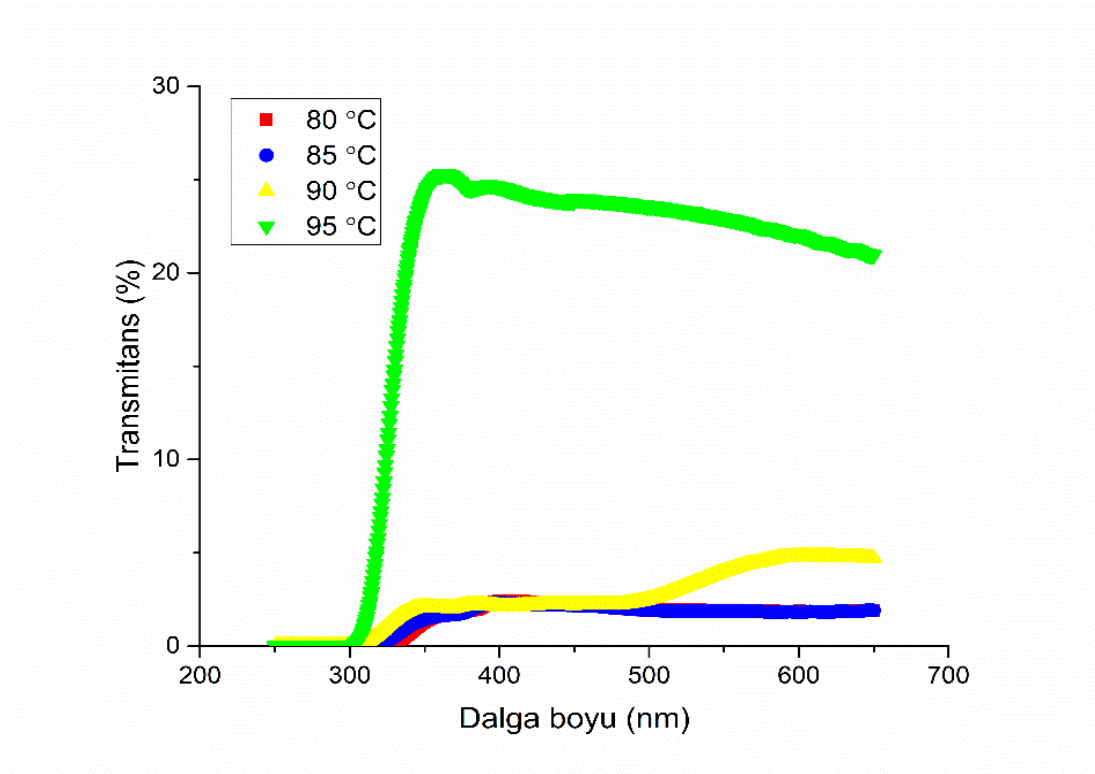
Dalga boyu değerlerine karşı absorbands değerleri bir UV-vis spektrofotometre kullanılarak kaydedilmiştir. Numunelerin bu grafikleri Şekil 3.9'da verilmektedir. Şekil 3.9 incelendiğinde, 95 °C'de elde edilen filmin absorbandsının, diğer filmlerden neredeyse üç kat daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçların iki nedeni olduğu düşünülmektedir. Bunlardan birincisi film kalınlığının nispeten düşük olması olabilir, ancak tüm filmlerin neredeyse aynı kalınlığa sahip olduğu belirlenmiştir. İkinci neden, yüzey pürüzlülüğünün diğer filmlerden nispeten düşük olması olabilir. Düşük absorbandsın filmi bir güneş pili için uygun hale getirmesi nedeniyle bu durum önemlidir. Bu düşük absorbands, sadece 95 °C'de elde edilen filmde gözlemlenmiştir. ZnO numunelerinin bant aralıklarını tahmin etmek için Tauc grafikleri kullanılmıştır.



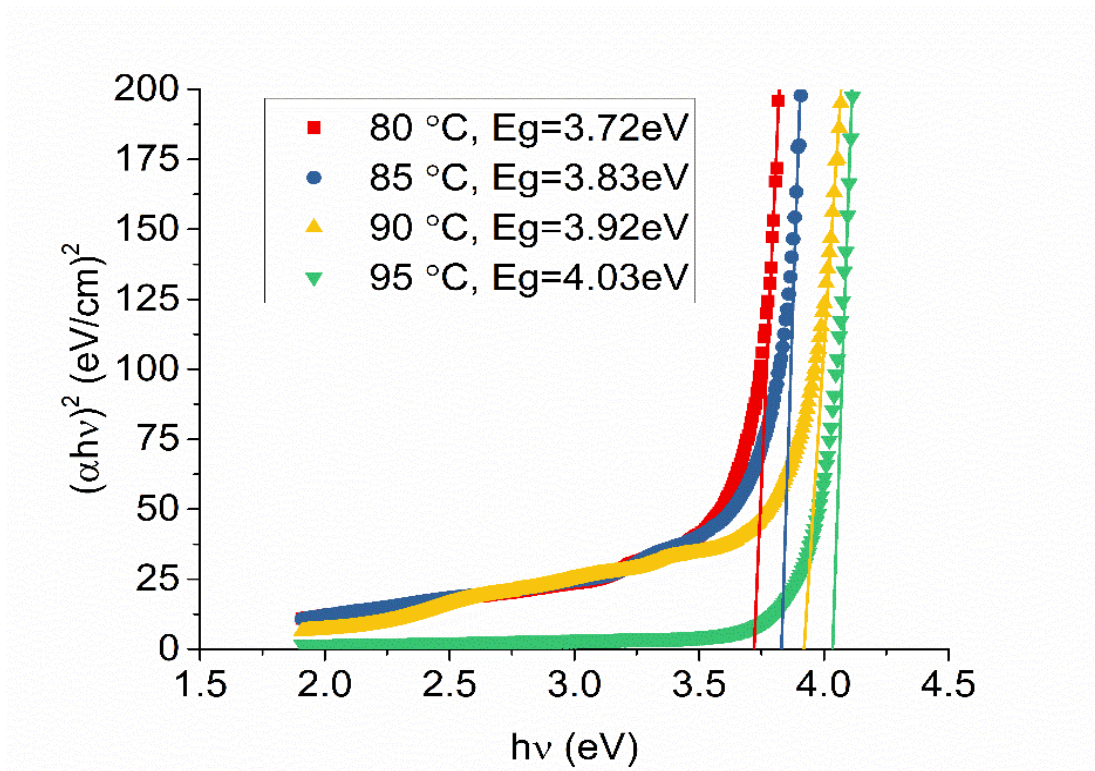
Şekil 3.9. 300 ve 650 nm arasındaki dalga boylarında absorbanans ölçümleri.

Şekil 3.10'da dalga boyuna karşılık geçirgenlik ölçümleri verilmiştir. Bu ölçümlerden 95 °C de elde edilen numunenin geçirgenliğinin diğer numunelerden yaklaşık 10 kat daha yüksek olduğu görülmektedir.

ZnO numunelerinin bant aralıklarının, artan banyo sıcaklığına bağlı olarak 3.72 ile 4.03 eV arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Bu değerler, yığın ZnO değerinden daha yüksektir. Bu çalışmada EDTA ve NH<sub>3</sub> birlikte kullanılmıştır. Dolayısıyla, kristalit boyutları geleneksel üretim yöntemleri ile üretilen filmlerden daha düşüktür.



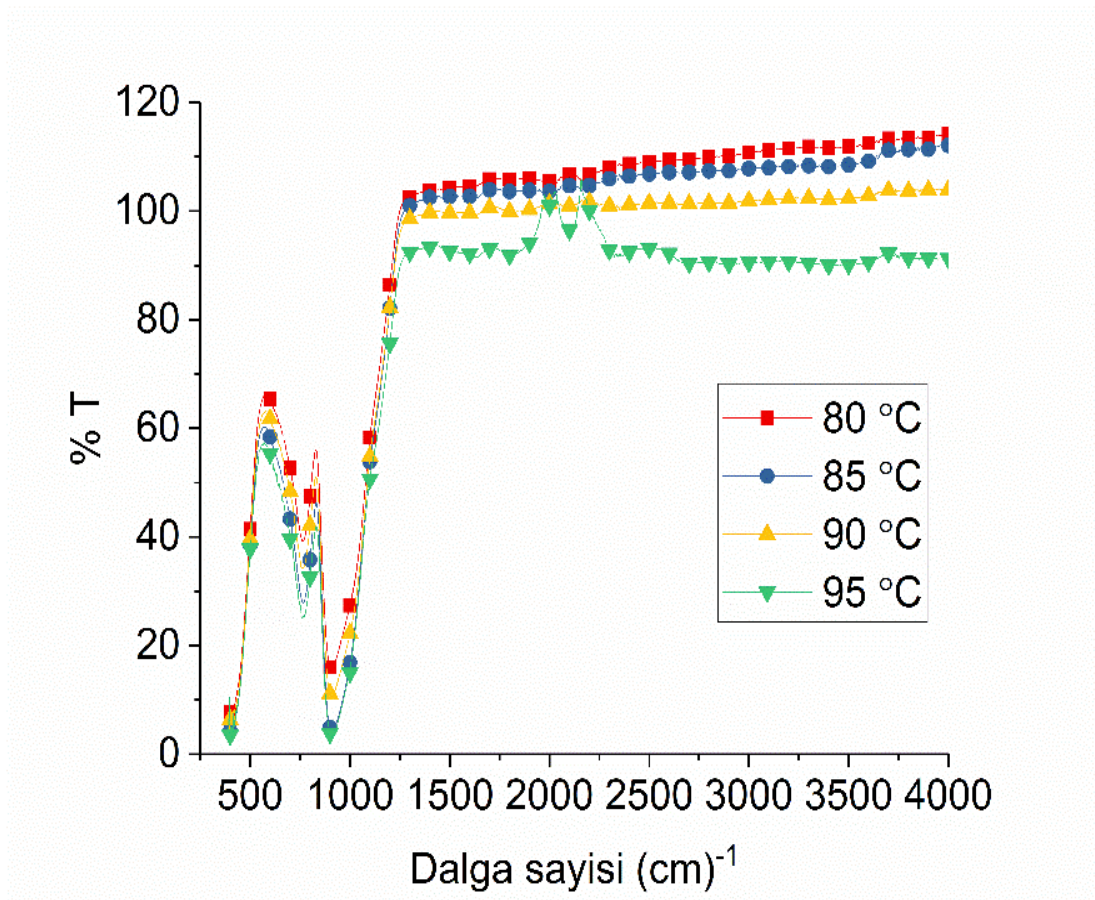
Şekil 3.10. Dalga boyuna karşılık geçirgenlik ölçümleri.



Şekil 3.11. ZnO filmleri için Tauc grafikleri ve enerji bant aralıkları.

### 3.2.4. ZnO filmlerin FTIR analizi

Dalga boyuna karşı FTIR grafikleri Fourier dönüşümü kızılötesi fotometresi kullanılarak kaydedilmiş ve bu çizimler Şekil 3.12’de verilmiştir. Kızılötesi çalışmalar metal nanoparçacıklarının saflığını ve doğasını araştırmak için yapılmıştır. Metal oksitler genellikle  $1000\text{ cm}^{-1}$ ’in altında atomlar arası titreşimlerden kaynaklanan absorpsiyon bantları verir (H. Kumar ve Rani, 2013). Yaklaşık  $901\text{ cm}^{-1}$ ’de ZnO absorpsiyon gerilmesi gözlemlenmiştir. ZnO’nun gerilme bant modu  $770\text{ cm}^{-1}$ ’dir (Thanikaikarasan ve diğerleri, 2012).

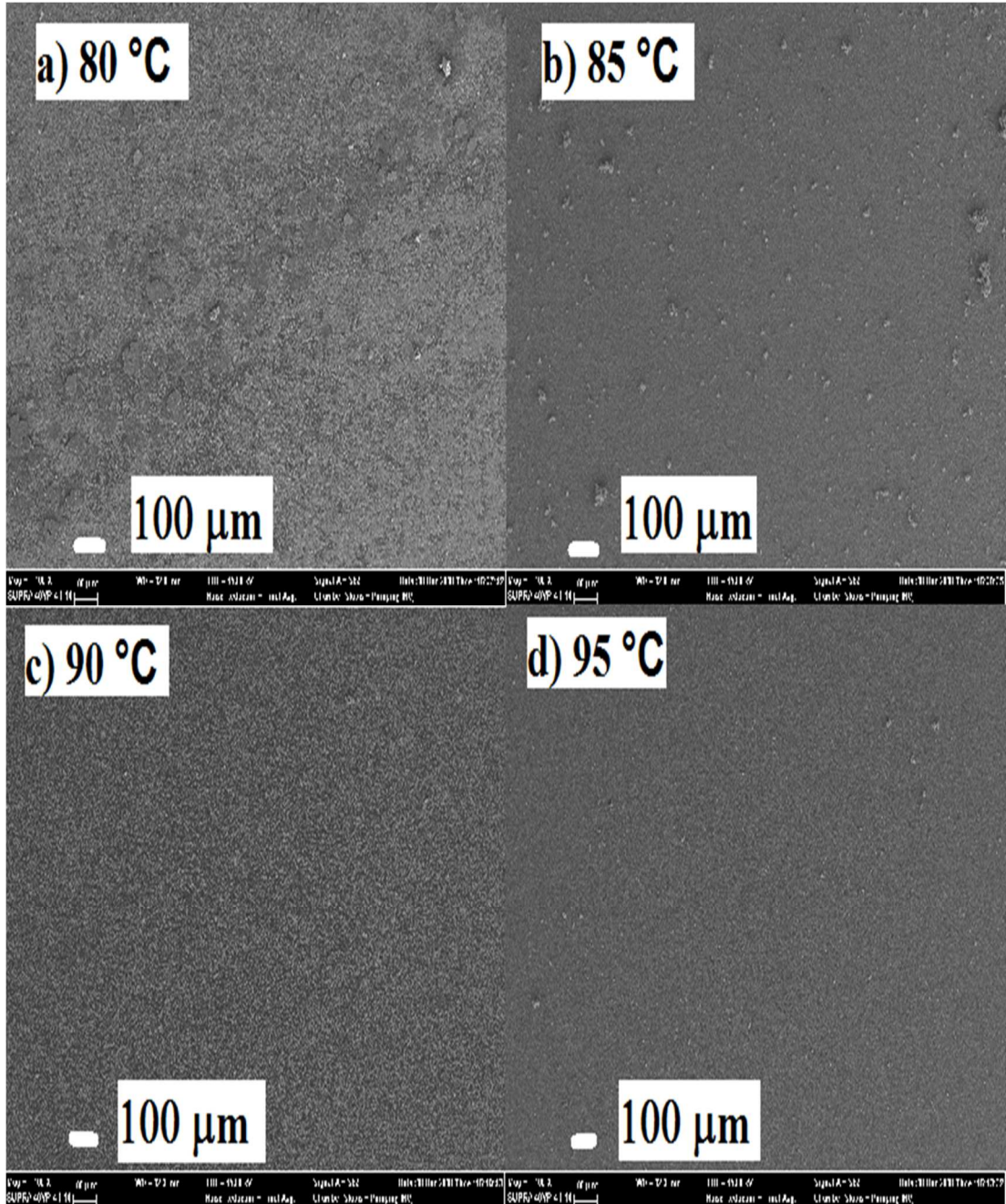


Şekil 3.12. ZnO filmleri için dalga sayısına karşı FTIR spektrumları.

### 3.2.5. ZnO filmlerinin SEM analizi

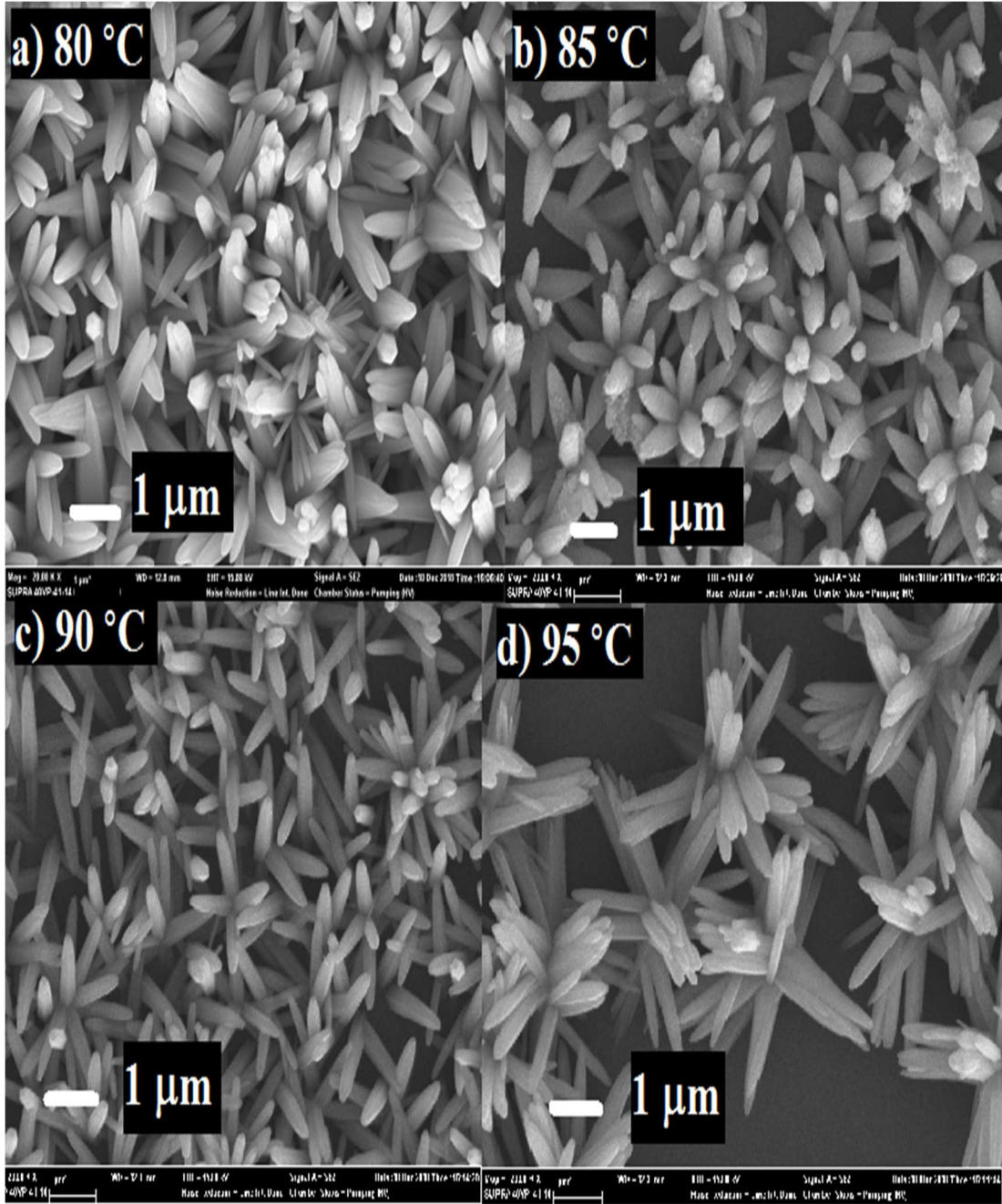
Şekil 3.13’de 100 kat büyütülmüş, Şekil 3.14’de ise 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.13’de verilen görüntüler incelendiğinde,  $80\text{ °C}$  ve  $85\text{ °C}$ ’de elde edilen filmlerin yüzeyinde topaklar olduğu görülmektedir. Literatür

incelendiğinde bu sıcaklıkların kullanıldığı çalışmalar olduğu görülmektedir. Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak, 90 ve 95 °C’de elde edilen filmler için yüzeyler çok kompakt ve homojen görünmektedir. Ayrıca, bu filmlerin yüzeyinde topaklar oluşmamıştır.



**Şekil 3.13.** a) 80 °C, b) 85 °C c) 90 °C ve d) 95 °C’de elde edilen ZnO filmlerinin 100 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

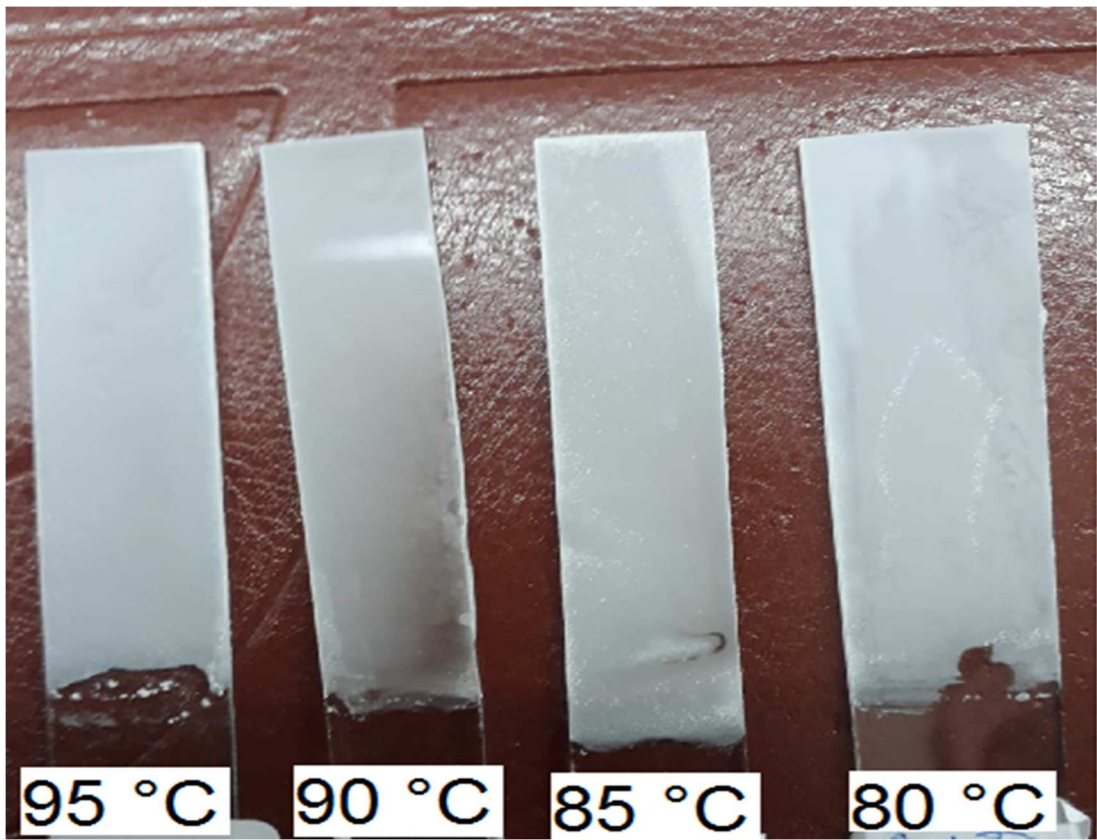
Şekil 3.14'de görüldüğü gibi 80, 85 ve 90 °C'de elde edilen filmlerin yüzeyi incelendiğinde, tüm yüzeylerin yoğun bir şekilde nano çiçekler ile kaplandığı görülmektedir. Ayrıca, Şekil 3.14'de 95 °C'de elde edilen filmin yüzeyinde nano çiçek sayısının azaldığı da görülmektedir. Bu durum, bu örnek için absorbansın nispeten daha düşük olmasının nedenini açıklamaktadır.



Şekil 3.14. a) 80 °C b) 85 °C c) 90 °C ve d) 95 °C'de elde edilen ZnO film nano çiçeklerinin 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

### 3.2.6. ZnO filmlerin görsel analizi

Yapılan çalışmalarda üretilen ZnO numunelerinin fotoğrafları Şekil 3.15’de verilmiştir. Şekil 3.15 incelendiğinde, ZnO nanopartiküllerinin cam altlıkların yüzeyine çok iyi yapıştığı görülmektedir. Bütün filmler kompakt ve homojendir. Özellikle 95 °C’de elde edilen filmin yüzeyinin diğer filmlerin yüzeyinden daha homojen olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu çalışma ZnO filmlerinin tavlama gibi başka işlemler olmadan yüzeye etkili bir şekilde yapışabileceğini göstermiştir.



Şekil 3.15. ZnO filmlerinin fotoğrafları.

### 3.3. Karıştırmanın Kimyasal Olarak Biriktirilmiş ZnO İnce Filmler Üzerindeki Etkisi

#### 3.3.1. Deneysel detaylar

Bu çalışmada, ZnO ince filmlerin üretilmesi için KBB yöntemi kullanılmıştır. Biriktirme işlemine başlamadan önce banyo kabı, % 10’luk HCl asit ile yıkanmış ve cam

altlık, aseton ile yıkanarak deiyonize su ile durulanmıştır. Daha sonra banyo kabına 100 ml deiyonize su konularak ısıtma işlemi başlatılmıştır. Banyo kabında, deiyonize su sıcaklığı 30 °C'ye ulaştığında, 65mM ZnCl<sub>2</sub> ve 6mM EDTA çözündürülmüştür. Çözeltinin pH'ı, NaOH kullanılarak 10.25'e ayarlanmıştır. İlk numune üretilirken, çözelti 85 °C'ye kadar ısıtılmış ve biriktirme işlemi 25 dakika içinde tamamlanmıştır. Ayrıca, bu deneyde, çözelti karıştırılmamıştır. Bu numune Rpm0 olarak adlandırılmıştır. Belirtilen bu koşullar altında, 300-600-900 ve 1200 rpm'de karıştırılmak üzere dört farklı numune daha üretilmiş ve numuneler Rpm300, Rpm600, Rpm900 ve Rpm1200 olarak adlandırılmıştır. Her bir numune basınçlı su kullanılarak durulanmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Numunelerin tüm üretim koşulları Çizelge 3.7'de verilmiştir.

**Çizelge 3.7.** Kimyasal olarak biriktirilmiş ZnO için deney koşulları.

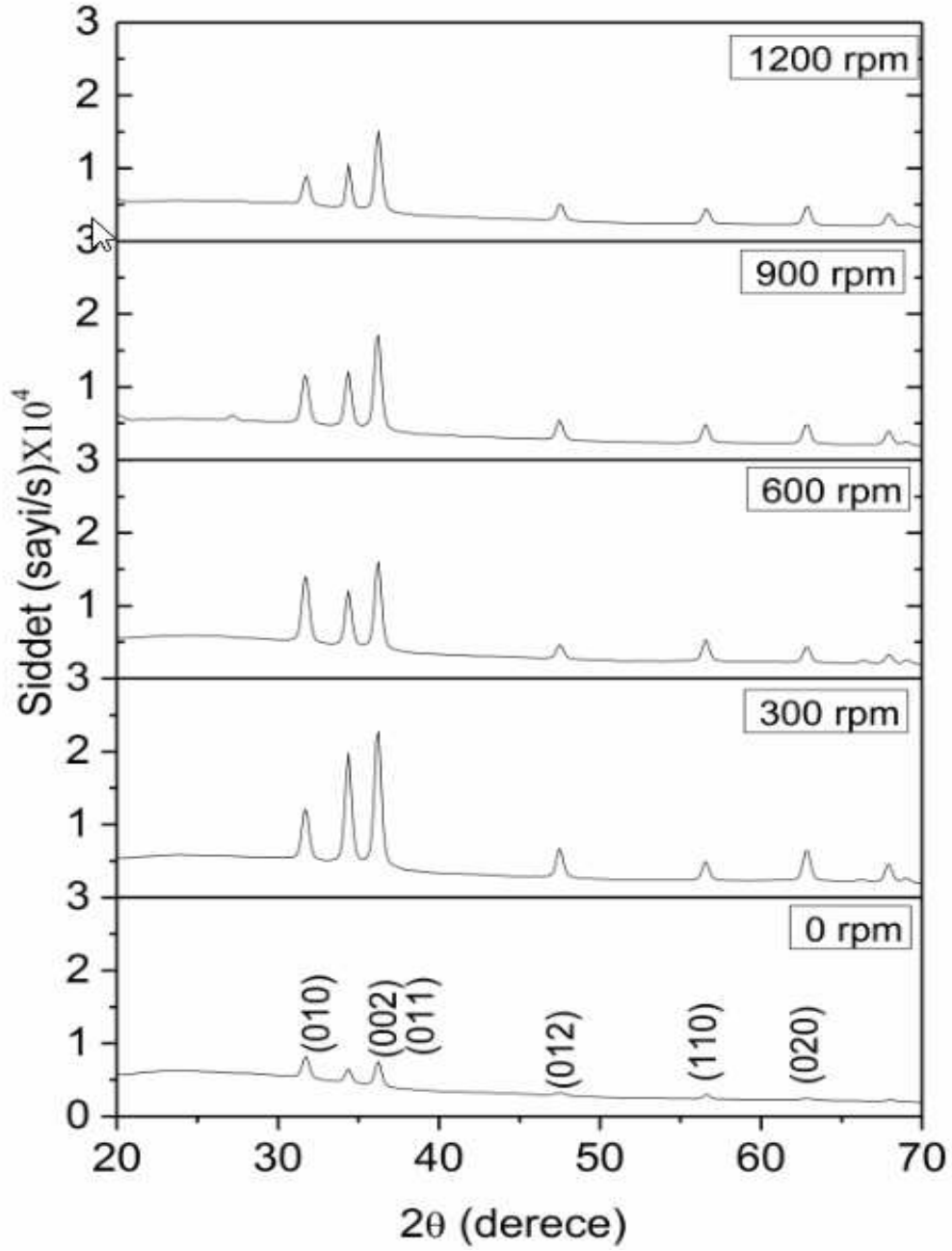
<b>Deneyler</b>	<b>ZnCl<sub>2</sub> (mM)</b>	<b>EDTA (mM)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Ph</b>	<b>Karıştırma hızı(dev/dak)</b>
<b>Rpm0</b>	65	6	85±2	10.25	0
<b>Rpm300</b>	65	6	85±2	10.25	300
<b>Rpm600</b>	65	6	85±2	10.25	600
<b>Rpm900</b>	65	6	85±2	10.25	900
<b>Rpm1200</b>	65	6	85±2	10.25	1200

### 3.3.2. ZnO filmlerin yapısal analizi

Elde edilen numunelerin kalınlıkları gravimetrik yöntemle hesaplanmıştır. Karıştırma işlemi yapılmadan elde edilen filmin kalınlığı ortalama 175 nm ve diğer numuneler yaklaşık 650 nm olarak hesaplanmıştır. Çözeltideki metal iyonları su moleküllerinden daha ağır olduğu için çözelti karıştırılmadığında bu iyonların tabana çöktüğü ve kimyasal reaksiyona girmedikleri düşünülmektedir. Buna karşın, çözelti karıştırıldığında, metal iyonları merkezkaç kuvvetlerine daha fazla maruz kalarak cam alt

tabaka üzerinde daha fazla reaksiyon oluşmasına ve film kalınlıklarının artmasına neden olduğu düşünülmektedir.

ZnO ince filmlerinin yapısal özellikleri XRD sonuçları kullanılarak araştırılmıştır. XRD desenleri Şekil 3.16'da verilmiştir. Şekil 3.16'da görüldüğü üzere, tüm filmler altıgen bir yapıya sahiptir ve 98-005-7478 numaralı ASTM kartı ile uyumludur.



**Şekil 3.16.** Farklı karıştırma hızlarında elde edilen ZnO ince filmler için XRD kırınım verileri.

Filmlerin tercihli yöneliminin belirlenmesi için hesaplanan doku katsayı değerleri Çizelge 3.8’de verilmektedir. Çizelge 3.8’den görülebileceği gibi, tercihli yönelim (010) düzleminden (002) düzlemine kaymıştır.

**Çizelge 3.8.** Hesaplanan doku katsayıları ve ZnO filmlerinin yönelimleri.

<b>Deneyler</b>	<b>RPM0</b>	<b>RPM300</b>	<b>RPM600</b>	<b>RPM900</b>	<b>RPM1200</b>
<b>T.C. (010)</b>	1.298	0.617	1.147	0.888	0.376
<b>T.C. (002)</b>	0.919	1.479	1.048	1.143	1.330
<b>T.C. (011)</b>	0.782	0.902	0.803	0.968	0.991

ZnO filmlerinin (cs) hesaplanan kristalit boyutları Çizelge 3.9’da verilmiştir. Çizelge 3.9’da, karıştırılmadan elde edilen filmin ortalama kristalit boyutunun 16 nm olduğu görülmektedir. Diğer yandan, diğer filmlerin ortalama kristalit boyutları 22 nm dir.

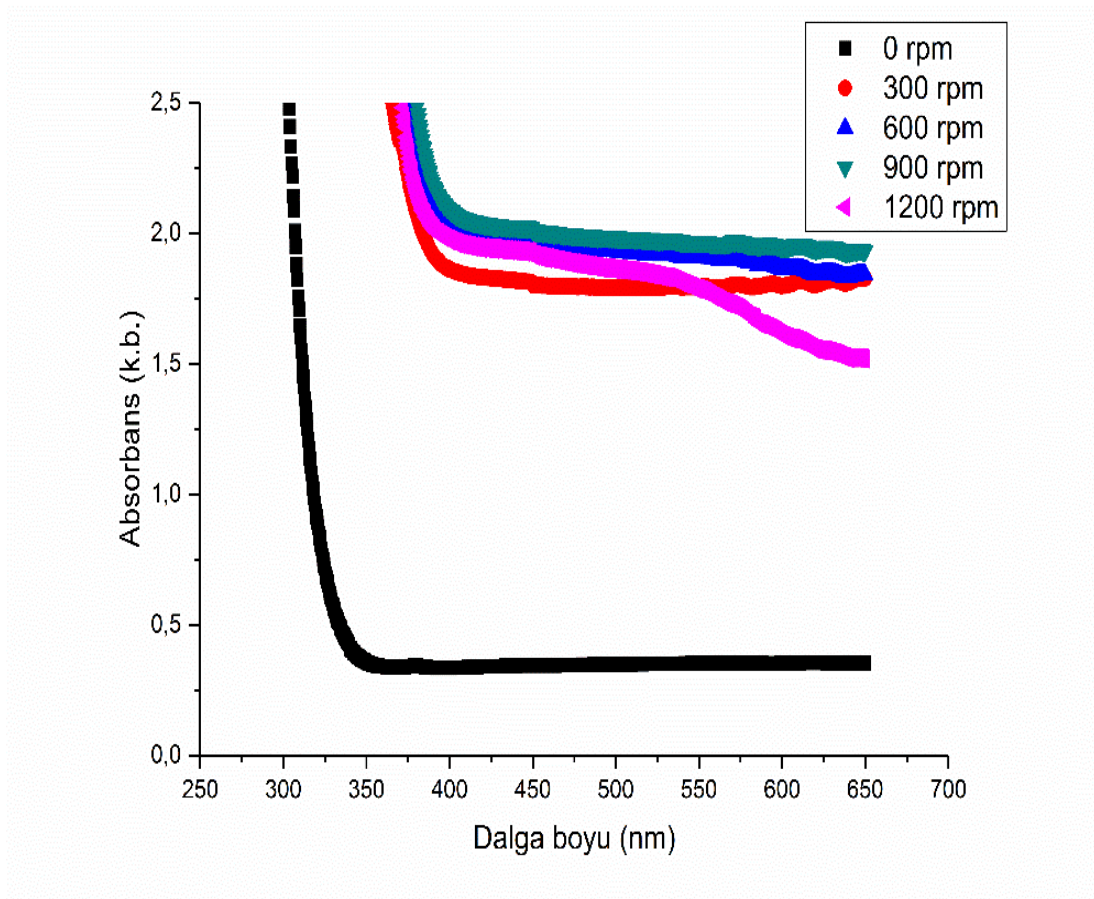
**Çizelge 3.9.** ZnO filmlerinin kristalit boyutları ve kalınlıkları.

<b>Deneyler</b>	<b>cs (nm) (010)</b>	<b>cs (nm) (002)</b>	<b>cs (nm) (011)</b>	<b>cs(nm) Ort.</b>	<b>Kalınlık (nm)</b>
<b>RPM0</b>	15	15	19	16	175
<b>RPM300</b>	19	15	29	21	650
<b>RPM600</b>	19	29	19	22	650
<b>RPM900</b>	19	29	19	22	650
<b>RPM1200</b>	19	29	29	22	650

### 3.3.3. ZnO filmlerin optik özellikleri

Dalga boyuna karşı absorpsiyon ölçümleri bir UV-vis spektrofotometre kullanılarak kaydedilmiş ve absorpsiyon grafikleri Şekil 3.17’de verilmiştir.

Şekil 3.17 incelendiğinde, çözeltiyi (Rpm 0) karıştırmadan elde edilen filmin absorpsiyonunun, diğer filmlerden yaklaşık 5 kat daha düşük olduğu görülmüştür. Rpm 0 ve diğerleri karşılaştırıldığında, keskin artan absorpsiyon değerinin oldukça farklı olduğu görülmektedir. Rpm 0’da elde edilen filmin keskin artan değeri yaklaşık 325 nm iken diğerlerinin 375 nm olduğu belirlenmiştir. Bant aralıklarının absorpsiyon değerlerindeki keskin artıştan güçlü bir şekilde etkilendiği iyi bilinmektedir.

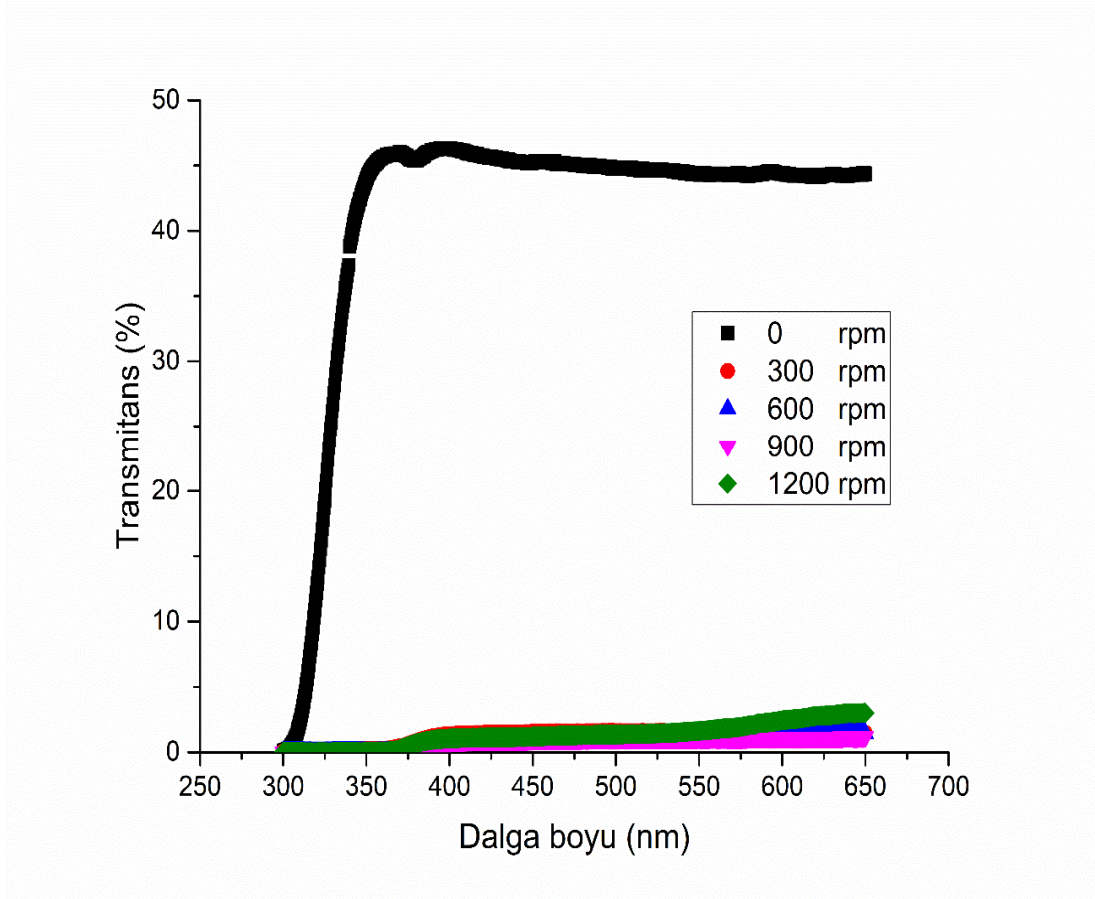


Şekil 3.17. 300 ve 650 nm arasındaki dalga boylarında absorpsiyon ölçümleri.

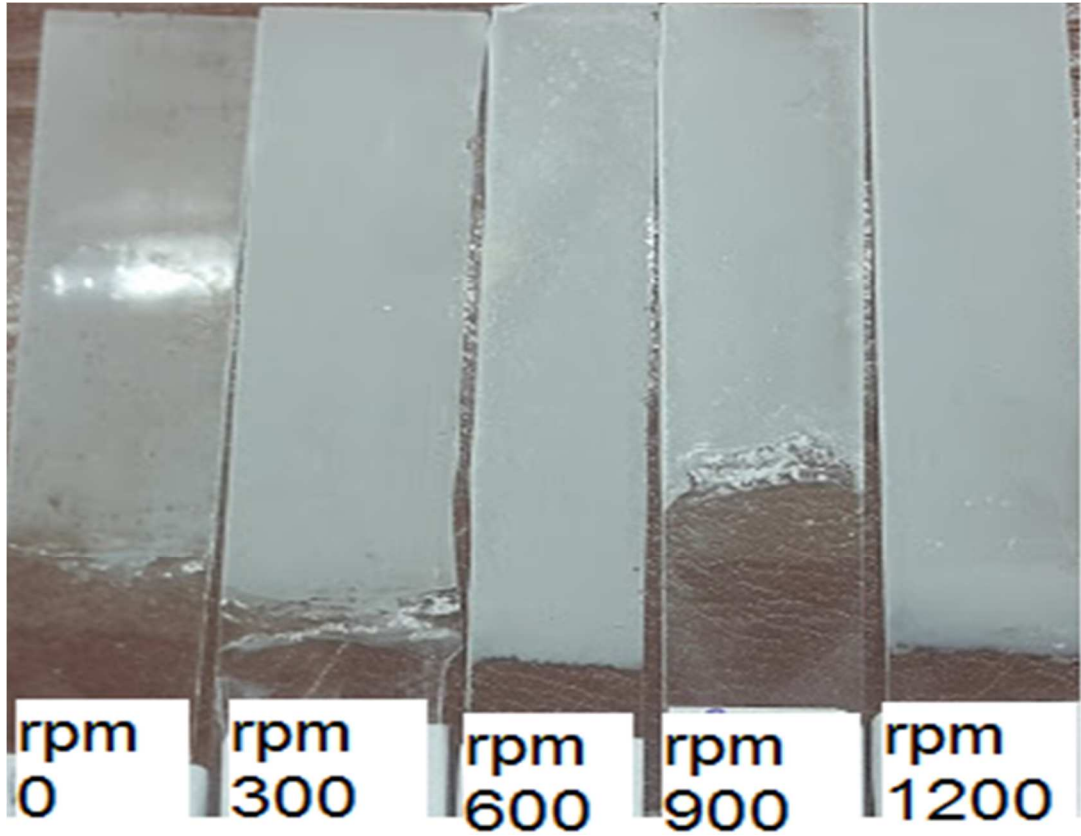
Şekil 3.18’de dalga boyuna karşılık geçirgenlik ölçümleri verilmiştir. Bu ölçümlerden çözelti karıştırılmadan elde edilen numunenin geçirgenliğinin diğer

numunelerden % 45 daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun film kalınlığının düşük olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.

Film kalınlığı arttığında, absorbans değerleri artmış ve şeffaflık (transparency) azalmıştır. Şekil 3.19’da görüldüğü gibi, diğer filmler şeffaf olmasa da karıştırılmadan elde edilen filmin oldukça şeffaf ve nanopartiküllerin cam yüzeye iyi yapışmadığı görülmektedir. Çözeltinin karıştırılmasıyla üretilen diğer numuneler incelendiğinde, filmlerin yüzeyi oldukça iyi kapladığı, homojen ve kompakt bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Özellikle, 1200 rpm’de elde edilen numune yüzeyinin, nano çubuklar tarafından yoğun olarak kaplandığı ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.18. Dalga boyuna karşılık geçirgenlik ölçümleri.



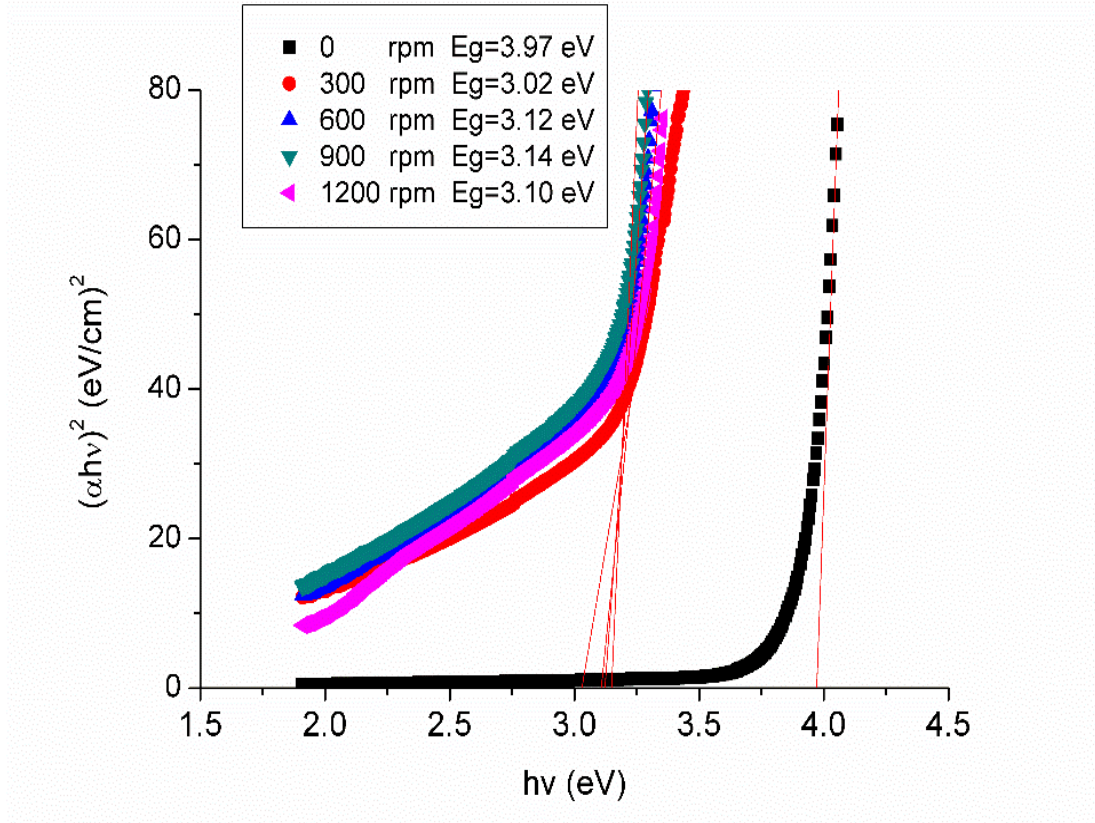
Şekil 3.19. ZnO filmlerinin fotoğrafları.

Şekil 3.20, Rpm 0'da elde edilen filmin enerji bant aralığının 3.97 eV olduğunu, diğer filmler için ortalama bant aralığının 3.10 eV olduğunu göstermektedir. Literatür incelendiğinde, ZnO ince filmlerinin bant aralığının 3.2, 3.3, 3.37, 3.40 eV gibi farklı değerlere sahip olabileceği görülmektedir (Khelladi, Mentar, Bouatra ve Azizi, 2012; Lghamdi ve Lzahrani, 2013; Loan, Thi, Nguyen ve Ke, 2018; Yuan, 2015). Bant aralığının azalması, hem kristalit boyutunun hem de film kalınlığının arttığını göstermektedir.

### 3.3.4. ZnO filmlerinin FTIR analizi

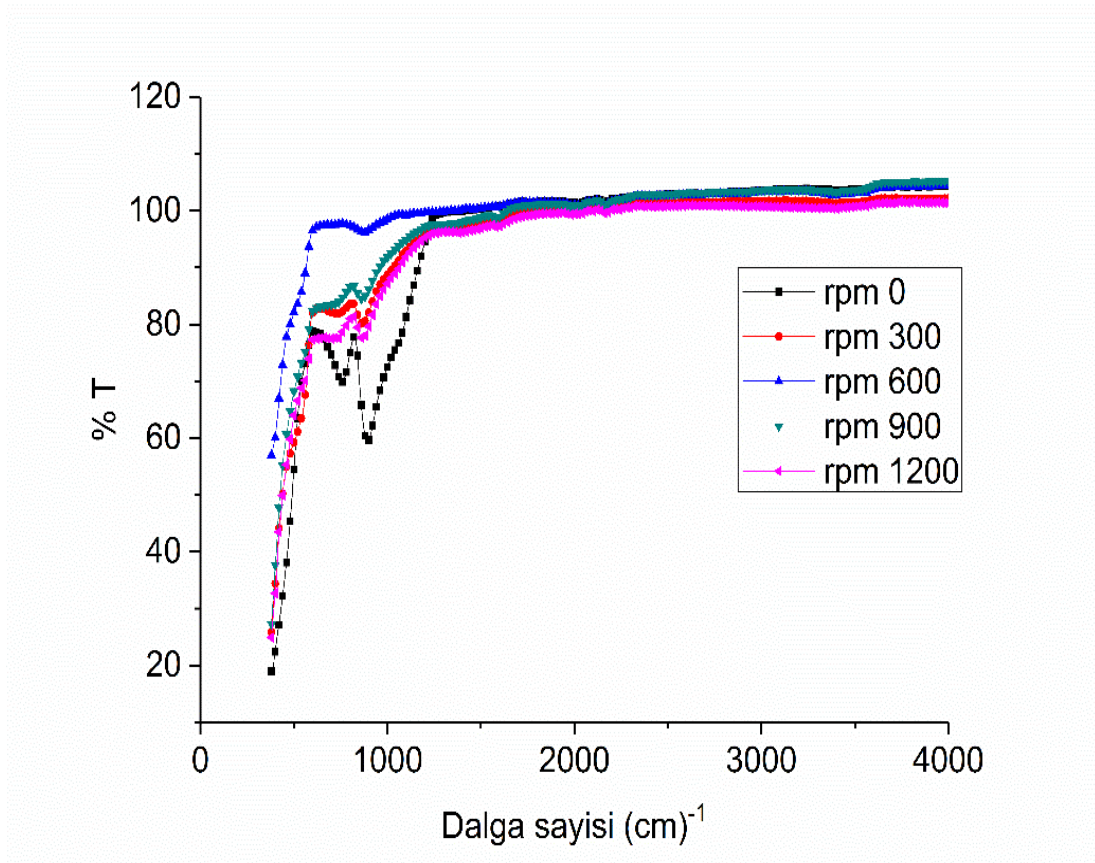
Sentezlenen malzemelerin titreşim özelliklerini araştırmak için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır (Khan ve diğerleri, 2011). Metal nanoparçacıkların yapısını ve saflığını belirlemek için kızıl ötesi ışınlar kullanılmıştır. Metal oksitler genellikle parmak izi bölgesinde, yani atomlar arası titreşimlerden kaynaklanan  $1000\text{ cm}^{-1}$ 'in altında

absorpsiyon bantları verir (H. Kumar ve Rani, 2013). FTIR ölçümleri 4000 ila 300  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.20.** ZnO filmleri için Tauc grafikleri ve enerji bant aralıkları.

Şekil 3.21, ZnO nanoparçacıklarının FTIR spektrumlarını göstermektedir. ZnO absorpsiyonunda gerilme yaklaşık  $900 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $600 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bant ZnO'nun gerilme modudur. Yaklaşık  $593 \text{ cm}^{-1}$  ve yaklaşık  $925 \text{ cm}^{-1}$  Zn-O titreşimlerine karşılık gelen pikler gözlemlenmiştir. Bu, filmlerinin wurtzite yapıda oluştuğunu doğrulamıştır (Hurma, 2019).

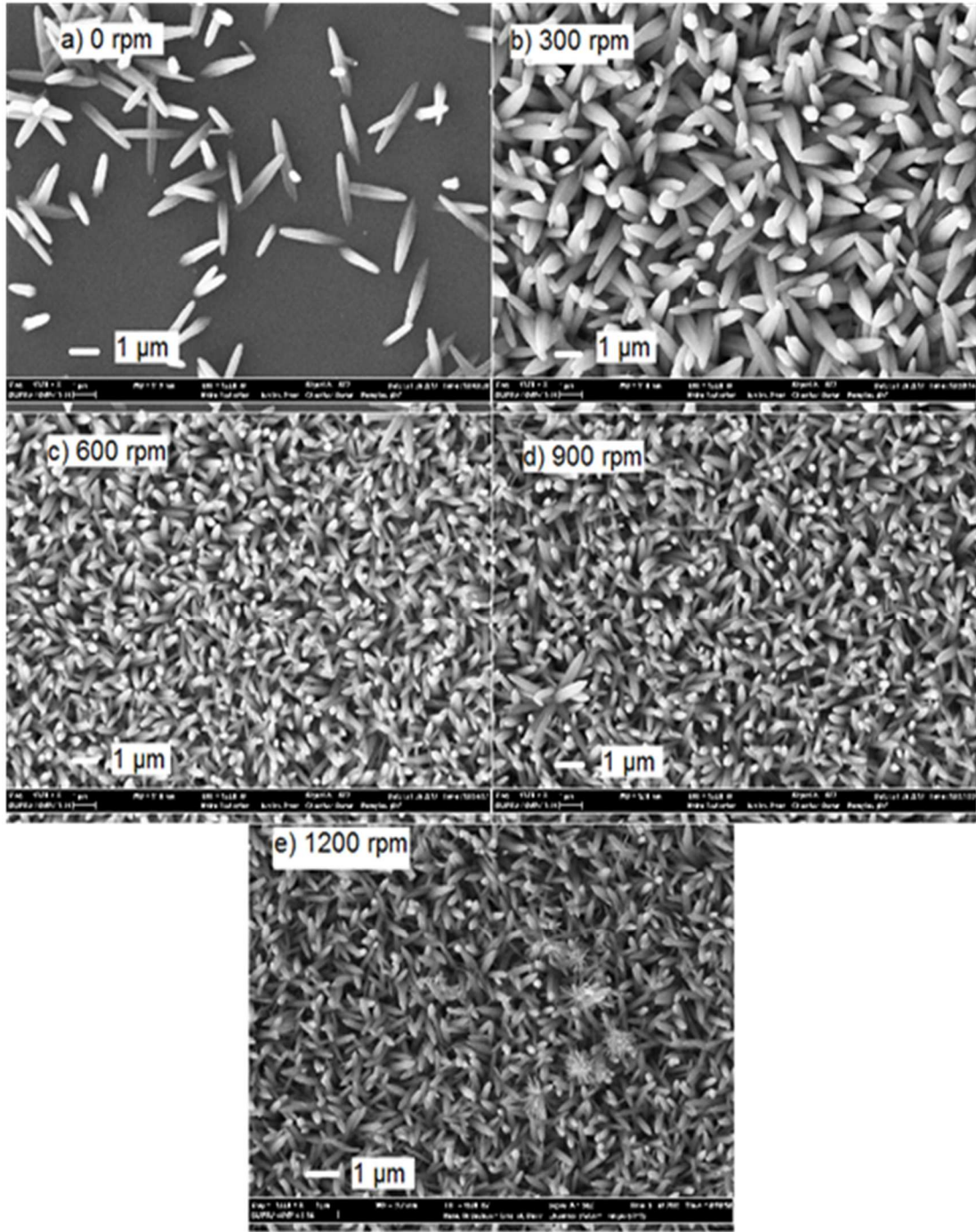


Şekil 3.21. ZnO filmleri için dalga sayısına karşı FTIR spektrumlar.

### 3.3.5. ZnO filmlerinin SEM analizi

KBB yöntemi ile üretilen ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojisi SEM kullanılarak incelenmiştir. Farklı hızlarda karıştırılarak üretilen beş farklı numunenin 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 3.22’de verilmiştir.

Bu görüntülerden karıştırma hızının filmlerin yüzey morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Karıştırma hızı sıfır olduğunda, nano çubuklar çok nadir oluşmuş ve kalınlıkları 175 nm olarak tespit edilmiştir. Şekil 3.22, çözeltilerin karıştırma hızı arttıkça nano çubukların daha sık hale geldiğini ve genişliklerinin ve uzunluklarının azaldığını göstermektedir. Bu nano çubukların ortalama genişliği 1200 rpm’de 250 nm’ye düşmüştür. Nano çubuk boyutları ne kadar küçük olursa, yüzey alanı ve pürüzlülük o kadar yüksek olur ki bu durum elde edilen ince filmleri gaz sensörleri için uygun bir malzeme haline getirebilir.



**Şekil 3.22.** ZnO filmlerinin 10.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri a) 0 Devir, b) 300 Devir, c) 600 Devir, d) 900 Devir ve e) Devir 1200.

Karıştırma oranlarına göre değişen ortalama nano çubuk boyutları Çizelge 3.10'da verilmiştir. SEM görüntüleri karıştırma ile elde edilen filmlerin daha yoğun olduğunu da göstermektedir.

**Çizelge 3.10.** Numunelerin ortalama genişliği ve ortalama uzunluğu.

---

<b>Deneyler</b>	<b>Ortalama genişlik(nm)</b>	<b>Ortalama uzunluk(nm)</b>	<b>Karıştırma hızı(dev/dak)</b>
<b>Rpm0</b>	580	3750	0
<b>Rpm300</b>	660	3150	300
<b>Rpm600</b>	420	2500	600
<b>Rpm900</b>	330	1650	900
<b>Rpm1200</b>	250	1300	1200

---

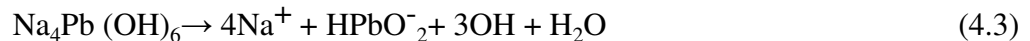
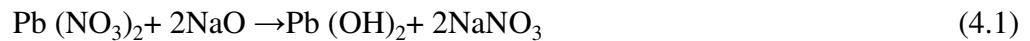
#### 4. KURŞUN SÜLFÜR (PbS) İNCE FİLMLER

Metal sülfür bazlı ikili ince film yarı iletkenleri, çok yönlü optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş enerjisi dönüşümü için verimli bir malzeme olarak büyük ilgi görmektedir (Bai, Kumar, Chaudhary ve Pandya, 2017). Kurşun sülfür (PbS) önemli bir ikili IV-VI yarı iletken malzemedir (D. Kumar, Agarwal, Tripathi, Vyas ve Kulshrestha, 2009). PbS, 300K'de yaklaşık 0.4 eV enerji bant aralığına sahip, direk bant geçişli yarı iletken bir malzemedir (Seghaier, Kamoun, Brini ve Amara, 2006). PbS'nin kimyasal bir bileşimine sahip kurşun sülfür minerali olan bir galena yapısında oluşmaktadır (Altıokka, 2015).

Kurşun sülfür, opto elektronik alanındaki, güneş pili, kızılötesi (IR) algılama, kuantum nokta uygulamaları ve foto termal dönüşüm için seçici kaplama alanındaki uygulamaları nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmektedir (Abdallah ve diğerleri, 2019).

PbS'nin sentezlenmesi için, spreylendirme, darbeli lazer biriktirme, vakum buharlaştırması, kimyasal buhar biriktirme (CVD), KBB, ultrason biriktirme ve elektrodepozisyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Barrios-Salgado ve diğerleri, 2019). Bu yöntemlerden KBB, iyonların cam altlık yüzeyi üzerinde sulu çözeltilerden ardışık adsorpsiyonuna ve reaksiyonuna dayanmaktadır. KBB'nin düşük maliyet, geniş yüzey alanlarına uygulanabilirliği, basitlik ve düşük banyo sıcaklığı gibi birçok avantajı vardır (Sonavane, Jare, Kathare, Bulakhe ve Shim, 2018).

KBB işlemi ile kurşun sülfür filmlerin üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir (Saravana Kumaran, T. Parveen Banu, 2013).





Yapılan bu tez çalışmasının ikinci grubunda KBB yöntemi ile kurşun sülfür (PbS) ince filmleri üretilmiştir. Kurşun nitrat  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ , sodyum hidroksit (NaOH) ve Tiyöüre  $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$  birlikte kullanılarak deneyler yapılmış ve tiyöürenin belirli zaman aralıkları ile ilave edilmesinin üretilen filmler üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

#### **4.1. Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemi Kullanarak Düşük Sıcaklıkta İğne deliksiz PbS İnce Film Üretimi**

Bu çalışmada, PbS ince filmleri, KBB yöntemi kullanılarak 15 °C gibi düşük bir sıcaklıkta üretilmiştir. 0.0085 M Pb  $(\text{NO}_3)_2$  ve 0.1460 M NaOH, 100 ml deiyonize su içerisinde çözündürülmüştür. Çözeltiye ilave edilecek 0.510 M tiyöüre, 10 eşit parçaya bölünmüş ve sıfır, iki, dört, altı ve sekiz dakikalık aralıklarla ilave edilmiştir. Elde edilen numunelerin yapısal analizi, dört ve altı dakikalık aralıklarla tiyöüre ilave edilerek elde edilen filmlerin pik şiddetinde önemli bir artış gösteren XRD desenlerinden yapılmıştır. Filmlerin yüzey morfolojileri bir taramalı elektron mikroskobu kullanılarak analiz edilmiştir. Üretilen numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, tiyöüre çözeltiye dört dakikalık aralıklarla eklendiğinde elde edilen filmlerin yüzeylerinde herhangi bir çatlak ve delik oluşmadığı görülmüştür.

#### **4.2. Deneysel Detaylar**

KBB yöntemi ile PbS ince filmleri üretmek için, 0.0085 M Pb  $(\text{NO}_3)_2$  ve 0.1460 M NaOH 100 ml deiyonize su içinde çözülmüştür. Bundan sonra, 0.510 M tiyöüre 10 eşit parçaya bölünmüş ve çözeltiye sıfır, iki, dört, altı ve sekiz dakikalık aralıklarla ilave edilmiştir. Biriktirme işlemine başlamadan önce, banyo kabı ve cam altlık aseton ve % 5'lik hidroklorik asit çözeltisi ile yıkanarak cam altlık ve banyo kabı deiyonize su ile durulanmıştır. Banyo kabına tüm kimyasallar ilave edildikten sonra, her deney 45 dakika içinde tamamlanmıştır.

Tiyöüre ekleme gecikme süresine göre numuneler DT0, DT2, DT4, DT6 ve DT8 olarak isimlendirildi. İlk numune (DT0) üretilirken, 0.510M tiyöüre doğrudan nihai çözeltiye ilave edildi ve manyetik bir karıştırıcı ile 600 rpm'de 45 dakika karıştırıldı. DT2, DT4, DT6 ve DT8 üretilirken, tiyöüre 10 eşit parçaya bölündü ve nihai çözeltiye sırasıyla

iki, dört, altı ve sekiz dakikalık aralıklarla ilave edildi. Bütün deneylerde çözeltiler 600 rpm'de karıştırılmıştır. Deney koşulları Çizelge 4.1'de verilmektedir. Biriktirme işlemi tamamlandıktan sonra, filmler bir yıkama şişesi kullanılarak basınçlı su ile yıkanmış ve oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır.

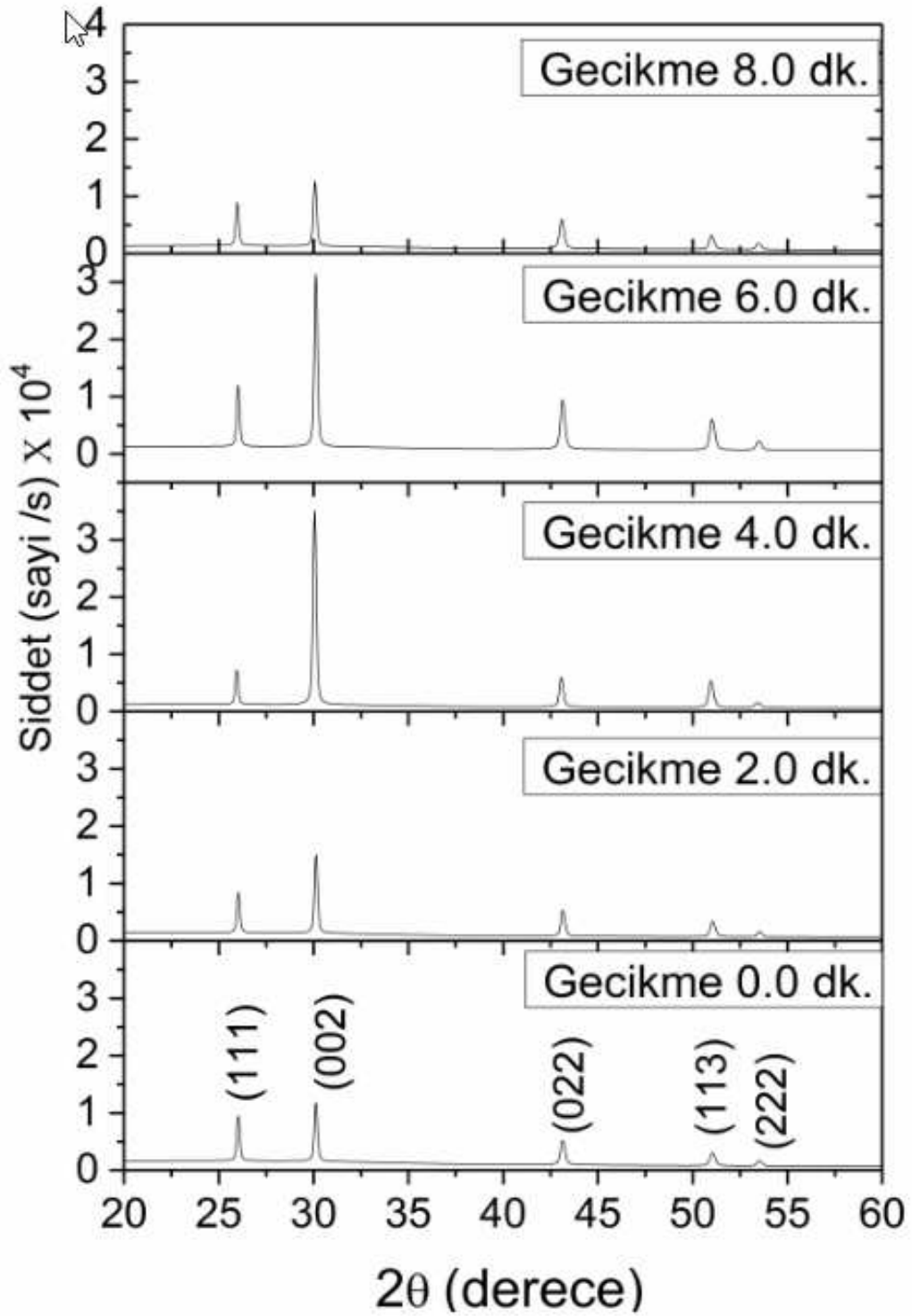
**Çizelge 4.1.** Kimyasal olarak biriktirilmiş PbS için deney koşulları.

Deneyler	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (M)	NaOH (M)	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (M)	Gecikme süresi (dk.)	Karıştırma hızı (rpm)
<b>DT0</b>	0.0085	0.146	0.051	0	600
<b>DT2</b>	0.0085	0.146	0.051	2	600
<b>DT4</b>	0.0085	0.146	0.051	4	600
<b>DT6</b>	0.0085	0.146	0.051	6	600
<b>DT8</b>	0.0085	0.146	0.051	8	600

### 4.3. PbS Filmlerin Yapısal Analizi

Gravimetrik yöntem kullanılarak yapılan hesaplama filmlerin ortalama kalınlıklarının 650 nm olduğunu göstermiştir. Tüm film kalınlıklarının yaklaşık olarak eşit olması, çözeltilere farklı zaman aralıklarında tiyoüre eklenmesine rağmen reaksiyonların tamamlandığının göstergesidir.

Şekil 4.1 tüm filmlerin kübik bir kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Tiyoüre ekleme gecikme süresi dört ve altı dakika olduğunda üretilen filmlerin pik şiddetlerinin diğer filmlerin pik şiddetlerinden daha yüksek olduğu da görülmektedir. Film kalınlıkları aynı olmasına rağmen, yüksek pik şiddeti kristalleşmenin bu filmler için iyi olduğunu göstermiştir. Önceki çalışmalar, reaksiyon hızı ile kristalizasyon kalitesi arasında güçlü bir ilişki olduğunu göstermiştir (Altıokka, 2015).



Şekil 4.1. PbS ince filmler için XRD desenleri.

Filmlerin tercihli yönelimini hesaplamak için kullanılan doku katsayıları Çizelge 4.2'de verilmektedir. Çizelge 4.2'ye göre, tercihli yönelim (111) düzleminde (002)

düzlemine değişmiştir. Özellikle DT4'te elde edilen filmin doku katsayısının (TC) 2.156 olduğu görülmektedir. Bu çalışma, tercihli yönelimin, çözeltiye tiyoüre ilave edilmesinin gecikme süresine bağlı olduğunu göstermiştir.

XRD sonuçları kullanılarak hesaplanan kafes sabitleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Bu sonuçlardan filmlerin kafes sabitinin yığın numuneninkiyle hemen hemen aynı olduğu görülebilir. Nelson Riley grafikleri Şekil 4.2'de ve düzeltilmiş kafes sabitleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

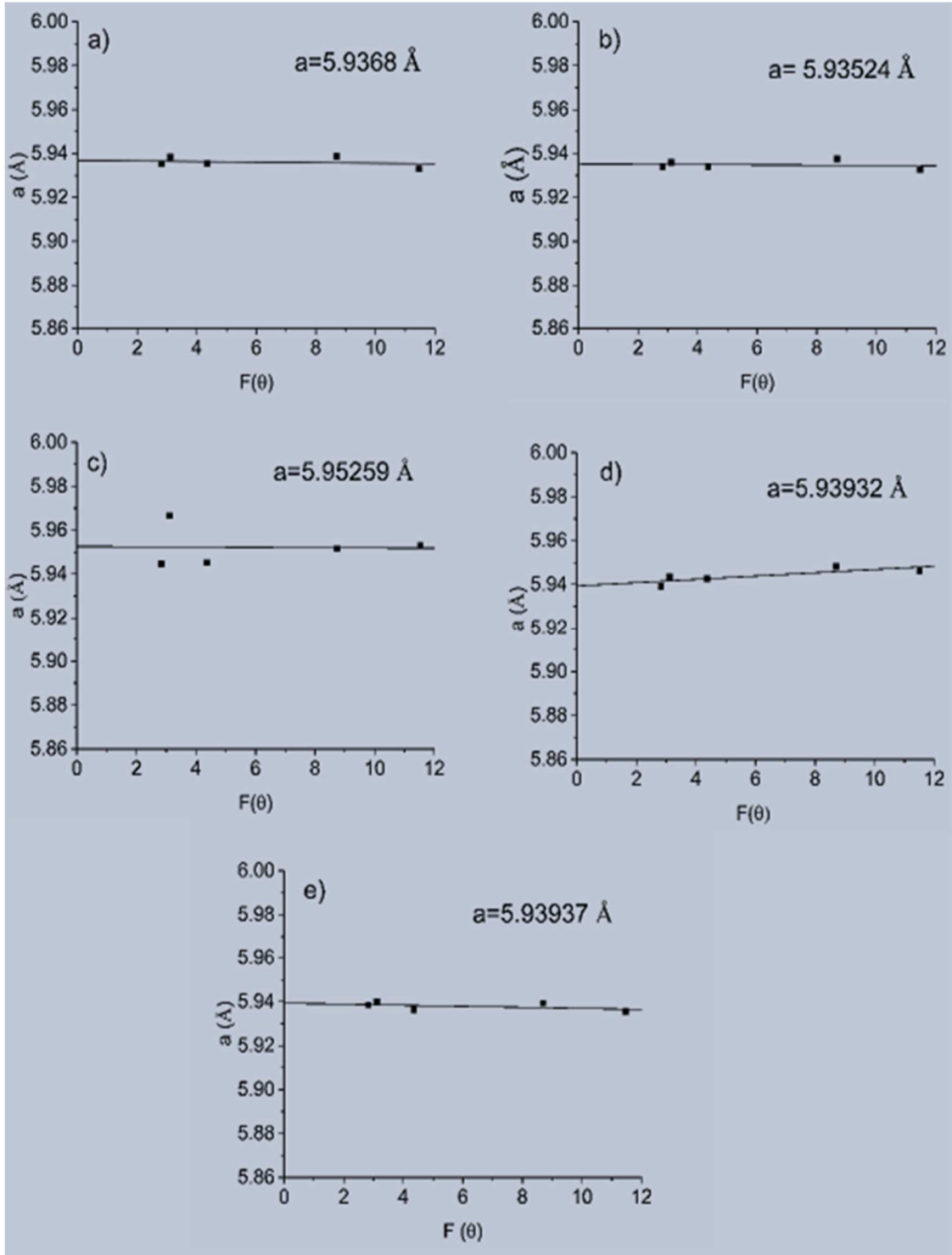
**Çizelge 4.2.** PbS ince filmlerinin doku katsayısı.

<b>Deneyle</b>	<b>DT0</b>	<b>DT2</b>	<b>DT4</b>	<b>DT6</b>	<b>DT8</b>
<b>T.C.(111)</b>	1.003	0.788	0.375	0.629	0.904
<b>T.C.(002)</b>	1.126	1.481	2.156	1.703	1.279
<b>T.C.(022)</b>	0.732	0.729	0.468	0.666	0.816

**Çizelge 4.3.** PbS ince filmlerinin yapısal parametreleri.

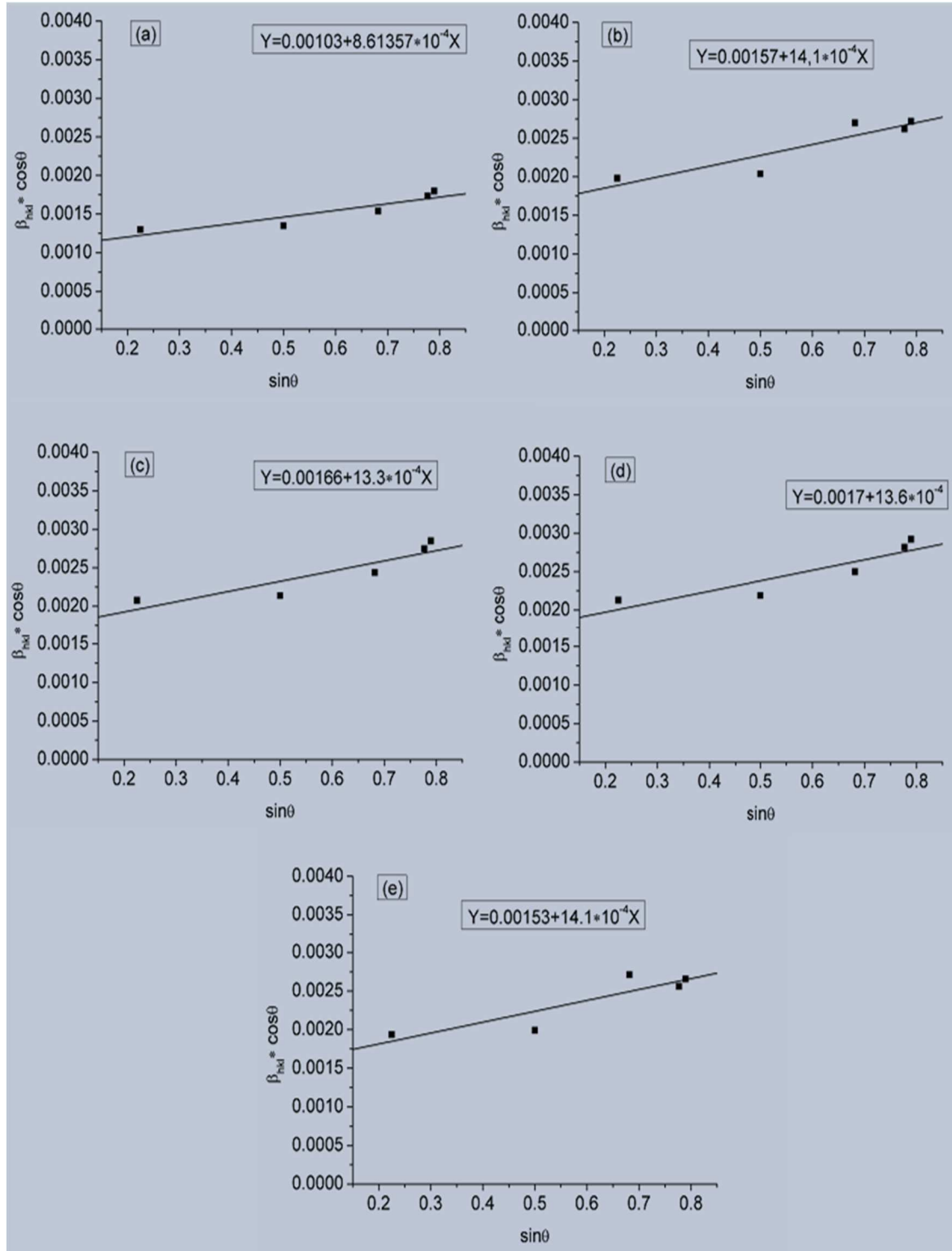
<b>Deneyle</b>	<b>Kristalit Boyutu (nm) W-H Grafiklerinden</b>	<b>Kafes Sabiti katı madde için</b>	<b>Kafes Sabiti (düzeltilmiş) Nelson Riley'den</b>	<b>Dislokasyon Yoğunluğu (çizgi/m<sup>2</sup>)*10<sup>14</sup> Kristalit boyutundan</b>
<b>DT0</b>	140	5.936	5.937	0.510
<b>DT2</b>	92	5.936	5.935	1.181
<b>DT4</b>	87	5.936	5.953	1.321
<b>DT6</b>	85	5.936	5.939	1.384
<b>DT8</b>	95	5.936	5.939	1.108

Nelson Riley grafiklerine göre, DT4, DT6 ve DT8’de elde edilen filmlerin kafes sabiti, yığın numunenin kafes sabitinden daha yüksekti. Bu düzeltilmiş kafes değerleri, filmlerin gerilim altında olduğunu göstermiştir.



**Şekil 4.2.** a) DT0, b) DT2, c) DT4, d) DT6, e) DT8 için Nelson Riley grafikleri.

Williamson Hall grafikleri için, x eksenı boyunca  $\sin\theta$  ve y eksenı boyunca  $\beta\cos\theta$  Şekil 4.3’de verilmiştir. Verilerin y eksenini kestiği nokta kristalit boyutunu, eğim ise strain’i ( $\epsilon$ ) verir (Mote ve diğerleri, 2012).



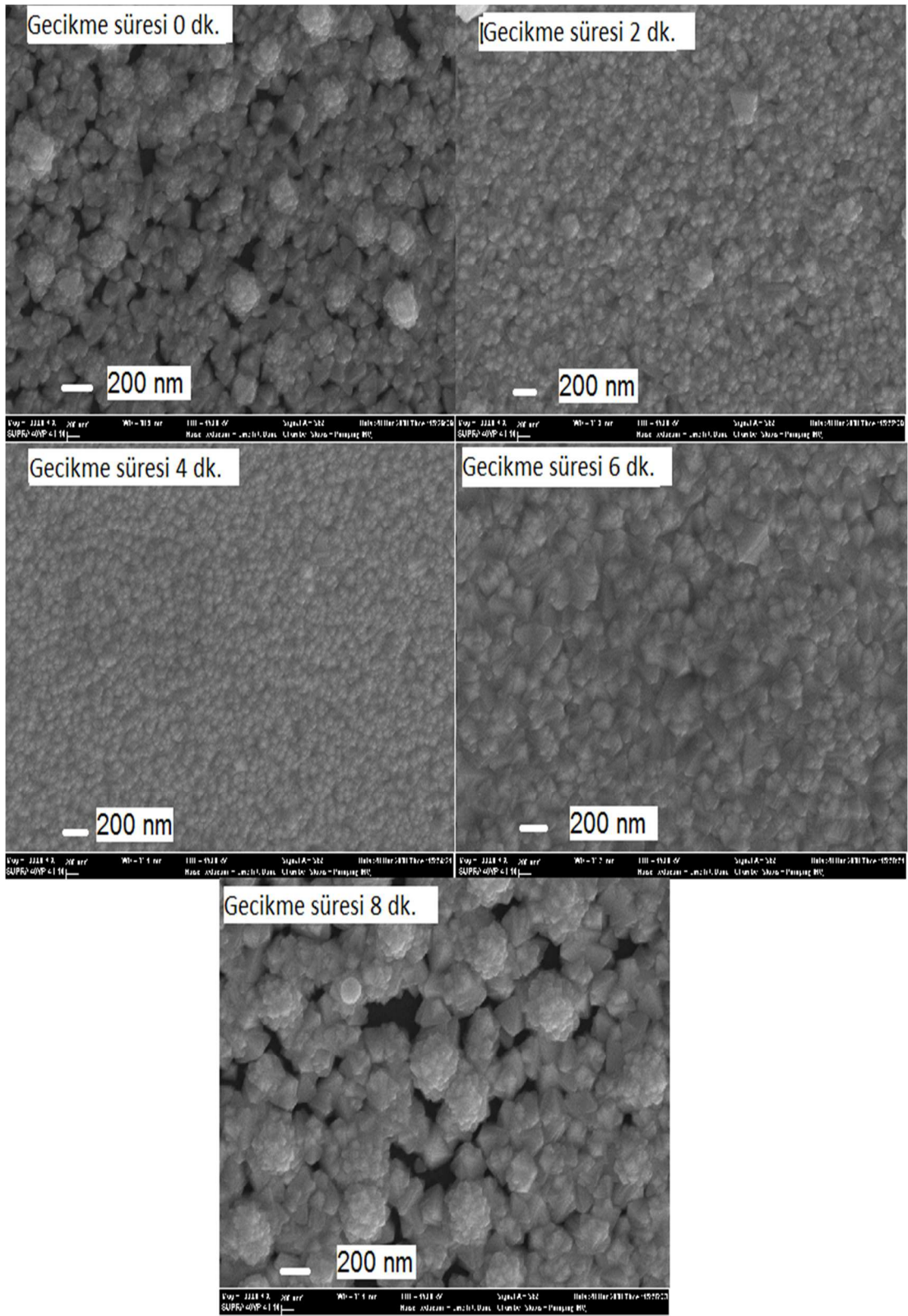
Şekil 4.3.a) DT0, b) DT2, c) DT4, d) DT6, e) DT8 için Williamson grafikleri.

W-H grafiklerinden tahmin edilen kristalit boyutları Çizelge 4.3’de verilmiştir. Dislokasyon yoğunluk değerleri W-H grafiklerine göre hesaplanmıştır. Dislokasyon yoğunluğunu hesaplamak için Denklem 2.4’de gösterildiği gibi kristalit boyutu kullanıldı. Gecikme süresi 0 olduğunda, filmin dislokasyon yoğunluğu diğer numunelerin neredeyse yarısı kadardı. Bu sonuç, kristalit boyutunun tiyoüre ilavesinin zamanına bağlı olarak azaldığını göstermiştir.

#### **4.4. PbS Filmlerinin SEM Analizi**

Yüzey morfolojisini analiz etmek için SEM görüntüleri kullanılmış ve bu görüntüler Şekil 4.4’de verilmiştir.

SEM görüntüleri taneleri görmek için 30000 kez büyütülmüştür. Tiyoüre nihai çözeltiye doğrudan eklendiğinde, numunenin yüzeyinde birçok boşluk olduğu fark edilmiştir. Bu sonuç, düşük sıcaklıklarda üretilen filmlerin yüzeyinin tamamen kaplanmadığını göstermiştir. Gecikme süresi iki dakikaya çıkarıldığında, film yüzeyindeki boşlukların nispeten azaldığı görülmüştür. Tiyoüre dört dakikalık aralıklarla eklendiğinde, film yüzeyinin tamamen PbS ile kaplandığı ve yüzeyin çok kompakt olduğu görülmüştür. Ayrıca, bu filmin yüzeyinde iğne deliği, boşluk veya çatlak olmadığı açıktır. Gecikme süresi altı dakikaya çıkarıldığında, boşluklar film yüzeyi üzerinde yeniden belirdi. Son olarak, gecikme süresi sekiz dakikaya çıkarıldığında, filmin yüzeyindeki boşluklar, ilk filmdeki kadar fazla bulunmuştur. Literatürdeki çalışmalarda (Altiokka, Baykul ve Altiokka, 2013; Altiokka, 2015), filmin iyi kristalleşmesinin, kompakt bir yapıda olmasının reaksiyon hızıyla doğrudan ilgili olduğunu öne sürülmüştür. Bu çalışma, düşük sıcaklıklarda kompakt ve iyi kristalize numunelerin üretilmesinin mümkün olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 4.4. PbS ince filmlerinin 30000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

## 5. KADMIYUM SÜLFÜR (CdS) İNCE FİLMLER

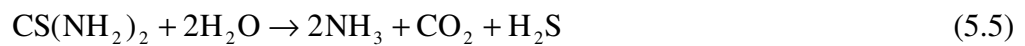
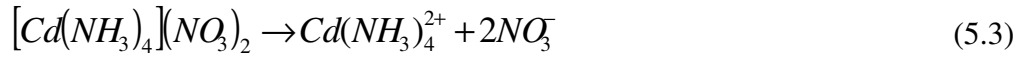
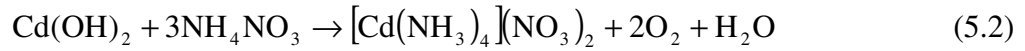
Güneş pillerinde kullanım için uygun olan Kadmiyum sülfür (CdS) n-tipi bir II-VI bileşiğidir. KBB ile üretilen CdS ince filmleri için ölçülen bant aralığı 2.38 eV'dir. KBB ile üretilen CdS, kristal yapı olarak kübik yapıya sahiptir (Lisco ve diğerleri, 2015). CdS bileşiği, kadmiyum tellürid (CdTe) ve bakır indiyum galyum selenit/sülfid (CIGS) için absorbe edici katmanlar ile birlikte kullanıldığında bir optik pencere olarak heterojonksiyon güneş hücrelerinin en uygun ortaklarından biridir. Ayrıca optoelektronik cihaz teknolojisi, lazer, ışık yayan diyotlar, FET transistörleri ve fotokatalitik cihazlar da dahil olmak üzere bazı fotoğraf sensörü ekipmanları gibi çeşitli alanlarda potansiyel uygulamalara sahiptir (Tanushevski ve Osmani, 2018).

Geçmişte, CdS ince filmler çoğunlukla buharlaştırma, püskürtme pirolizi, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon reaksiyonu, elektrodepozisyon, moleküler ışın epitaksi (MBE), sprey piroliz veya termal buharlaştırma teknikleri ile imal edilmiştir. Bununla birlikte, 1990'ların başından beri, KBB tekniği de yaygın olarak kullanılmaktadır (Ichimura, 1999; Ouafi ve diğerleri, 2018; Tec-Yam, Patiño ve Oliva, 2011). Bu yöntem genellikle üretimin tekrarlanabilir olması, iyi yapışma ve homojen yapı sağlaması gibi avantajları nedeni ile sıklıkla tercih edilir. Çözeltinin sıcaklığı, pH değeri ve çeşitli reaktiflerin konsantrasyonunun ayarlanabilir ve kontrol edilebilir olması KBB tekniğinin diğer avantajları olarak sayılabilir. İnce filmler, numunelerin iyi stokiometriye sahip olmasını sağlamak ve homojen yapılar elde etmek için nispeten düşük sıcaklıklarda üretilmektedir (Zelaya-Angel ve diğerleri, 1995).

### 5.1. Cds İnce Filmlerin Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemi İle Tavlama Olmadan Altıgen Fazda Üretimi

Tez çalışmamızın bu üçüncü grubunda KBB yöntemi ile kadmiyum sülfür (CdS) ince filmleri elde edilmiştir. Bu çalışmada, potasyum hidroksit (KOH), amonyum nitrat [ $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ ] ve Tiyoüre [ $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ] birlikte kullanılmıştır. Deney sırasında, tiyoürenin belirli zaman aralıkları ile ilave edilmesinin üretilecek filmler üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

KBB ile CdS üretmek için kimyasal işlemler Denklem 5.1 ve 5.7 arasında verilmektedir (Vázquez-Luna ve diğerleri, 1998).



## 5.2. Deneysel Detaylar

CdS ince filmleri, KBB tekniği kullanılarak bir cam altlık üzerinde biriktirildi. Biriktirme işleminden önce cam altlıklar ve banyo kabı % 5'lik hidroklorik asit çözeltisi ile yıkandı. Daha sonra, her ikisi de deiyonize su ile durulandı. Standart yöntem ile biriktirme işleminde 0.044 g CdCl<sub>2</sub>, 0.847 g KOH, 1.289 g NH<sub>4</sub>(NO)<sub>3</sub> ve 0.216 g tiiyöre 100 ml deiyonize su içinde çözüldü. Diğer deneylerde, toplam tiiyöre miktarı on parçaya bölündü ve bir buçuk, üç, altı ve dokuz dakikalık aralıklarla çözeltiliye ilave edildi. Son tiiyöre çözeltiliye ilave edildikten 30 dakika sonra deneyler tamamlandı. Tüm deneylerde, çözeltili manyetik karıştırıcı kullanılarak 600 rpm'de karıştırıldı ve bir ısıtıcı ile sıcaklık 80 °C'de tutuldu. Deneyler, tiiyörelere ilave edilmesinin gecikme süresine göre DT 0.0, DT 1.5, DT 3.0, DT 6.0 ve DT 9.0 olarak tanımlandı. Biriktirmeden sonra, kaplanan ince filmler deiyonize suyla durulandı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Deney koşulları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Kimyasal olarak biriktirilmiş CdS için deneykoşulları.

Deneyler	CdCl <sub>2</sub> (mM)	KOH (M)	NH <sub>4</sub> (NO) <sub>3</sub> (M)	Tiyöüre Toplam(M)	Tiyöüre ilave aralıkları.
<b>DT 0.0</b>	2.40	0.15	0.16	0.028	0.0 dk.
<b>DT 1.5</b>	2.40	0.15	0.16	0.028	1.5 dk.
<b>DT 3.0</b>	2.40	0.15	0.16	0.028	3.0 dk.
<b>DT 6.0</b>	2.40	0.15	0.16	0.028	6.0 dk.
<b>DT 9.0</b>	2.40	0.15	0.16	0.028	9.0 dk.

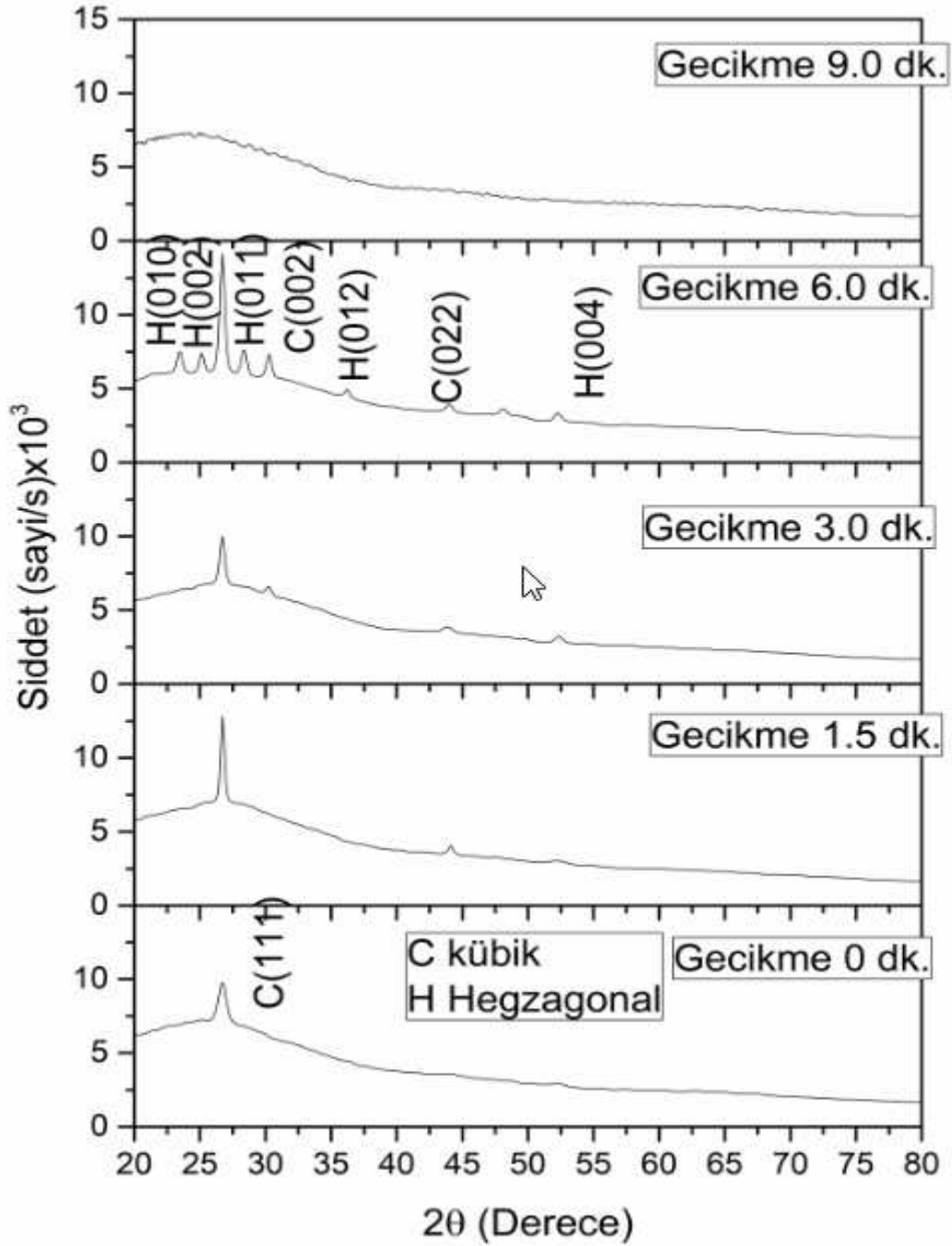
### 5.3. CdS filmlerin Yapısal Analizi

İnce filmlerin kalınlıklarının saptanması için iyi bilinen gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Gravimetrik yöntem Denklem 2.1’de verilmiştir. Tüm ince film kalınlıklarının, 313 nm ile 326 nm arasında değiştiği ve yaklaşık olarak aynı olduğu belirlenmiştir. Çözeltiye düzenli aralıklarla tiyöüre eklenmesi son çözeltinin elektrolit miktarını değiştirmedikten film kalınlığını etkilememiş ve kalınlık da aynı kalmıştır.

XRD desenleri Şekil 5.1’de verilmektedir. Bu desenlerden görüldüğü gibi, tiyöüre ilavesinin gecikme süresi altı dakika olana kadar kristal yapılar kübiktir. Altı dakika olduğunda ise kübik ve altıgen yapıların bir karışımı haline gelmektedir. Diğer yandan, gecikme süresi dokuz dakikaya çıkarıldığında, CdS çökmemiştir. Nihai çözeltiye belirli zaman aralıklarında tiyöüre eklenmesi, her bir zaman aralığı için cam altlık üzerinde yeni bir film tabakasının oluşmasıyla sonuçlanır, bu da CdS’nin katman katman elde edilmesini sağlamaktadır. Literatüre göre, kristal yapı farklı alt tabakalara bağlı olarak değişir (Carlà ve diğerleri, 2014; Lee, 2006). XRD desenlerinden, gecikme süresi sıfır ile üç dakika arasında olduğunda elde edilen filmlerin,  $2\theta=26.71$  derece civarında (kübik yapılar için) bir (011) düzlemine sahip olduğu da anlaşılmaktadır (ASTM Kart no: 98-008-1925). Tiyöüre ilave gecikme süresi altı dakika olduğunda, piklerin altıgen yapılar için  $2\theta = 23.44, 25.12$  ve  $28.34$  (ASTM 98-062-0319) derecede ve kübik yapılar için  $26.68$  ve  $30.24$  (ASTM 98-008-1925) derecede olduğu görülmüştür.

Filmlerin hesaplanan kristalit boyutu Çizelge 5.2’de verilmektedir. Film herhangi bir gecikme süresi olmadan oluşturulduğunda, filmin kristalit boyutu 10 nm olarak

hesaplanmıştır. Gecikme süresi bir buçuk dakikadan altı dakikaya çıkarıldığında, kristalit boyutu 18 nm'den 23 nm'ye yükselmiştir. Şekil 5.1'de Tiyoüre ilavesi gecikme süresine göre CdS ince filmler için XRD kırınım verileri verilmiştir.



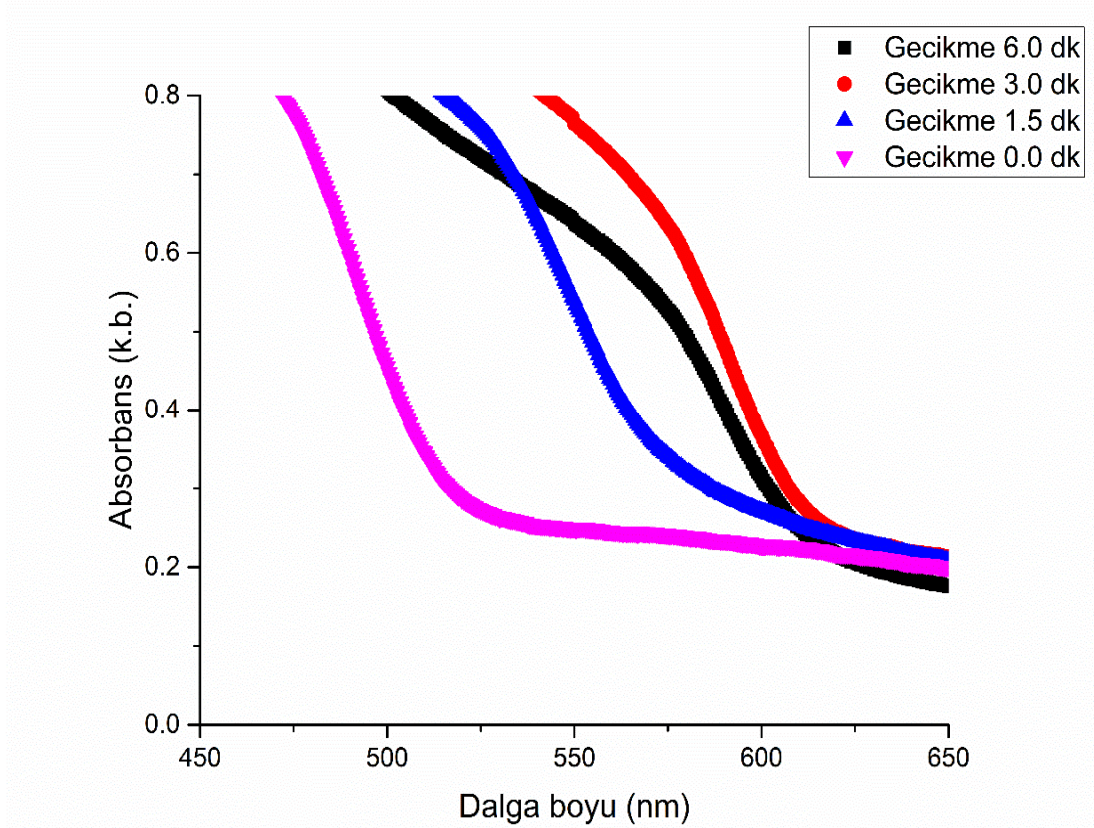
Şekil 5.1. Tiyoüre ilavesi gecikme süresine göre CdS ince filmler için XRD kırınım verileri.

**Çizelge 5.2.** CdS filmlerinin kristalit boyutları ve enerji bant aralıkları.

Deneyleyler	cs(nm)	cs(nm)	cs(nm)	cs(nm)	cs (nm) Ortalama
	(111) Kübik	(010) Hexagonal	(002) Hexagonal	(002) Kübik	
<b>DT 0.0</b>	10	-	-	-	<b>10</b>
<b>DT 1.5</b>	18	-	-	-	<b>18</b>
<b>DT 3.0</b>	22	-	-	-	<b>22</b>
<b>DT 6.0</b>	23	22	24	21	<b>23</b>

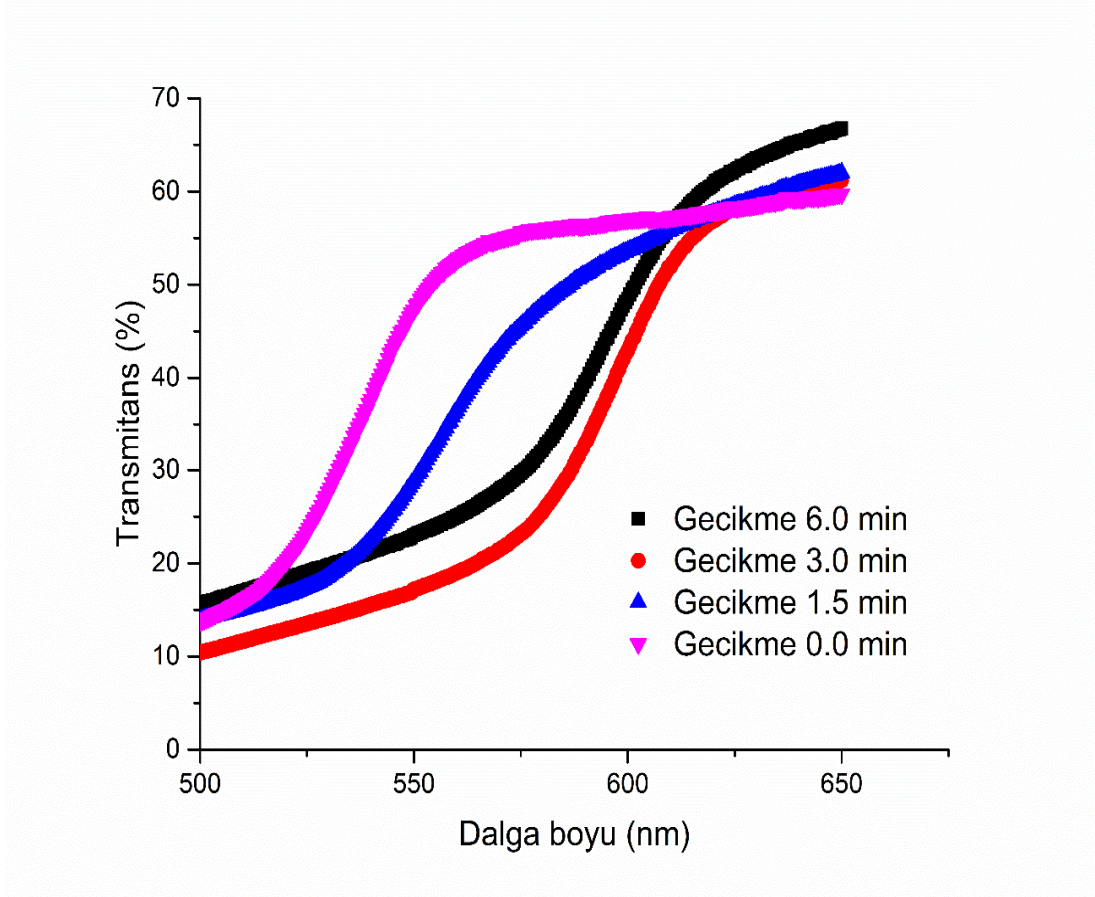
#### 5.4. CdS filmlerin Optik Özellikleri

CdS ince filmlerin optik özelliklerinin analizi için, dalga boyuna karşı absorbands ölçümleri araştırılmıştır. Absorbans ölçümleri Şekil 5.2’de verilmektedir. Gecikme süresi sıfır olduğunda, yaklaşık 550 nm’de keskin bir artış olmuştur. Bu sonuç yüksek bant aralığı değerine neden olmaktadır.



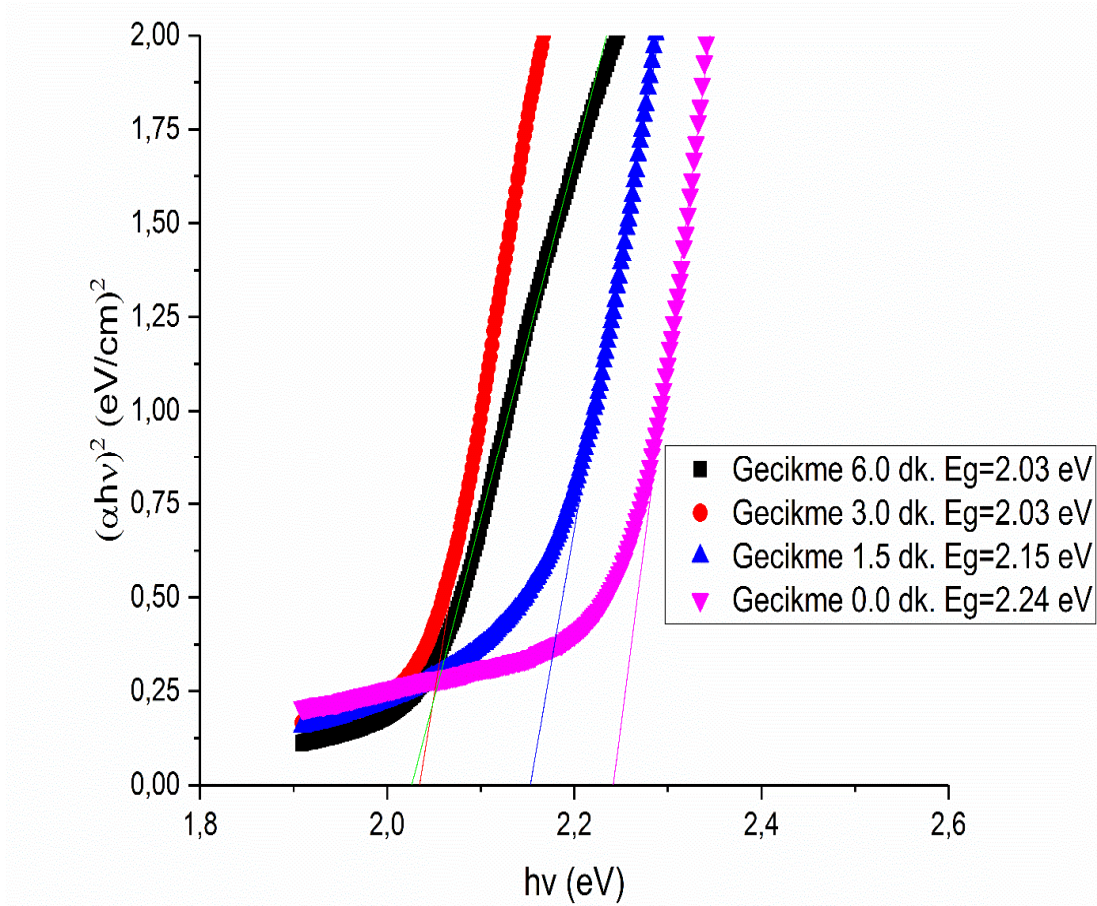
**Şekil 5.2.** UV-vis spektrofotometre ile elde edilen absorbands ölçümleri.

Şekil 5.3’de verilen geçirgenlik grafiklerine göre, gecikme süresi altı dakika olduğunda, dalga boyunun keskin artışı 525 nm’den 580 nm’ye kaymıştır ve numunelerin geçirgenliği % 55 ila % 70 arasında değişmiştir. Güneş pili uygulamalarının pn bağlantısında yüksek geçirgenliğe ihtiyaç duyulduğu için bu sonuç önemlidir.



**Şekil 5.3.** Dalga boyuna karşılık geçirgenlik ölçümleri.

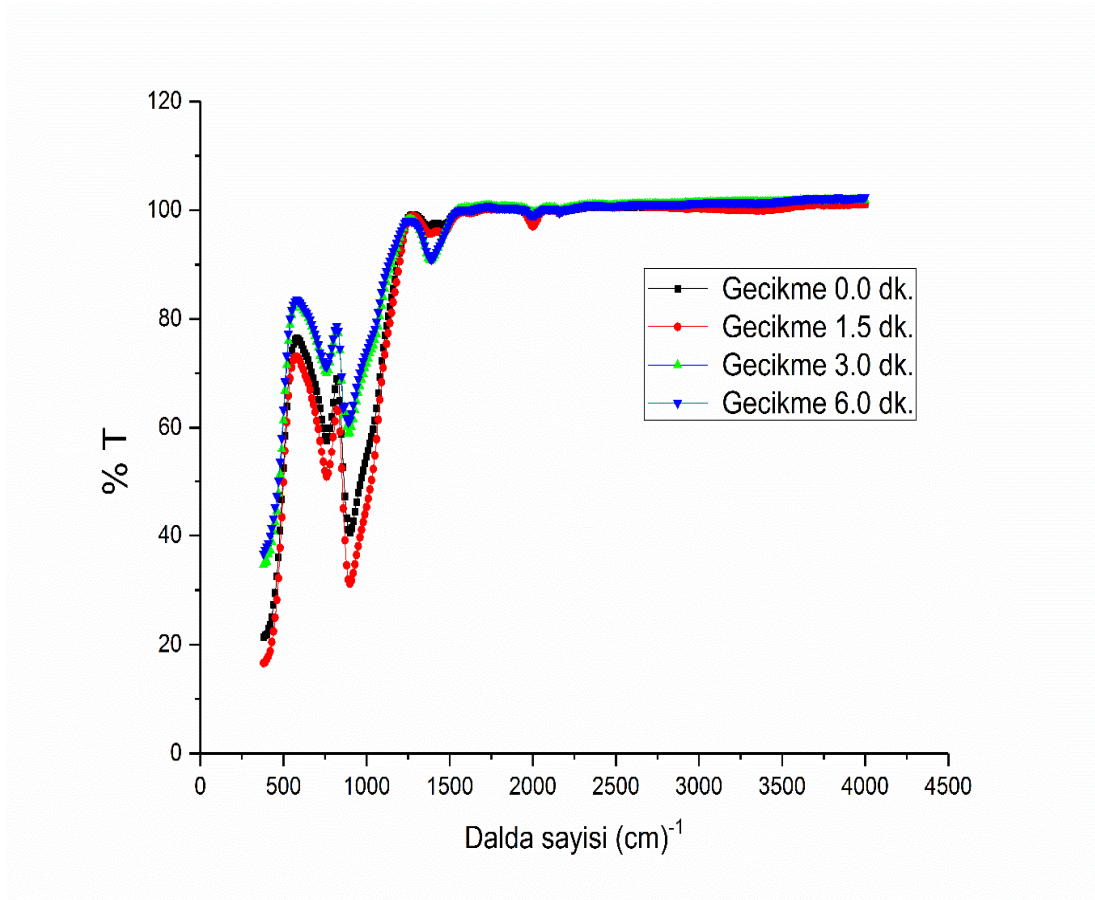
Enerji bant aralıkları Tauc grafiği kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5.4, Tauc grafikleri kullanılarak tahmin edilen filmlerin bant aralıklarını göstermektedir. Şekil 5.4’de görüldüğü gibi, gecikme süresi azaldıkça filmlerin bant aralığı artmıştır. Kristalit boyutu 10 nm’den 23 nm’ye yükseldiğinde, filmlerin bant aralığı 2.24eV’den 2.03 eV’ye düşmüştür. Bu beklenen bir durumdur.



**Şekil 5.4.** Gecikme süresinin bir fonksiyonu olarak CdS ince filmlerinin bant aralıkları.

### 5.5. CdS Filmlerin FTIR Analizi

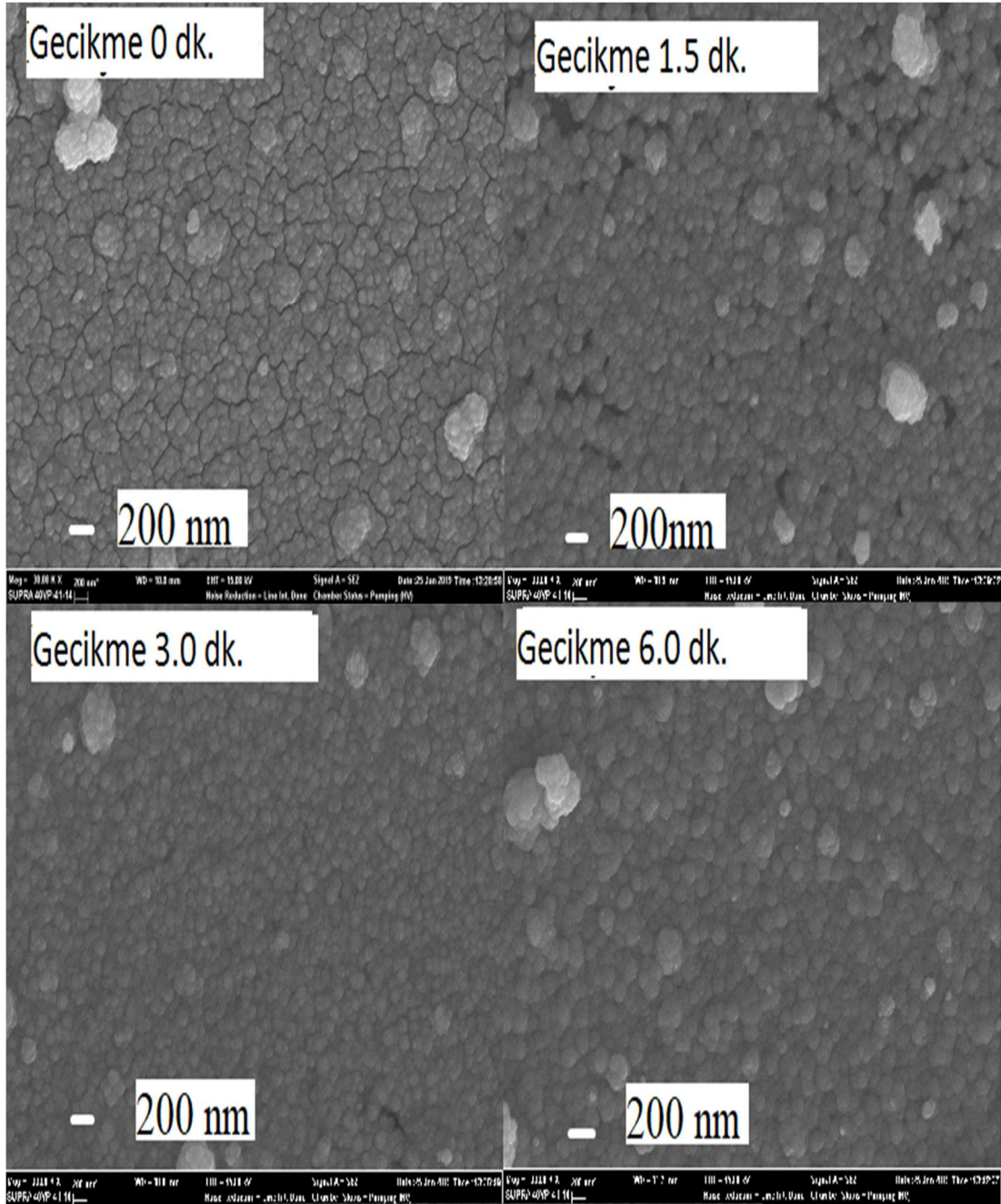
FTIR değerleri  $380$  ve  $4000 \text{ cm}^{-1}$  arasında kaydedilmiş ve Şekil 5.5’de verilmiştir. Metal oksitler genellikle parmak izi bölgesinde yani atomlar arası titreşimlerden kaynaklanan  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ’in altında absorpsiyon bantlarını göstermektedir. Cd-S’ün germe bandıyla ilgili  $730 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına karşılık gelen bir piki vardır. Önceki çalışmalarda  $650 \text{ cm}^{-1}$  ve  $730 \text{ cm}^{-1}$ ’deki bantların Cd-S germe bandına karşılık geldiği bulunmuştur. (Desai, Pathan ve Bhasin, 2017).



**Şekil 5.5.** CdS filmleri için dalga sayısına karşı FTIR spektrumları.

### 5.6. CdS Filmler SEM Analizi

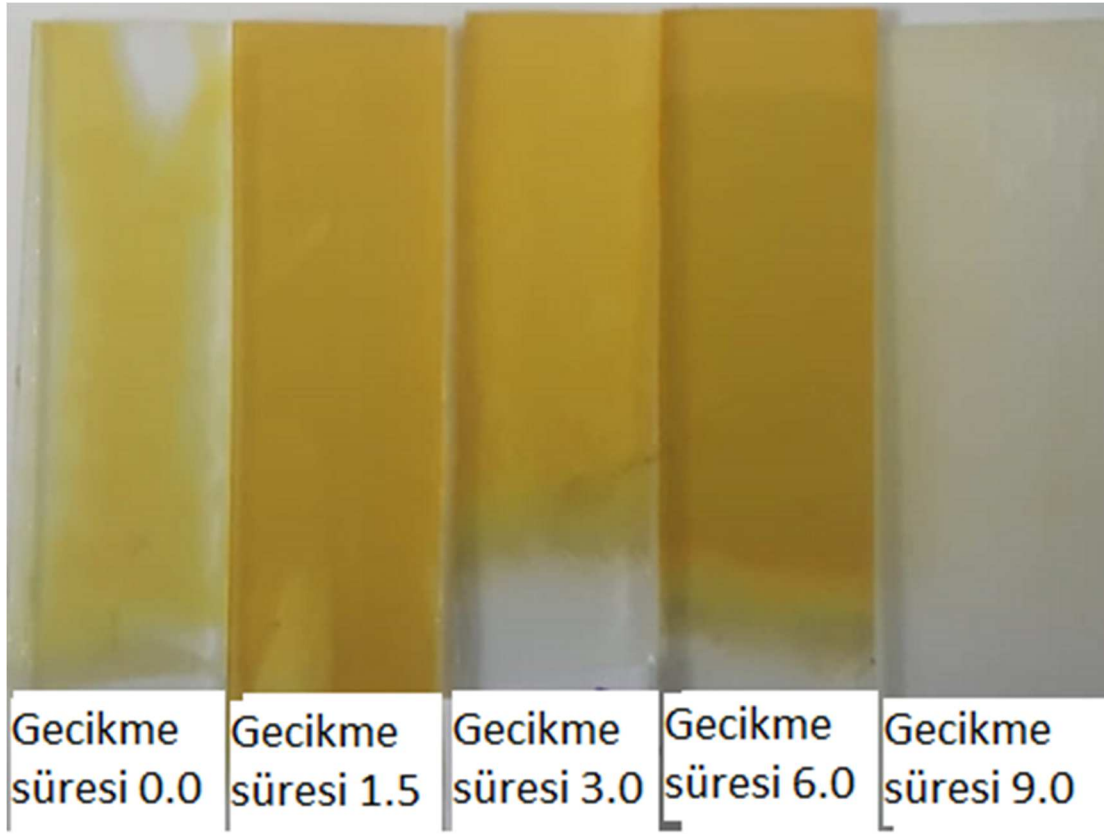
Şekil 5.6'da 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü verilmiştir. Geleneksel yöntemle üretilen filmin yüzeyi çatlaklarla kaplıdır. Gecikme süresi sıfır olduğunda, üretilen filmlerin yüzeylerinde çatlak oluşumu literatürde de bildirilmektedir (Kamal ve diğerleri, y.y.; Lisco ve diğerleri, 2015; Liu ve diğerleri, 2010). Gecikme süresi bir buçuk dakika olduğunda, filmin yüzeyinden çatlaklar kaybolur, ancak boşluklar görülebilir. Gecikme süresi üç dakikaya çıktığında, iğne delikleri neredeyse ortadan kalkmıştır. Gecikme süresi altı dakika olduğunda, film yüzeyinde kusurlara rastlanılmamış ve bu yüzeyin oldukça kompakt ve pürüzsüz olduğu görülmüştür.



**Şekil 5.6.** CdS ince filmlerinin 30.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

### 5.7. CdS Filmlerin Görsel Analizi

Üretilen numunelerin fotoğrafı Şekil 5.7’de verilmiştir. Film geleneksel yöntemle üretildiğinde, cam altlığın tamamı CdS ile kaplanmamıştı. Benzer şekilde, tiyüre dokuz dakikalık bir gecikmeyle ilave edildiğinde de cam altlık neredeyse hiç kaplanmamıştır. Öte yandan, gecikme süresi bir buçuk, üç ve altı dakika olduğunda, CdS’ün yüzeye çok iyi yapıştığı görülmektedir.



Şekil 5.7. CdS filmlerinin fotoğrafları.

## 6. SONUÇ

Birinci çalışmada, ZnO ince filmler, cam altlıklar üzerinde KBB yöntemi ile üretilmiştir. Kimyasal olarak biriktirilmiş ZnO için büyük bir problem olan yapışma sorunu, belirli miktarlarda EDTA ve NH<sub>3</sub> kullanılmasıyla giderilmiştir. EDTA 8 mM'nin altında ve 16 mM'nin üzerinde kullanıldığında, filmler cam altlık yüzeylerine iyi yapışmamıştır. Diğer taraftan, EDTA'nın molaritesi 8 ila 16 mM aralığında, ZnCl<sub>2</sub> 65 mM ve pH 10.1 olduğunda iyi yapışma için optimum koşulların olduğu belirlenmiştir. Yapısal analizler bir XRD kullanılarak gerçekleştirilmiş ve bu sonuçlardan tüm filmlerin altıgen kristal yapılarda olduğu görülmüştür. Yığın ZnO'nun bant aralığı 3.3 eV iken, bu çalışmada üretilen filmlerin bant boşluklarının 3.58 ve 3.97 eV arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu yüksek bant aralığı değerlerinin düşük kristalit boyutlarından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır.

SEM görüntülerinden filmlerin yüzeyinin nano çiçekler ile kaplı olduğu görülmüştür. Bu nano çiçekler, KBB yöntemi ile üretilen ZnO'nun ortak morfolojisidir. Bununla birlikte, nano çiçeklerin yoğunluğu EDTA oranına bağlı olarak değişmiştir. Filmlerin fotoğrafları bir kamera ile çekilmiş ve bu fotoğraflardan EDTA 8 ile 16 mM arasında kullanıldığında, filmlerin cam altlık yüzeyine iyi yapıştığı görülmüştür.

İkinci çalışmada, KBB yöntemi kullanılarak ZnO ince filmlerin düşük maliyetli, hızlı ve basit bir şekilde üretilebileceği gösterilmiştir. Ayrıca bu çalışmada 80, 85, 90 ve 95 °C'lik dört farklı banyo sıcaklığında ZnO ince film numuneleri üretilmiştir. Tüm filmler altıgen yapılarda üretilmiş ve filmlerin kristalit boyutları, artan banyo sıcaklığına bağlı olarak 40 ila 28 nm arasında değişmiştir. Absorbans ölçümünden 95 °C'de elde edilen filmin absorbansının diğer filmlerden neredeyse üç kat daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, filmlerin düşük absorbans özelliklerinin ince film güneş pilleri için arzu edilen bir durum olması nedeniyle çok önemli bir bulgudur. ZnO filmlerinin bant aralığı 3.72 ile 4.03 eV arasında değişmektedir. Bu değerler, ZnO filmlerinin önceden kaydedilmiş bant aralığından daha yüksektir. Bu durumun banyo kabında EDTA ve NH<sub>3</sub>'ün karıştırılması nedeniyle ortaya çıkabileceği sonucuna varılmıştır. Filmlerin yüzey morfolojisi bir Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. SEM görüntüleri, 90 ve 95 °C'de elde edilen filmlerin yüzeyinde topaklanma olmadığını göstermiştir. Ayrıca 95 °C'de üretilen film yüzeyinin nispeten daha az nano çiçeklere

sahip olduğu anlaşılmıştır. Filmlerin fotoğraflarından, tüm filmlerin cam altlık yüzeyine çok iyi yapıştığı anlaşılmıştır.

Üçüncü çalışmada, karıştırma hızının KBB yöntemi ile üretilen ZnO ince filmler üzerindeki etkileri ilk kez ortaya konulmuştur. Çözelti karıştırılmadığında, film 175 nm gibi düşük bir kalınlığa sahip olmasına rağmen, çözelti karıştırılarak üretilen numunelerin ortalaması 650 nm'dir. Yapısal özellikler XRD desenleri kullanılarak incelenmiştir. Çözeltiyi karıştırmadan elde edilen numune düşük bir XRD pik şiddetine sahiptir. Bunun nedeni, filmin ince olması veya kristalizasyonun iyi olmaması olabilir. Filmlerin bant aralıkları absorpsiyon ölçümleri kullanılarak tahmin edilmiştir. Bu grafikler önemli bir bulguyu ortaya koymuştur. Çözelti karıştırıldığında, filmlerin bant aralıklarının 0.95 eV'a kadar azaldığı gözlemlenmiştir. Yüzey analizi SEM görüntüleri kullanılarak incelenmiştir. SEM görüntüleri, karıştırma oranı arttıkça nano çubukların boyutunun azaldığını ortaya koydu. Elde edilen numunelerin fotoğrafları çekilmiştir. Çözelti karıştırma hızı arttıkça, elde edilen örneklerin yüzeylerinin daha yoğun kaplandığı ve saydamlıklarının azaldığı gözlemlenmiştir. Metal iyonlarının su moleküllerinden daha ağır olduğu bilinen bir gerçektir. Bu yüzden, çözelti karıştırıldığında, merkezkaç kuvvetinin etkisiyle, metal iyonları banyo kabının iç duvarına ve cam alt-tabakanın yüzeyine fırlatılmıştır.

Dördüncü çalışmada PbS ince filmler KBB yöntemi ile üretilmiştir. Yeni bir yaklaşım olarak, tiyoüre 10 eşit parçaya bölünmüş ve belirli zaman aralıklarında nihai çözeltilere eklenmiştir. Bu uygulamanın üretilen PbS ince filmlerinin kalitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneyin yapıldığı laboratuvar koşullarında, çözeltinin sıcaklığı yaklaşık 15 derece olarak ölçüldü. Deneyler sırasında çözelti ısıtılmamıştır çünkü çözelti sıcaklığının 25 dereceye yükseltilmesi, maddi kayıplara yol açacaktır. Bununla birlikte, bu çalışmada geleneksel yöntemle üretilen filmin XRD pik şiddetinin nispeten düşük olduğu görülmüştür. Kalınlıklar aynı olduğunda, düşük XRD pik şiddeti nispeten zayıf kristalleşmeye işaret eder. Ayrıca, bu filmin yüzeyindeki boşluklar oldukça fazladır. Tiyoüre, bu sorunu çözmek için çözeltilere periyodik olarak eklenmiştir. Tüm numunelerin kalınlıkları hemen hemen aynı olmasına rağmen, dört dakikalık gecikme süresi ile üretilen filmin XRD pik şiddetinin, üretilen diğer filmlerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonuç DT4 olarak isimlendirilen filmin iyi kristalleşmeye sahip olduğunu göstermektedir. Üretilen filmlerin yüzey morfolojisi SEM görüntüleri

kullanılarak analiz edilmiştir. SEM görüntülerine göre, gecikme süresi dört dakika olduğunda, filmin yüzeyi oldukça kompakt olduğu ve boşluk veya iğne deliklerinin olmadığı görülmüştür.

Beşinci çalışmada CdS ince filmler KBB yöntemi ile üretilmiştir. Belirli aralıklarla çözeltiye tiyoüre ilave edilmiş ve gecikmenin etkileri araştırılmıştır. XRD desenleri göstermiştir ki gecikme süresi altı dakika olduğunda, film, tavlama olmaksızın altıgen ve kübik kristal yapıların bir karışımından oluşmuştur. Bu önemlidir çünkü CdS'nin altıgen yapısı kübik yapıdan daha kararludur (Regmi, Núñez, López ve Castaneda, 2020). Filmlerin bant aralıkları Tauc grafiklerinden tahmin edilmiştir. Grafiklerden, gecikme süresi arttıkça filmlerin bant aralığının azaldığı açıktır. Geleneksel yöntemle elde edilen filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeylerin çatlaklarla dolu olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, tiyoüre ekleme süresi altı dakikaya çıkarıldığında, termal tavlama işlemi uygulanmamış olsa bile, çatlak ve iğne deliği gibi tüm yüzey kusurları ortadan kalkmıştır.

## KAYNAKLAR

- Abbas, M. M., Ab-M. Shehab, A., Al-Samuraee, A. K. ve Hassan, N. A. (2011). Effect of deposition time on the optical characteristics of chemically deposited nanostructure PBS thin films. *Energy Procedia*, 6, 241–250. doi:10.1016/j.egypro.2011.05.028
- Abdallah, B., Hussein, R., Al-Kafri, N. ve Zetoun, W. (2019). PbS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition: Effects of Concentration on the Morphology, Structure and Optical Properties. *Iranian Journal of Science and Technology, Transaction A: Science*, 43(3), 1371–1380. doi:10.1007/s40995-019-00698-1
- Abdallah, B., Ismail, A., Kashoua, H. ve Zetoun, W. (2018). Effects of Deposition Time on the Morphology, Structure, and Optical Properties of PbS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 1–8. doi:10.1155/2018/1826959
- Ali, M. M. (2011). Characterization of ZnO thin films grown by chemical bath deposition. *Journal of Basrah Researches (Sciences)*, 37(3A), 49–56.
- Altiokka, B., Baykul, M. C. ve Altiokka, M. R. (2013). Some physical effects of reaction rate on PbS thin films obtained by chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth*, 384, 50–54. doi:10.1016/j.jcrysgro.2013.09.003
- Altiokka, B. (2003). *Spray Pyrolysis Yöntemi ile Ede Edilen Zn İlaveli CuInS<sub>2</sub> Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri*. Anadolu Üniversitesi.
- Altiokka, B. (2015). Effects of Inhibitor on PbS Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 40(7), 2085–2093. doi:10.1007/s13369-015-1680-3
- Atay, F. (2001). *Cd<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>S filmlerinin elektriksel optiksel yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi*. Osmangazi Üniversitesi.
- Aydoğan, Ş. (2014). *Katıhal fiziği*.
- Bai, R., Kumar, D., Chaudhary, S. ve Pandya, D. K. (2017). Highly crystalline p-PbS thin films with tunable optical and hole transport parameters by chemical bath deposition. *Acta Materialia*, 131, 11–21. doi:10.1016/j.actamat.2017.03.062
- Barrios-Salgado, E., Rodríguez-Lazcano, Y., Pérez-Orozco, J. P., Colin, J., Altuzar, P., Campos, J. ve Quesada, D. (2019). Effect of Deposition Time on the Optoelectronics Properties of PbS Thin Films Obtained by Microwave-Assisted Chemical Bath Deposition. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2019. doi:10.1155/2019/5960587
- Berger, H., Niebsch, H. -H ve Szczerbakow, A. (1985). Lattice parameters in the solid-solution system Pb<sub>Sx</sub>Se<sub>1-x</sub>. *Crystal Research and Technology*, 20(1), K8–K10. doi:10.1002/crat.2170200129

- Bhowmik, R., Murty, M. N. ve Srinadhu, E. S. (2008). Magnetic modulation in mechanical alloyed Cr<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>oxide. *PMC Physics B*, 1(1). doi:10.1186/1754-0429-1-20
- Bodke, M. R., Purushotham, Y. ve Dole, B. N. (2018). Comparative study on zinc oxide nanocrystals synthesized by two precipitation methods. *Ceramica*, 64(369), 91–96. doi:10.1590/0366-69132018643692207
- Bortamuly, G. Chetri, P. E. ve Borah, M.N. Bordoloi, S. (2015). Structural and optical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition method. *International Journal of ChemTech Research*, 8(11), 396–402. doi:10.1063/1.4917962
- Boylestad, R., Nashelsky, L. ve Li, L. (2002). *Electronic devices and circuit theory*. [http://www.academia.edu/download/44419454/Boylestad\\_Dispositivos\\_Eletronicos\\_e\\_Teorias\\_dos\\_Circuitos\\_\\_8a\\_Edicao\\_Respostas.pdf](http://www.academia.edu/download/44419454/Boylestad_Dispositivos_Eletronicos_e_Teorias_dos_Circuitos__8a_Edicao_Respostas.pdf) adresinden erişildi.
- Boz, O. H. (2011). *Günümüzün alternatif enerji kaynağı: Fotovoltaik güneş pilleri*. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Cardona, M. ve Yu, P. Y. (2011). Optical Properties of Semiconductors. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, 1–6, 125–195. doi:10.1016/B978-0-44-453153-7.00073-0
- Carlà, F., Loglio, F., Resta, A., Felici, R., Lastraioli, E., Innocenti, M. ve Foresti, M. L. (2014). Electrochemical atomic layer deposition of CdS on Ag single crystals: Effects of substrate orientation on film structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(12), 6132–6139. doi:10.1021/jp405637g
- Caro, C. (2015). *UV/VIS Spectrophotometry–Fundamentals and Application*.
- Chopra, K. L. ve Das, S. R. (1983). *Thin Film Solar Cells*.
- Culliti, B. D. ve Stock, S. R. (2013). *Elements of X-Ray Diffraction*.
- Desai, K. R., Pathan, A. A. ve Bhasin, C. P. (2017). Synthesis, Characterization of Cadmium Sulphide nanoparticles and its Application as Photocatalytic degradation of Congo red. *International Journal of Nanomaterials and Chemistry*, 3(2), 39–43. doi:10.18576/ijnc/030204
- Dikici, M. (2012). *Katıhal fiziği*. Seçkin Yayıncılık.
- Fouda, A. N., Marzook, M., Abd El-Khalek, H. M., Ahmed, S., Eid, E. A. ve El Basaty, A. B. (2017). Structural and Optical Characterization of Chemically Deposited PbS Thin Films. *Silicon*, 9(6), 809–816. doi:10.1007/s12633-015-9399-z
- Göde, F. ve Ünlü, S. (2019). Synthesis and characterization of CdS window layers for PbS thin film solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 90(September 2018), 92–100. doi:10.1016/j.mssp.2018.10.011

- Gündüz, T. (2002). *İnstrümental analiz. Gazi Büro Kitabevi.*
- Heideman, R. G., Lambeck, P. V. ve Gardeniers, J. G. E. (1995). High quality ZnO layers with adjustable refractive indices for integrated optics applications. *Optical Materials*, 4(6), 741–755. doi:10.1016/0925-3467(95)00028-3
- Hodes, G. (2002). *Chemical solution deposition of semiconductor films.* CRC press.
- Hosokawa Masuo, Nogi Kiyoshi, N. M. (2007). *Nanoparticle Technology Handbook.*
- Hurma, T. (2019). Effect of boron doping concentration on structural optical electrical properties of nanostructured ZnO films. *Journal of Molecular Structure*, 1189, 1–7. doi:10.1016/j.molstruc.2019.03.096
- Hussain, A., Begum, A. ve Rahman, A. (2013). Characterization of Nanocrystalline Lead Sulphide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Technique. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 38(1), 169–174. doi:10.1007/s13369-012-0390-3
- Ichimura, M. (1999). Structural and optical characterization of CdS films grown by photochemical deposition. *American Institute of Physics*, 85(10).
- Ichimura, M., Goto, F. ve Arai, E. (1999). Structural and optical characterization of CdS films grown by photochemical deposition. *Journal of Applied Physics*, 85(10), 7411–7417. doi:10.1063/1.369371
- Jambure, S. B., Patil, S. J., Deshpande, A. R. ve Lokhande, C. D. (2014). A comparative study of physico-chemical properties of CBD and SILAR grown ZnO thin films. *Materials Research Bulletin*, 49(1), 420–425. doi:10.1016/j.materresbull.2013.09.007
- Kamal, T., Parvez, S., Khabir, K. M., Matin, R., Hossain, T., Sarwar, H., ... Rashid, M. J. (y.y.). Chemical Bath Deposition of CdS layer for Thin Film Solar Cell. *Asian Journal of Research in Engineering Science and Technology (Sajrest) Asian Journal of Research in Engineering Science and Technology*, 605–612.
- Kayani, Z. N., Iqbal, M., Riaz, S., Zia, R. ve Naseem, S. (2015). Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method. *Materials Science- Poland*, 33(3), 515–520. doi:10.1515/msp-2015-0085
- Khallaf, H., Chai, G., Lupan, O., Heinrich, H., Park, S., Schulte, A. ve Chow, L. (2009). Investigation of chemical bath deposition of ZnO thin films using six different complexing agents. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(13), 135304. doi:10.1088/0022-3727/42/13/135304
- Khan, Z. R., Khan, M. S., Zulfequar, M. ve Shahid Khan, M. (2011). Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method. *Materials Sciences and Applications*, 02(05), 340–345. doi:10.4236/msa.2011.25044
- Khelladi, M. R., Mentar, L., Boubatra, M. ve Azizi, A. (2012). Study of nucleation and

- growth process of electrochemically synthesized ZnO nanostructures. *Materials Letters*, 67(1), 331–333. doi:10.1016/j.matlet.2011.09.098
- Kim, M. J., Kim, C. ve Sohn, S. H. (2018). Effects of chemical bath deposition conditions on the growth of CdS thin-films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 677(1), 81–90. doi:10.1080/15421406.2019.1597514
- Kittel, C. (1996). *Katıhal Fiziğine Giriş*. İstanbul.
- Koao, L. F., Dejene, F. B. ve Swart, H. C. (2015). Effect of pH on the properties of ZnO nanostructures prepared by chemical bath deposition method. *Proceeding of SAIP*, ISBN:978-,43–48.  
<http://events.saip.org.za/getFile.py/access?resId=7&materialId=6&confId=53>  
 adresinden erişildi.
- Kolodziejczak-Radzimska, A. ve Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials*, 7(4), 2833–2881. doi:10.3390/ma7042833
- Kulea, H. (2014). FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ ( FTIR ) SPEKTROSKOPİSİ ve GIDA ANALİZLERİNDE KULLANIMI FOURIER TRANSFORM INFRARED ( FTIR ) SPECTROSCOPY and UTILIZATION in FOOD, 39, 235–241. doi:10.5505/gida.43434
- Kumar, H; Rani, R. (2013). Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 14, 26–36.
- Kumar, D., Agarwal, G., Tripathi, B., Vyas, D. ve Kulshrestha, V. (2009). Characterization of PbS nanoparticles synthesized by chemical bath deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 484(1–2), 463–466. doi:10.1016/j.jallcom.2009.04.127
- Kwak, J. Il, Nam, S. H., Kim, L. ve An, Y. J. (2020). Potential environmental risk of solar cells: Current knowledge and future challenges. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122297. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122297
- Lee, J. H. (2006). Structural and optical properties of CdS thin films on organic substrates for flexible solar cell applications. *Journal of Electroceramics*, 17(2–4), 1103–1108. doi:10.1007/s10832-006-4795-9
- Lghamdi, G. S. A. ve Lzahrani, A. Z. A. (2013). Bonding formation and orbitals nature of ZnO structure. *Middle East Journal of Scientific Research*, 13(9), 1144–1149. doi:10.5829/idosi.mejsr.2013.13.9.751
- Lichte, H. ve Mollenstedt, G. (1972). A Michelson Interferometer Using Electron Waves, 461, 456–461.
- Lisco, F., Kaminski, P. M., Abbas, A., Bass, K., Bowers, J. W., Claudio, G., ... Walls, J. M. (2015). The structural properties of CdS deposited by chemical bath deposition and pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 582, 323–327.

doi:10.1016/j.tsf.2014.11.062

- Liu, F., Lai, Y., Liu, J., Wang, B., Kuang, S., Zhang, Z., ... Liu, Y. (2010). Characterization of chemical bath deposited CdS thin films at different deposition temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1–2), 305–308. doi:10.1016/j.jallcom.2009.12.088
- Loan, K., Thi, P., Nguyen, L. A. M. T. ve Ke, N. H. U. U. (2018). The Morphology and Optical Properties of ZnO Nanorods Grown on MoS<sub>2</sub> Thin Films at Various Thicknesses Using a Chemical Bath Deposition Method, 47(10), 6302–6310. doi:10.1007/s11664-018-6536-7
- Mahdi, M. A., Kasem, S. J., Hassen, J. J. ve Swadi, A. A. (2009). Structural and optical properties of chemical deposition CdS thin films. *International Journal*.
- Manouchehri, S., Zahmatkesh, J. ve Yousefi, M. H. (2018). Substrate Effects on the Structural Properties of Thin Films of Lead Sulfide, 3(2), 1–18.
- Marturi, N., Dembélé, S., Piat, N., Evaluation, P., Marturi, N., Dembélé, S. ve Piat, N. (2012). Microscopes using Signal-to-Noise Ratio . To cite this version : HAL Id : hal-00719444 Performance Evaluation of Scanning Electron Microscopes using Signal-to-Noise Ratio.
- Morris, P. R. (1990). *A history of the world semiconductor industry*. IET.
- Mote, V., Purushotham, Y. ve Dole, B. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6(1), 2–9. doi:10.1186/2251-7235-6-6
- Murthy, V. S. R. (2003). *Structure and properties of engineering materials*. Tata McGraw-Hill Education.
- Nair, P. K., Nair, M. T. S., Garcı, V. M., Arenas, O. L., Pen, Y., Campos, J., ... Rinco, M. E. (1998). 1-s2.0-S0927024897002377-main.pdf, 52, 313–344.
- ÖKSEL, C., KOÇ, Y., YAĞLI, H. ve KOÇ, A. (2018). Kuantum Noktalı Güneş Hücreleri. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(20 18), 174–182. doi:10.17100/nevbiltek.372448
- Ouafi, M., Jaber, B., Atourki, L., Zayyoun, N., Ihlal, A., Mzerd, A. ve Laânab, L. (2018). In Situ Low-Temperature Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films without Thickness Limitation: Structural and Optical Properties. *International Journal of Photoenergy*, 2018, 1–12. doi:10.1155/2018/4549154
- Özek, F. (1998). Katihal Elektroniği, 78.
- Özütok, F. ve Demiri, S. (2017). Nanoflower-like ZnO films prepared by modified chemical bath deposition: Synthesis, optical properties and NO<sub>2</sub> gas sensing mechanism. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 12(2), 309–317.

- Palmer, J. (1995). Chapter 25: The measurement of transmission, absorption, emission, and reflection. *Handbook of optics*, 1–25.
- Poortmans, J. ve Arkhipov, V. (2006). *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications* (C. 5). John Wiley & Sons.
- Quiñonez-Urias, D., Vera-Marquina, A., Berman-Mendoza, D., Leal-Cruz, A. L., García-Delgado, L. A., Zaldívar-Huerta, I. E., Gómez-Fuentes, R. (2014). Annealing effect on structural, morphological, and optical behaviors of CBD-CdS nanostructured films for solar cells. *Optical Materials Express*, 4(11), 2280. doi:10.1364/ome.4.002280
- Rahul, Verma, A. K., Tripathi, R. S. N. ve Vishwakarma, S. R. (2012). Electrical and optical characterization of electron beam evaporated indium antimonide thin films. *National Academy Science Letters*, 35(5), 367–372. doi:10.1007/s40009-012-0060-8
- Razeghi, M. (2009). *Fundamentals of Solid State Engineering*. Boston, MA: Springer US. doi:10.1007/978-0-387-92168-6
- Regmi, A. A. G., Núñez, A. R., López, M. S. ve Castaneda, H. (2020). Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition techniques as a buffer layer for solar cell applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(10), 7499–7518. doi:10.1007/s10854-020-03024-3
- Saravana Kumaran, T. Parveen Banu, S. (2013). Investigation on structural and optical properties of chemically deposited Pbs thin films. *International Journal of Recent Scientific Research*, 4(11), 1685–1687.
- Seghaier, S., Kamoun, N., Brini, R. ve Amara, A. B. (2006). Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 97(1), 71–80. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.07.061
- Seshan, K. (2001). *Handbook of thin film deposition processes and techniques*.
- Seshan, Krishna. (2002). *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications*. CRC Press.
- Skoog, D A, Holler, F J, Nieman, T A, Kılıç, E, Köseoğlu, F, Yılmaz, H. (2000). *Enstrümantal analiz ilkeleri*.
- Soetedjo, H., Siswanto, B., Aziz, I., Sudjatmoko, S. ve Babarsari, J. (2017). Low Resistivity OF Cu and Fe Doped PbS Thin Films Prepared Using Dc Sputtering Technique. *Journal of Non-Oxide Glasses*, 9(2), 55–63.
- Sonavane, D. K., Jare, S. K., Kathare, R. V., Bulakhe, R. N. ve Shim, J. J. (2018). Chemical Synthesis of PbS Thin Films and Its physicochemical Properties. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 7743–7747. doi:10.1016/j.matpr.2017.11.451
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S. (2012). İnce Film Üretim Teknikleri. *Erciyes*

*Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28(5), 389–404. <https://dergipark.org.tr/erciyesfen/issue/25563/269660> adresinden erişildi.

- Streetman, B. G. ve Banerjee, S. (1995). *Solid state electronic devices* (C. 4). Prentice Hall Englewood Cliffs, NJ.
- Tanushevski, A. ve Osmani, H. (2018). CdS thin films obtained by chemical bath deposition in presence of fluorine and the effect of annealing on their properties. *Chalcogenide Letters*, 15(2), 107–113.
- Taofeek, Y. G. ve Olusegun, E. H. (2012). Effects of Dimethylamine (DMA) And Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) on Optical, Structural And Morphological Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared By Chemical Bath Deposition Technique. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 1(8), 24–27.
- Taunk, P. B., Das, R., Bisen, D. P., Tamrakar, R. K. ve Rathor, N. (2015). Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin film. *Karbala International Journal of Modern Science*, 1(3), 159–165. doi:10.1016/j.kijoms.2015.11.002
- Tec-Yam, S., Patiño, R. ve Oliva, A. I. (2011). Chemical bath deposition of CdS films on different substrate orientations. *Current Applied Physics*, 11(3), 914–920. doi:10.1016/j.cap.2010.12.016
- Temel, S., Nebi, M. ve Peker, D. (2017). Sol- Gel Döndürerek Kaplama Tekniği ile Saydam İletken Zn O İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, 5(3), 51–59.
- Thanikaikarasan, S., Mahalingam, T., Dhanasekaran, V., Kathalingam, A. ve Rhee, J. K. (2012). Growth and characterization of lead selenide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(8), 1562–1568. doi:10.1007/s10854-012-0629-5
- Thomas, B., Deepa, S. ve Prasanna Kumari, K. (2018). Influence of surface defects and preferential orientation in nanostructured Ce-doped SnO<sub>2</sub> thin films by nebulizer spray deposition for lowering the LPG sensing temperature to 150 °C. *Ionics*, 25(2), 809–826. doi:10.1007/s11581-018-2732-y
- Turton, R. (2000). *The physics of solids*. Oxford University Press.
- Uzun, Ş. (2012). *Sol-Gel Yöntemiyle Büyütülen İndiyum Katkılı Çinko Oksit Filmlerin Elektriksel Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Ankara University.
- Vázquez-Luna, J. G., López Flores, R. B., Rubin-Falfán, M., Del C Gómez-Pavón, L., Lozada-Morales, R., Juarez-Santiesteban, H., González, A. (1998). CdS thin-films deposited by a modified chemical-bath deposition method. *Journal of Crystal Growth*, 187(3–4), 380–386. doi:10.1016/S0022-0248(97)00817-8
- William, FS, Kınıkoglu, N. (2012). *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*.
- Wurfel, P. (2007). Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts. *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*. doi:10.1002/9783527618545

- Yousef, N. (2015). *Solution-based and flame spray pyrolysis synthesis of cupric oxide nanostructures and their potential application in dye-sensitized solar cells*
- Yuan, Z. (2015). Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Arrays by Chemical Bath Deposition for Schottky Diode Application. *Journal of Electronic Materials*, 44(4), 1187–1191. doi:10.1007/s11664-015-3661-4
- Zelaya-Angel, O., Hernandez, L., de Melo, O., Alvarado-Gil, J. J., Lozada-Morales, R., Falcony, C., Ramirez-Bon, R. (1995). Band-gap shift in CdS: phase transition from cubic to hexagonal on thermal annealing. *Vacuum*, 46(8–10), 1083–1085. doi:10.1016/0042-207X(95)00111-5
- Zhang, Y., Dang, X. Y., Jin, J., Yu, T., Li, B. Z., He, Q., Sun, Y. (2010). ZnS thin film deposited with chemical bath deposition process directed by different stirring speeds. *Applied Surface Science*, 256(22), 6871–6875. doi:10.1016/j.apsusc.2010.04.103
- Zor, M. (1982). *Spray-Pyrolysis ile elde edilen AgInS<sub>2</sub> bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri.*

### Tezden Üretilmiş SCI Yayınlar

- 1- Onal, M., Altıokka, B. (Basım aşamasında) Optimization of EDTA-Ammonia ratio for chemically deposited ZnO thin films. *Crystallography Reports, Sci expanded,*
- 2- Onal, M., Altıokka, B. (Basım aşamasında) Effect of stirring on chemically deposited ZnO thin films. *Acta Physica Polonica A, Sci expanded,*
- 3- Onal, M., Altıokka, B. Pinhole free PbS thin film production using low-temperature chemical bath deposition method, *Journal of Nano Research, Sci expanded,*  
Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.63.1>
- 4- Onal, M., Altıokka, B. Chemical deposition of CdS thin films, in the hexagonal phase, without annealing, *Emerging Materials Research, Sci expanded,*  
Doi: <https://doi.org/10.1680/jemmr.19.00180>
- 5- Onal, M., Altıokka, B. (Hakem değerlendirme sürecinde). Chemically deposited ZnO thin films at relatively high temperatures, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Sci expanded,*

### Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

- 6- Onal, M., Altıokka, B. (2019). The effect of TEA's amount on chemically deposited ZnO thin films. *2<sup>nd</sup> International Conference on Physical Chemistry & Functional Materials. 25-27 June, Cappadocia, 91-93*

## ÖZ GEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

**Adı Soyadı** : Metehan ÖNAL

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Polatlı,1977

### Eğitim Durumu

**Lisans Öğrenimi** : Kocaeli Üniversitesi, TEF, Elektrik Eğitimi

**Bildiği Yabancı Diller** : İngilizce

**Bilimsel Faaliyetleri** : Onal, M., Altıokka, B. (2019). The effect of TEA's amount on chemically deposited ZnO thin films. *2nd International Conference on Physical Chemistry & Functional Materials*. 25-27 June, Cappadocia, 91-93

### İş Deneyimi

**Çalıştığı Kurumlar** : Anadolu Üniversitesi Bilecik MYO (2000-2007)

Bilecik Şeyh Edabali Üniversitesi MYO (2007-)

### İletişim

**Adres** : Bilecik Üniversitesi Meslek Yüksekokulu 11210 - BİLECİK

**E-Posta Adresi** : metehan.onal@bilecik.edu.tr

**Tarih:30/06/2020**