



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**



**FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN  
ULTRASONİK SPRAY PYROLYSIS TEKNİĞİ İLE  
ÜRETİLEN CdO:Pb VE CuO:In İNCE FİLMLEİN  
KARAKTERİZASYONU**

**Barbaros DEMİRSELÇUK**

**Fizik Anabilim Dalı**

**ÇANAKKALE**

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**DOKTORA TEZİ**

**FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN**  
**ULTRASONİK SPRAY PYROLYSIS TEKNİĞİ İLE**  
**ÜRETİLEN CdO:Pb VE CuO:In İNCE FİLMLEİN**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Barbaros DEMİRSELÇUK**

**Fizik Anabilim Dalı**

Tezin Sunulduğu Tarih: **30/12/2016**

**Tez Danışmanı:**

**Prof. Dr. Vildan BİLGİN**

**ÇANAKKALE**

Barbaros DEMİRSELÇUK tarafından Prof. Dr. Vildan BİLGİN yönetiminde hazırlanan ve **30/12/2016** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Fotovoltaik Uygulamalar İçin Ultrasonik Spray Pyrolysis Tekniği İle Üretilen CdO:Pb VE CuO:In İnce Filmlerin Karakterizasyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

Prof. Dr. Vildan BİLGİN

.....

**Başkan**

Prof. Dr. İdris AKYÜZ

.....

**Üye**

Doç. Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN

.....

**Üye**

Doç. Dr. Kıvanç SEL

.....

**Üye**

Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

.....

**Üye**

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Barbaros DEMİRSELÇUK

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisansa başladığım dönemden itibaren bana her zaman destek olup güvenen, sıkıntıya düştüğüm her durumda bilgi ve birikimini hiçbir zaman benden esirgemeyen pek kıymetli hocam Prof. Dr. Vildan BİLGİN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (ESOGÜ) Fizik Bölümü Laboratuvarı'nda filmlerin ölçümlerinin alınmasında tüm yoğunluklarına rağmen yardımlarını esirgemeyen, her zaman tecrübelerinden yararlandığım ESOĞÜ Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE'ye, Sayın Prof. Dr. Ferhunde ATAY'a ve Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, sıkıntı yaşadığım noktalarda bana zaman ayıran, bilimsel bilgi ve tecrübelerine başvurduğum bölümümüz öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN'a, Sayın Doç. Dr. Kıvanç SEL'e, Dr. Emre COŞKUN'a ve Namık Kemal Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Kadir ERTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bana vermiş olduğu moral-motivasyon ve tez yazım aşamasında göstermiş olduğu yoğun çabaları için değerli arkadaşlarım Erhan TİRYAKİ, Esra KUŞ ve Ömer SERT'e teşekkür ederim.

Yaşantımın her döneminde bana her türlü desteği sağlayan, bugünlere gelmemdeki en büyük emeğe sahip; çok değerli anne ve babama sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Barbaros DEMİRSELÇUK

Çanakkale, Aralık 2016

## SİMGELER VE KISALTMALAR

$a$	Örgü sabiti
$b$	Örgü sabiti
$c$	Örgü sabiti
$\beta$	Yarı pik genişliği (FWHM)
$d$	Kalınlık, düzlemler arası mesafe
$eV$	Elektron volt
$E_g$	Yasak enerji aralığı
$(hkl)$	Miller indisleri
$nm$	Nanometre
$\Omega.cm$	Ohm.santimetre
$^{\circ}C$	Santigrat derece
$\text{Å}$	Angstrom
$\mu m$	Mikrometre
$\rho$	Özdirenç
$\mu$	Mobilite
$\sigma$	İletkenlik
$\lambda$	Dalga boyu
$\langle e \rangle$	Makro gerilme
$\delta$	Dislokasyon
$\theta$	Bragg açısı
$2\theta$	Kırınım açısı
SEM	Scanning Electron Microscope
SiO	Saydam İletken Oksit
XRD	X-Ray Diffraction
USPT	Ultrasonik Spray Pyrolysis Tekniği

## ÖZET

# FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN ULTRASONİK SPRAY PYROLYSIS TEKNIĞİ İLE ÜRETİLEN CdO:Pb VE CuO:In İNCE FİMLERİN KARAKTERİZASYONU

Barbaros DEMİRSELÇUK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Vildan BİLGİN

30/12/2016, 85

Bu tez çalışmasında, CdO:Pb ve CuO:In ince filmleri Ultrasonik Spray Pyrolysis Tekniği (USPT) kullanılarak mikroskop cam tabanlar üzerine 300°C taban sıcaklığında üretilmiştir. CdO ve CuO ince filmlerinin fotovoltaik uygulamalar için fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, sırasıyla Pb ve In elementleri katkı elementleri olarak tercih edilmiştir. Üretilen tüm filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla dört-uç tekniği kullanılarak özdirenç değerleri hesaplanmıştır. Filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu, mobilitesi ve taşıyıcı tiplerinin belirlenmesi amacıyla Hall etkisi sistemi kullanılmıştır. Filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X-Işını kırınım desenleri elde edilmiş ve bu desenlerden faydalanılarak filmlerin kristal yapıları, kristalleşme düzeyleri, tane büyüklükleri ve örgü sabitleri gibi yapısal parametreleri incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak filmlerin yüzeysel özellikleri belirlenmiştir. Filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi için UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak alınan geçirgenlik ve soğurma spektrumlarından faydalanılarak yansımaya değerleri, kırılma indisleri, sönüm katsayıları ve yasak enerji aralığı gibi optik parametreleri hesaplanmıştır. Yapılan tüm bu analizler sonucunda katkı elementleri Pb ve In'un sırasıyla CdO ve CuO ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkisi olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar sözcükler:** CdO:Pb, CuO:In, İnce Film, Ultrasonik Spray Pyrolysis, Elektrik ve Optik Özellikler, XRD, SEM, AFM

## ABSTRACT

### CHARACTERIZATION OF CdO:Pb AND CuO:In THIN FILMS PREPARED BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Barbaros DEMİRSELÇUK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Physics Thesis of Ph.D.

Advisor: Prof. Dr. Vildan BİLGİN

30/12/2016, 85

In this thesis study, CdO:Pb and CuO:In thin films were produced on microscope glass substrates at the substrate temperature of 300°C using Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique (USPT). In order to improve the physical properties of CdO and CuO thin films for photovoltaic applications, Pb and In elements are preferred as doping elements, respectively. Electrical resistivity values were calculated using a four-probe technique to investigate the electrical properties of produced all films. The Hall Effect system was used to determine the carrier concentration, mobility and carrier types of the films. In order to determine the structural properties of the films, X-ray diffraction patterns were obtained and structural parameters such as crystal structures, crystallization levels, grain sizes and lattice constants of the films were investigated by using these patterns. The surface properties of the films were determined using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Optical parameters such as reflection values, refractive indices, extinction coefficients and forbidden energy gap were calculated by using the transmittance and absorption spectra obtained using UV-VIS spectrophotometer to examine the optical properties of films. As a result of all these analyzes, it has been determined that the doping elements Pb and In have important influences on the physical properties of CdO and CuO thin films, respectively.

**Keywords:** CdO:Pb, CuO:In, Thin Films, Ultrasonic Spray Pyrolysis, Electrical and Optical Properties, XRD, SEM, AFM.



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU .....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	v
ÖZET .....	vi
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ .....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Güneş Hücreleri .....	2
1.3. CdO İnce Filmleri .....	5
1.4. CuO İnce Filmleri .....	7
1.5. Amaç .....	8
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	10
2.1. Giriş.....	10
2.2. CuO İnce Filmleri Üzerine Literatür Taraması .....	10
2.3. CdO İnce Filmleri Üzerine Literatür Taraması .....	13
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE METOT .....	18
3.1. Giriş.....	18
3.2. Ultrasonik Spray Pyrolysis Tekniği .....	18
3.3. CdO:Pb Filmlerinin Üretilmesi .....	21
3.4. CuO:In Filmlerinin Üretilmesi .....	22
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	24
4.1. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	24
4.1.1. Giriş .....	24
4.1.2. CdO:Pb Filmlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi .....	27
4.1.3. CuO:In Filmlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi .....	28
4.2. Yarıiletkenlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....	29

4.2.1. Giriş .....	29
4.2.2. CdO:Pb Filmlerinin XRD Desenleri .....	32
4.2.3. CuO:In Filmlerinin XRD Desenleri .....	37
4.3. Filmlerin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi .....	42
4.3.1. Giriş .....	42
4.3.2. CdO:Pb Filmlerinin SEM Görüntüleri .....	46
4.3.3. CuO:In Filmlerin SEM Görüntüleri .....	50
4.3.4. CdO:Pb Filmlerin AFM Görüntüleri .....	55
4.3.5. CuO:In Filmlerin AFM Görüntüleri .....	57
4.4. Yarıiletkenlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi .....	60
4.4.1. Giriş .....	61
4.4.2. CdO:Pb Filmlerin UV-VIS Spektrumları .....	62
4.4.3. CuO:In Filmlerin UV-VIS Spektrumları .....	68
BÖLÜM 5 .....	74
SONUÇ VE ÖNERİLER .....	74
5.1. Tartışma .....	74
5.2. Sonuçlar ve Öneriler .....	76
KAYNAKLAR .....	78
ÖZGEÇMİŞ .....	I

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.1. Silikon fotovoltaik hücrelerin zamana bağlı maliyet değişimleri.....	3
Şekil 1.2. Fotovoltaik hücrelerin dünya genelinde kullanımlarındaki büyüme hızları.....	3
Şekil 1.3. Farklı nesil güneş hücrelerinin yıllara bağlı verimlilik değişim değerleri.....	4
Şekil 1.4. Farklı nesil güneş hücrelerinin Global Pazarlama Payı.....	5
Şekil 1.5. Kübik yapıda bulunan CdO kristali (Asbrink, 1953). .....	6
Şekil 1.6. Monoklinik CuO krsital yapısı. ....	8
Şekil 1.7. Kübik Cu <sub>2</sub> O kristal yapısı.....	8
Şekil 3.1. Püskürtme başlığından çözelti akışı (Kılınç, 2006).....	19
Şekil 3.2. Damlacıkların tabana gelene kadar geçtiği süreçler (Özbaş, 1993). ....	19
Şekil 3.3. Ultrasonik spray pyrolysis tekniğinin şematik diyagramı (Demirselçuk 2010). ..	20
Şekil 3.4. Ultrasonik spray pyrolysis tekniğinin fotoğrafı.....	21
Şekil 4.1. Dört Uç Tekniğinin Şematik Diyagramı. ....	25
Şekil 4.2. Van der Pauw Tekniğinin Şematik Diyagramı.....	26
Şekil 4.3. Hall etkisinin şematik diyagramı.....	27
Şekil 4.4. Kristal içerisinde kırınımına uğrayan X-ışınları.....	30
Şekil 4.5. CdO:Pb ince filmlerinin x-ışını kırınım deseni. ....	34
Şekil 4.6. CdO:Pb filmlerine ait kırınım desenlerindeki kayma.....	35
Şekil 4.7. (002) piki için Pb katkı miktarına bağlı olarak D-β değişim grafiği. ....	37
Şekil 4.8. CuO:In ince filmlerinin x-ışını kırınım deseni. ....	39
Şekil 4.9. CuO:In filmlerine ait kırınım desenlerindeki kayma.....	41
Şekil 4.10. (111) piki için In katkı miktarına bağlı olarak D-β değişim grafiği. ....	42
Şekil 4.11. SEM'in çalışma prensibini gösteren şematik diyagram. ....	43
Şekil 4.12. SEM' de gelen elektron demeti ile numunenin etkileşmesi (Akyüz, 2005). ....	44
Şekil 4.13. AFM'nin çalışma prensibi. ....	45
Şekil 4.15. CdO filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.....	47
Şekil 4.16. CdO:Pb(%4) filmlerinin 5000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	47
Şekil 4.17. CdO:Pb(%4) filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	48
Şekil 4.18. CdO:Pb(%8) filmlerinin 15000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	48
Şekil 4.19. CdO:Pb(%8) filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	49
Şekil 4.20. CdO:Pb(%12) filmlerinin 15000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	49
Şekil 4.21. CdO:Pb(%12) filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	50
Şekil 4.22. CuO filmlerinin 15000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.....	51
Şekil 4.23. CuO filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.....	51
Şekil 4.24. CuO:In(%4) filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	52
Şekil 4.25. CuO:In(%4) filmlerinin 85000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	52
Şekil 4.26. CuO:In(%8) filmlerinin 15000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	53
Şekil 4.27. CuO:In(%8) filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	53
Şekil 4.28. CuO:In(%12) filmlerinin 15000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	54
Şekil 4.29. CuO:In(%12) filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları. ....	54
Şekil 4.30. CdO filmlerin AFM görüntüleri. ....	55
Şekil 4.31. CdO:Pb(%4) filmlerin AFM görüntüleri.....	56
Şekil 4.32. CdO:Pb(%8) filmlerin AFM görüntüleri.....	56
Şekil 4.33. CdO:Pb(%12) filmlerin AFM görüntüleri.....	57
Şekil 4.34. CuO filmlerin AFM görüntüleri. ....	58
Şekil 4.35. CuO:In(%4) filmlerin AFM görüntüleri.....	59
Şekil 4.36. CuO:In(%8) filmlerin AFM görüntüleri.....	59
Şekil 4.37. CuO:In(%12) filmlerin AFM görüntüleri.....	60

Şekil 4.39. CdO:Pb filmleri için $\alpha hv^2 \sim hv$ değişim grafiği.....	64
Şekil 4.40. CdO:Pb filmlerinin optik soğurma spektrumları.....	66
Şekil 4.41. CdO:Pb filmlerinin optik yansıma spektrumları.....	66
Şekil 4.43. CdO:Pb filmlerinin sönüm katsayılarının dalgaboyuna göre değişimi.....	68
Şekil 4.44. CuO:In filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.....	69
Şekil 4.45. CuO:In filmleri için $\alpha hv^2 \sim hv$ değişim grafiği.....	70
Şekil 4.48. CuO:In filmlerinin kırılma indislerinin dalga boyuna göre değişimi.....	73
Şekil 4.49. CuO:In filmlerinin sönüm katsayılarının dalga boyuna göre değişimi.....	73



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 3.1. CdO:Pb filmlerinin deney şartları, kalınlıkları ve numune kodları. ....	23
Çizelge 3.2. CuO:In filmlerinin deney şartları, kalınlıkları ve numune kodları. ....	23
Çizelge 4.1. CdO:Pb filmlerine ait özdirenç, mobilite, taşıyıcı yoğunluğu değerleri ve elektriksel iletim tipleri. ....	28
Çizelge 4.2. CuO:In filmlerine ait özdirenç, mobilite, taşıyıcı yoğunluğu değerleri ve elektriksel iletim tipleri. ....	29
Çizelge 4.3. CdO:Pb filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler. ....	36
Çizelge 4.4. CdO:Pb filmlerinin yarı pik genişlikleri, makrogerilme ve dislokasyon değerleri ....	37
Çizelge 4.5. CuO:In filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler. ....	40
Çizelge 4.6. CuO:In filmlerinin yarı pik genişlikleri, makrogerilme ve dislokasyon değerleri ....	42
Çizelge 4.7. CdO:Pb filmlerinin pürüzlülük değerleri. ....	57
Çizelge 4.8. CuO:In filmlerinin pürüzlülük değerleri. ....	60
Çizelge 4.9. CdO:Pb filmleri için belirlenen $E_g$ değerleri. ....	64
Çizelge 4.10. CuO:In filmleri için belirlenen $E_g$ değerleri. ....	70

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

### 1.1. Giriş

Günümüzün en büyük problemleri arasında enerjinin tüketimi ve bu tüketimi karşılayabilecek düzeyde üretimi oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Petrol, kömür ve türevi gibi enerji kaynaklarının gelecek yıllarda tükenebilir olması, bilim adamlarını alternatif enerji kaynaklarına ve bunlar üzerindeki çalışmalara yönlendirmektedir. Enerjinin daha ekonomik ve bol miktarda üretimi ve çevreye daha az zarar vermesi için birçok alternatif yöntem düşünülmektedir. Bunlar arasında en yüksek üretim potansiyeline sahip olarak, güneş enerjisi temelli fotovoltaik güneş hücreleri ve rüzgar enerjisi temelli rüzgâr türbinleri gibi yenilenebilir enerji kaynakları yer almaktadır.

Fotovoltaik güneş hücreleri üzerine yapılan araştırmalar yoğunlaşarak devam etmekte olup özellikle verimlilik artışı ve maliyet azaltıcı yöntemler üzerinde çalışılmaktadır. Bu kapsamda güneş hücrelerinin temelini oluşturan yarıiletken malzemelerin üretimi, ekonomik üretim teknikleri ve fotovoltaik güneş hücrelerinde kullanıldıkları katmanlara göre fiziksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin optimum seviyelere ulaştırılması üzerine yapılan araştırmalara yoğun ilgi gösterilmektedir.

Silisyum (Si) tabanlı olarak üretilen güneş hücreleri özellikle mevcuda nispeten yüksek verimlilikleri sebebiyle piyasanın büyük bir bölümüne hâkimdir. Tek kristal ve çoklu kristal olarak üretilen Si tabanlı güneş hücreleri bugün itibarıyla laboratuvar koşullarında yaklaşık %46 dolaylarında verimlilik göstermektedir. Fakat yüksek maliyetli Si tabanlı güneş hücrelerine alternatif olabilecek daha ekonomik yapılar üzerine yapılan çalışmalar; kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum galyum selenür (CIGS) güneş hücreleri üzerine yoğunlaşmaktadır. Özellikle son yıllarda yapılan laboratuvar çalışmalarında CdTe tabanlı güneş hücrelerinin üretimine, geliştirilmesine ve kullanımına yönelik çalışmalar artmaya başlamıştır. Bu durum da yaklaşık son 10 yıldır CdTe tabanlı güneş hücrelerindeki verimlilik değerini %9 değerlerinden yaklaşık %16 dolaylarına çıkartmıştır (Green ve ark., 2010).

Gelişmekte olan güneş hücreleri teknolojisi içerisinde; pencere katmanı olarak kadmiyum oksit (CdO) ve soğurucu katman olarak da bakır oksit (CuO) ince filmleri özellikle çoklu eklem yapıları içerisinde kullanılabilir ve geliştirilebilir potansiyele sahip malzemeler olarak görülmektedir. Özellikle p-tipi özellik gösteren CuO ince filmleri, uygun yapısal özellikleri bulunan n-tipi malzemeler ile birlikte eklem yapılarında kullanılmak için oldukça elverişlidir. CdO ince filmleri ise genel olarak güneş hücreleri içerisinde pencere

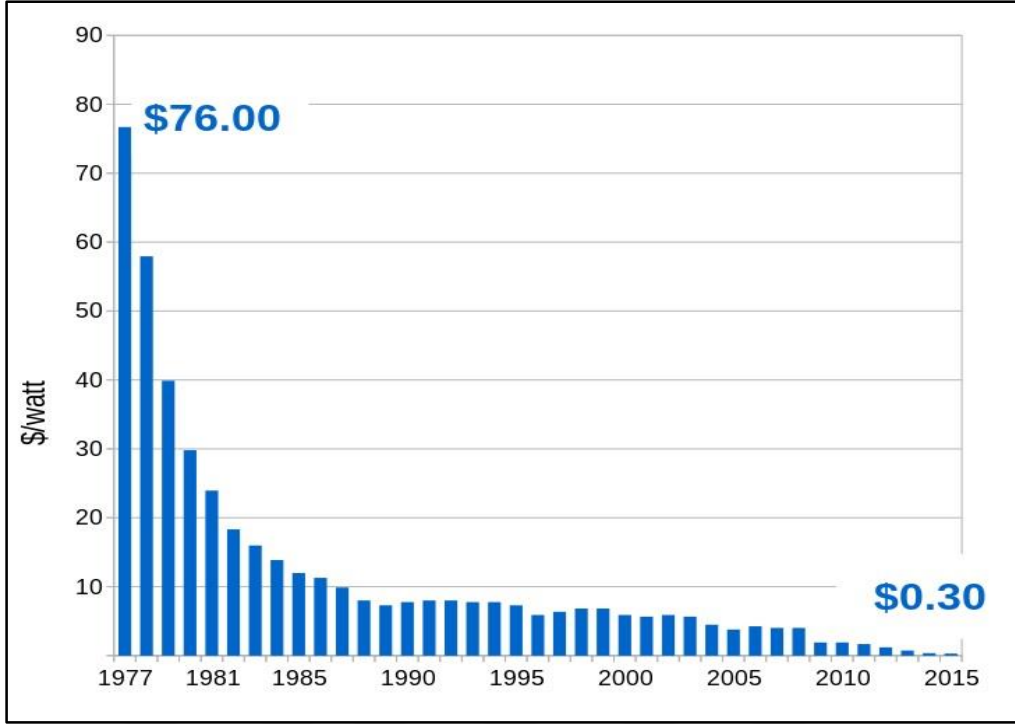
katmanı olarak kullanılmaktadır. CdO ince filmlerinin yüksek elektrik iletkenliğe, yüksek taşıyıcı mobilitesine ve görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik değerlerine sahip olması sebebiyle güneş hücrelerinde pencere katmanı olarak kullanım potansiyeli yüksek bir malzeme olarak görülmektedir.

## 1.2. Güneş Hücreleri

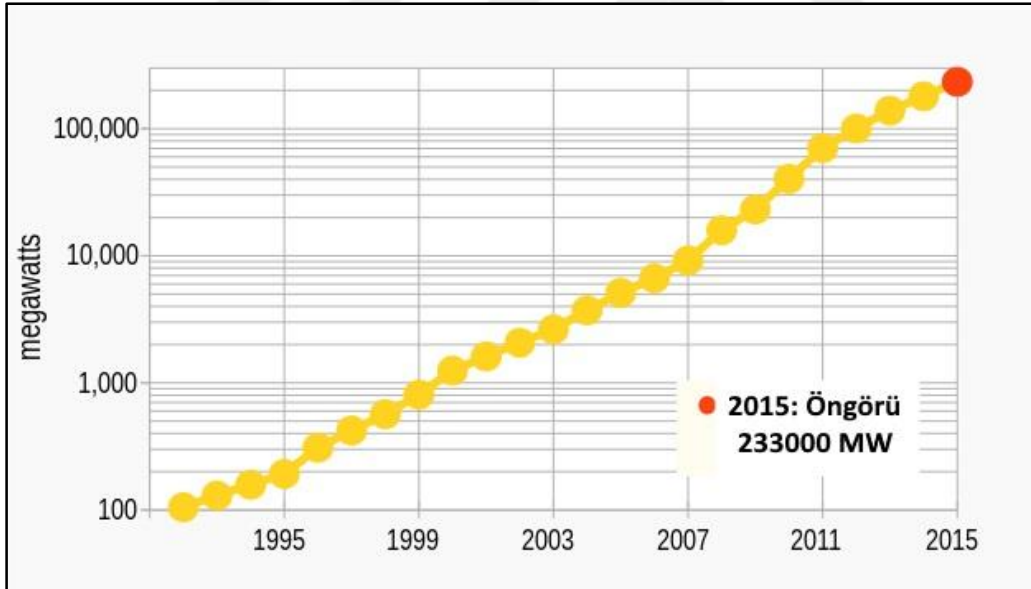
Güneş hücreleri, ışık enerjisinin yarıiletkendeki elektrik yüklerini serbest hale getirerek motor ya da lambalar gibi çalışmasını sağlayan cihazlardır. Başka bir deyişle, fotovoltaiik etkiden yararlanarak ışığı doğrudan elektrik enerjisine dönüştürürler (“Solar Cell”, 2016).

Fotovoltaiik etki deneysel olarak ilk kez Fransız fizikçi Edmond Becquerel tarafından 1839 yılında fark edilmiştir. Willoughby Smith ise 1873 yılında ışığın selenyum üzerinden geçişinde oluşan elektrik akımı üzerine çalışmalar yapmıştır. 1883 yılında Charles Fritts selenyum ve altından oluşan yarıiletken eklemi inşa ederek ilk fotovoltaiik hücreyi yapmıştır. Oluşturmuş olduğu yapı yaklaşık olarak %1 civarında verimlilik göstermiştir (Gevorkian, 2007). 1905 yılında Albert Einstein ışığın kuantum teorisiyle fotovoltaiik etkinin anlaşılmasında büyük katkı sağlamıştır (“The Nobel Prize in Physics 1921”, 2014). 1941 yılında Vadim Lashkaryov CuO<sub>2</sub> ve gümüş sülfürden oluşan p-n eklemine keşfetmiştir (Lashkaryov, 1941). Russell Ohl transistörler üzerinde çalışırken modern yarıiletken eklemli güneş hücrelerinin patentini alacak çalışmalar yapmıştır (Light sensitive device, 1946). İlk kez üretimi tamamlanan ve halka satışı sunulan fotovoltaiik hücre ise 1954 yılında Bell laboratuvarlarında Darly Chapin, Calvin Souther Fuller ve Gerlad Pearson tarafından yapılmıştır (Tsokos, 2010).

Şekil 1.1 ve Şekil 1.2’de sırasıyla en sık kullanım potansiyeline sahip Si-tabanlı hücrelerin zamana bağlı maliyet değişimleri ve fotovoltaiik hücrelerin büyüme hızları verilmektedir. Her iki şekilden de açıkça görülmektedir ki; güneş hücreleri üzerine yapılan çalışmaların her geçen gün yoğun bir şekilde artması, hem fotovoltaiik verimlilik değerlerinde artışa hem de maliyet konusunda azalışa sebep olmuştur. Bu durum da fotovoltaiik hücrelerin kullanımlarındaki yaygınlaşmanın çarpıcı bir şekilde artmasına sebep olmuştur.



Şekil 1.1. Silikon fotovoltaik hücrelerin zamana bağlı maliyet değişimleri.



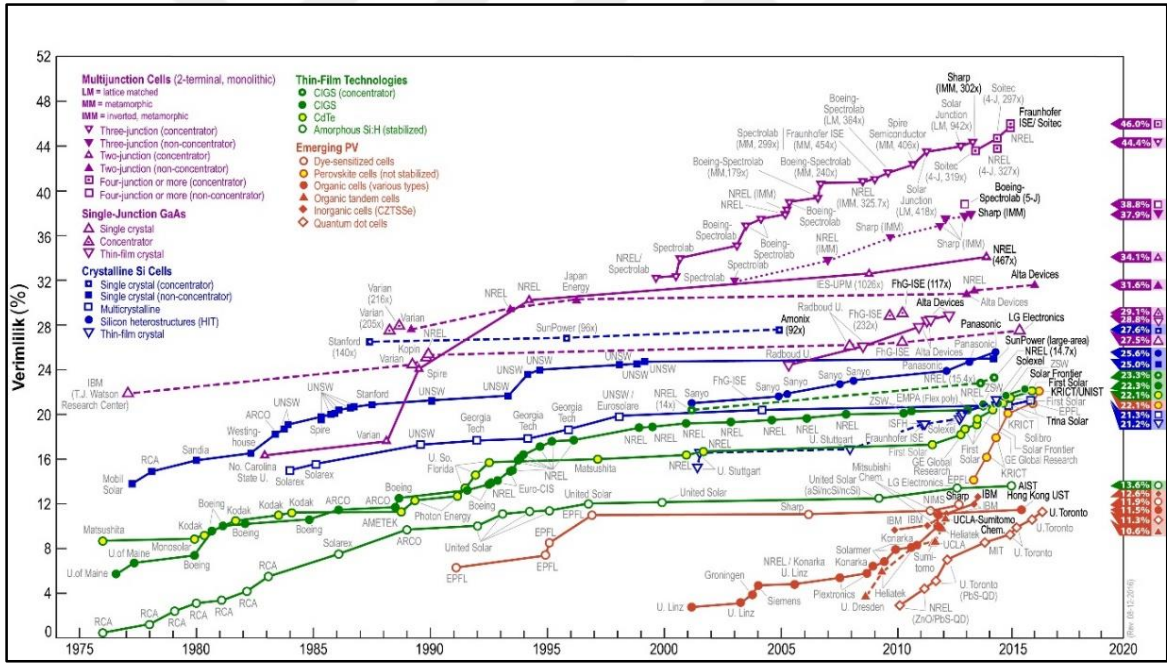
Şekil 1.2. Fotovoltaik hücrelerin dünya genelinde kullanımlarındaki büyüme hızları.

Güneş hücreleri yapıldıkları yarıiletken malzemelerin isimleri ile adlandırılır. Güneş paneli olarak yeryüzüne ulaşan ışığı soğurmak için kullanılabildikleri gibi uzay uygulamalarında ki araştırmalar içinde kullanılabılırler. Ayrıca bazı güneş hücreleri tek bir katmandan oluşabileceği gibi çoklu katman yapısında da oluşturulabilir.

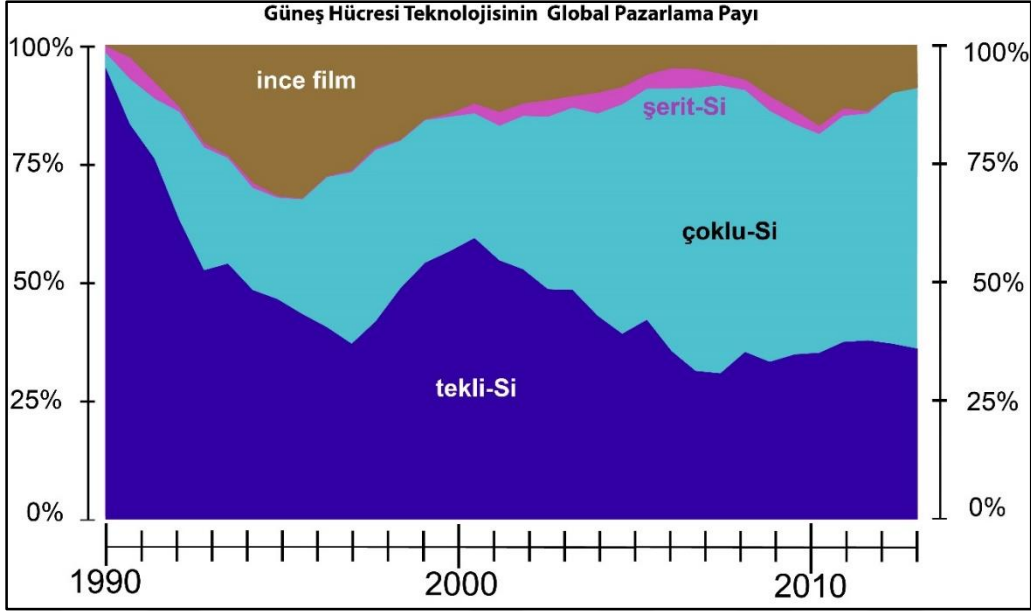


Güneş hücreleri birincil, ikinci ve üçüncü nesil hücreler olarak üçe ayrılmaktadırlar. Birincil nesil güneş hücreleri kristal silisyumdur ve polikristal-monokristal olarak ikiye ayrılmaktadır. Bu nesile ait güneş hücreleri nispeten yüksek verimlilikleri sebebiyle şu anda piyasanın büyük bir bölümüne sahiptir. İkincil nesil güneş hücreleri ise amorf silisyum, CdTe ve CIGS ince filmleri gibi malzemelerden oluşurlar ve ince film güneş hücreleri olarak adlandırılırlar. Bu güneş hücreleri ise genel olarak güç santralleri ve ufak güç sistemleri için kullanılmaktadır. Üçüncü nesil güneş hücreleri ise araştırma geliştirme çalışmalarının devam ettiği ve gelecek vaat eden materyaller içerir. Teorikte ulaşılan verimlilik değerlilikleri şu an piyasada olan güneş hücrelerine göre çok daha fazladır. Güneş hücreleri üretiminde kullanılan materyaller ve sistemler genel olarak maliyeti düşürüp verimliliği artırma amaçlıdır.

Şekil 1.3 ve Şekil 1.4.'de sırasıyla, farklı nesil fotovoltaik güneş hücrelerinin yıllar içerisindeki verimlilik artış değerleri ve global pazarlama payı değişimleri verilmektedir.



Şekil 1.3. Farklı nesil güneş hücrelerinin yıllara bağlı verimlilik değişim değerleri.



Şekil 1.4. Farklı nesil güneş hücrelerinin Global Pazarlama Payı.

Şekil 1.3. ve 1.4.'den görüleceği üzere; çoklu ve tekli yapılardan oluşan silisyum egemenliğindeki güneş hücrelerine en büyük alternatif olarak ince film güneş hücreleri görülmektedir. Verimlilik-maliyet oranlarına bağlı olarak piyasadaki kullanım alanları ve miktarları değişkenlik gösteren ince film güneş hücrelerinin verimlilik değerleri yaklaşık olarak %20 seviyelerine ulaşmıştır. İnce film teknolojisi güneş hücresi içerisindeki aktif materyalin miktarını azaltmayı amaçlamaktadır. En çok kullanılan çeşidi iki cam arasına konulan aktif materyal ile yapılan sandwich tipli güneş hücresidir. Tek silisyum kristallere göre daha ağır olmalarına rağmen ekolojik açıdan daha avantajlıdır. Mali açıdan kristal silisyum yapılarıyla mücadele edebilen tek ince film CdTe ince filmleridir. Ancak gerek kadmiyumun zehirli olması gerekse de tellür rezervlerinin sınırlı olması CdTe ince filmlerine olan ilgiyi günden güne azaltmaktadır. CIGS ise; diğer ince film materyalleri arasında en yüksek verimlilik alanıdır. Günümüzde bu ince filmler üzerine yapılan araştırmalar genel olarak maliyeti düşürücü ve vakumsuz üretim tekniklerinin yaygın kullanımı üzerinedir. GaAs yarıiletken, tek kristal ince film güneş hücreleri içinde kullanılmaktadır. GaAs hücreleri maliyet açısından pahalı olmalarına rağmen tek eklemler güneş hücreleri arasında verimlilik açısından ilk sıradadır.

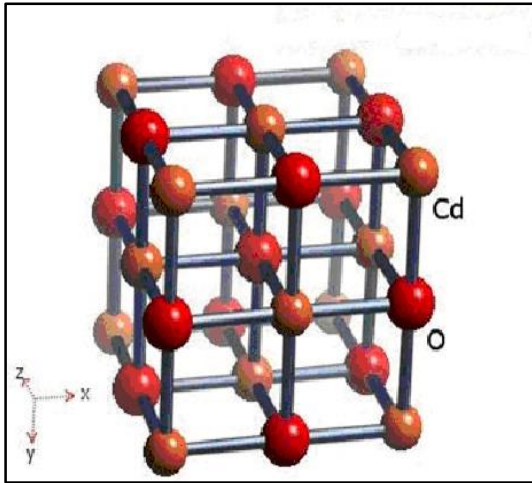
### 1.3. CdO İnce Filmleri

Metal oksit ince filmleri optik, termal, elektronik devreler ve güneş hücreleri gibi çok çeşitli teknolojik alanlarda kullanılmaktadır. Saydam iletken oksitler (SİO) optoelektronik

devrelerde kullanım açısından oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Zhao, 2002). CdO ince filmleri de yüksek elektrik iletkenlikleri ve optik geçirgenlik özellikleri sebebiyle yaygın olarak kullanılan saydam iletken oksitlerdendir. CdO bunların yanı sıra geçirgen kontak malzemesi ve özellikle p-tipi CdTe güneş hücrelerinde pencere materyali olarak da kullanılabilir (Ferro, 2000).

CdO bileşiği periyodik tabloda II. grupta bulunan Cd elementi ile VI. grupta bulunan O elementlerinden oluşan II-VI grubu bileşiğidir. Şekil 1.5.' de verilen kübik yapıya sahip CdO, n-tipi bir yarıiletken olup yasak enerji aralığı farklı CdO faz yapılarına göre değişken değerler alabilmektedir. CdO yapıları için yasak enerji aralığı üretim tekniklerine ve üretim parametrelerine bağlı olarak 2,2 eV ile 2,8 eV dolaylarında değişebilmektedir (Kumar ve ark, 2016).

CdO diğer saydam iletken oksitlere kıyasla daha dar bir yasak enerji aralığına sahiptir, bu özellikleri daha az tercih edilmesine yol açsa da CdO bazı elektrik-optik özellikleri sebebiyle tercih edilen malzemeler arasında yer almaya devam etmektedir. CdO elektron mobilitesi değerleri ( $\mu=130\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) baz alındığında diğer SİO malzemelere göre önemli avantajlar sağlamaktadır (Cruz ve ark., 2005). Yüksek elektron mobilitesine sahip olması elektriksel iletkenliği açısından oldukça önemlidir. Düşük elektriksel öz direnç  $4,87 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  ve görünür-kızılötesi bölgede yaklaşık olarak %75 dolaylarında optiksel geçirgenlik değerleri bulunması CdO malzemesini ön plana çıkarmaktadır (Ma ve ark., 2003).



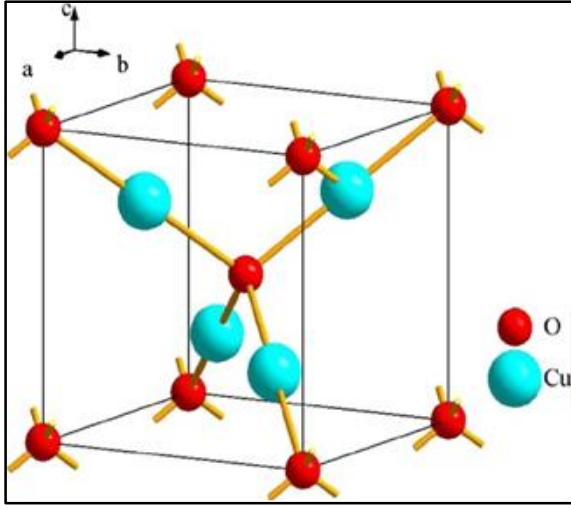
Şekil 1.5. Kübik yapıda bulunan CdO kristali (Asbrink, 1953).

CdO yarıiletken ince filmleri farklı üretim teknikleriyle üretilebilir. Bunlar arasında ultrasonik kimyasal püskürtme, iyon demet saçtırma ve manyetik saçtırma, sol-gel, lazer çöktürme, kimyasal buhar biriktirme gibi birçok farklı üretim tekniği bulunmaktadır (Cruz

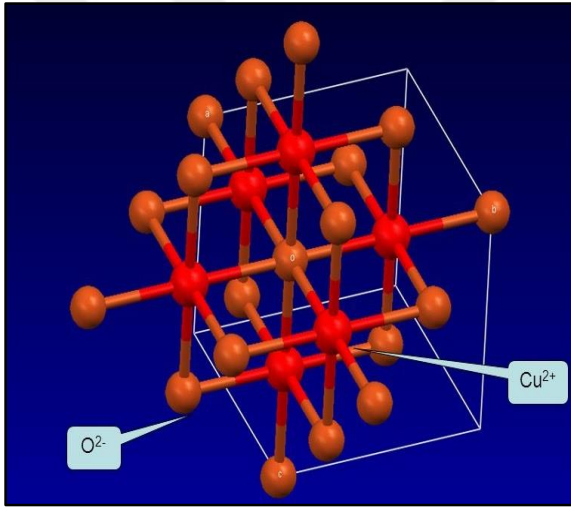
ve ark., 2007; Gupta ve ark., 2008; Vigil ve ark., 2001; Subramanyam ve ark., 1998; Salunhke ve Lokhande, 2008). CdO genel olarak yüzey merkezli kübik sodyum klorür (NaCl) yapısında bulunmaktadır. Örgü parametrelerinden  $a=4,69 \text{ \AA}$  değerindedir ve yoğunluğu  $8.150 \text{ g/cm}^3$  olarak belirlenmiştir. Erime noktası  $1427 \text{ }^\circ\text{C}$  ve kaynama noktası ise  $1559 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak bilinmektedir. CdO bileşiğinin molar kütlesi ise yaklaşık olarak  $128.41 \text{ g.mol}^{-1}$  değerindedir.

#### 1.4. CuO İnce Filmleri

Nano yapılar ve güneş hücreleri üzerine yapılan çalışmalarda sıklıkla katkılı ve katkısız CuO ince filmleri kullanılmaktadır. Cu basit kimyasal yapısı, ucuz oluşu ve yüksek elektriksel iletkenlik değerleri ile oldukça yaygın olarak tercih edilen bir bileşiktir. CuInSe<sub>2</sub>(CIS) ve CuInGaSe<sub>2</sub>(CIGS) yarıiletken nano materyallerinde kullanılmaktadır (Tang ve ark., 2008). CIS ve CIGS yapıları özellikle güneş hücresi ve fotovoltaik uygulamalarda son yıllarda kullanım alanı giderek artan malzemelerdir. Cu atomunun en basit bileşiklerinden biri olan CuO'de yüksek sıcaklıklarda süper iletkenlik ve spin dinamiği gibi çok önemli fiziksel özelliklere sahiptir. CuO iletilen ışık altında kahverengi, yansıtıcı ışık altında ise hafif altın tonlarında açık gri renkte bulunmaktadır (Asbrink ve Norrby, 1953). CuO ileri derecede ısı iletkenliği sebebiyle de makine parçalarında ısı iletken olarak kullanılabilir (Chang ve ark., 2005). Ayrıca CuO, gümüş oksite (AgO) göre daha ucuz olması sebebiyle polimerlerle de karıştırılıp benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip bir malzeme haline getirilebilir. CuO, SiO grubunda bulunan en önemli p-tipi yarıiletkenidir. CuO, I-VI grubu bileşiği olup yapısal olarak kübik ve monoklinik olarak iki farklı fazda görülebilir. Şekil 1.6 ve Şekil 1.7'de verildiği gibi; CuO genel olarak monoklinik fazda olup Cu<sub>2</sub>O kübik fazda görülmektedir. Kübik kristal yapıda bulunan Cu<sub>2</sub>O için örgü sabiti  $a=4,2669 \text{ \AA}$  dur. Monoklinik kristal yapıda bulunan CuO için örgü sabitleri  $a=4,685 \text{ \AA}$ ,  $b=3,428 \text{ \AA}$  ve  $c=5,132 \text{ \AA}$  dur. Cu<sub>2</sub>O, 2,1 eV ile 2,6 eV aralığında değişen yasak enerji aralığına sahiptir ve güneş hücrelerinde kullanımı oldukça yaygındır (Palache ve ark., 1944). Bununla beraber CuO, 1,7 eV ile 2,1 eV aralığında değişen yasak enerji aralığına sahiptir ve güneş hücrelerinde absorplayıcı tabaka olarak kullanılma potansiyeline sahiptir.



Şekil 1.6. Monoklinik CuO krsital yapısı.



Şekil 1.7. Kübik Cu<sub>2</sub>O kristal yapısı.

### 1.5. Amaç

Dünyanın enerji ihtiyaçları düşünüldüğü zaman güneş hücreleri bu ihtiyaçların karşılanmasında önemli rol oynamaktadır. İlk kullanımına başlanıldığı yıllardan bu yana büyük gelişim gösteren fotovoltaik uygulamalar, giderek artan uygulama alanlarıyla enerji ihtiyaçlarının karşılanmasında büyük rol oynamaktadır. Fotovoltaik uygulama alanları arttıkça üzerlerinde yapılan çalışmalar doğru oranla artmaktadır. Özellikle maliyet ve verimlilik anlamında yapılmakta olan çalışmalarda güneş hücrelerinin daha verimli hale getirilip maliyetinin de düşürülmesi amaçlanmaktadır.

Güneş hücreleri yapımında kullanılan malzemeler yapılan çalışmaların kalbini oluşturmaktadır. Seçilen malzeme maliyet açısından uygun ise verimliliği arttırılmaya

çalışılmakta, verimlilik açısından istenilen değerlere ulaşıldığında ise maliyeti azaltılmaya çalışılmaktadır.

Yarıiletken malzemeler istenildiği zaman değiştirilebilen fiziksel özellikleri ve güneş enerjisi spektrumundan yararlanabilme açısından fotovoltaik uygulamalar için oldukça kullanışlı malzemelerdir. CdO, CdTe, CdSe, CuO gibi yarıiletken malzemeler göstermiş oldukları fiziksel özellikler sebebiyle bu tip uygulamalar için aranan malzemeler olmuşlardır.

Bu tez çalışmasında; fotovoltaik güneş hücrelerinde sırasıyla pencere ve soğurucu tabaka olarak kullanılan CdO ve CuO ince filmleri, maliyeti düşürmek adına ekonomik bir üretim tekniği olan Ultrasonik Spray Pyrolysis tekniği kullanılarak üretilmişlerdir. CdO ve CuO ince filmlerinin fiziksel ve yapısal özelliklerinin kullanıldıkları tabaka özelliklerine uygun bir şekilde üretilmesi ve optimum özelliklere sahip olması, dolayısı ile kullanıldıkları fotovoltaik hücre verimliliğine olumlu etkilerinin sağlanabilmesi için katkılama işlemi yapılmıştır. Geniş bir literatür taraması sonucunda; uygun fiziksel özelliklerinin elde edilebilmesinde katkı sağlayacağı düşünülen Pb katkı elementi CdO ince filmleri için tercih edilirken, CuO filmleri için ise In elementi tercih edilmiştir. Bu tez çalışmasının amacı, CdO ve CuO ince filmlerin ekonomik bir şekilde üretmek; uygun katkı elementleri ve miktarları ile fiziksel özelliklerinde iyileşmeler sağlayarak fotovoltaik güneş hücrelerinde verimli ve uygun maliyetli olarak kullanım potansiyellerini araştırmaktır.

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Giriş

CdO ve CuO ince filmleri üzerine uzun yıllardan bu yana yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Literatürde genişçe yer bulan bu çalışmalarla yariletken ince filmlerin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi ya da daha ucuza mal edilebilmesi en önemli amaçtır. Yapılan bu tez çalışmasında analiz sonuçlarının yorumlanmasında ve teknolojik açıdan üretilen ince filmlerin verimliliklerini kıyaslamak bakımından geniş bir literatür taraması yapılmıştır. Faydalanılan bu literatür çalışmalarından bir kısmı bu bölümde kısa bir şekilde özetlenmiştir.

#### 2.2. CuO İnce Filmleri Üzerine Literatür Taraması

Terasako ve ark. (2015) yapmış oldukları çalışmada, kimyasal banyo çökertme metoduyla n-ZnO/p-CuO heteroyapılarını oluşturmuşlardır. Üretilen ince filmler 200-300 °C aralığındaki sıcaklıklarda tavlandıktan sonra p-tipi özellik göstermiştir. İnce filmlerin elektriksel özellikleri ve akım-voltaj değerleri tavlama sıcaklığına bağımlılık gösterip 250-300 °C aralığında en düşük değerlerini vermiştir. Filmlerin XRD analizleri sonucunda en şiddetli pikin (002) CuO'a ait olduğu gözlenmiştir. Bu pikin şiddeti, FWHM değerlerinin azalmasına rağmen tavlama sıcaklığının artmasıyla artmıştır. Alınan elektrik ölçümlerinde tavlama sıcaklığının 250 °C üzerindeki artışlarında direncin azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak CuO fazlarının Cu(OH)<sub>2</sub> fazlarına dönüşümü ve akseptör gibi davranan Cu atomu boşluklarının olduğu düşünülmüştür. J-V eğrisinde eşik voltajının tavlama sıcaklığına bağımlı olduğu görülmüştür. En düşük V<sub>th</sub> (eşik voltajı) değeri 250-300 °C aralığında ortaya çıkmaktadır.

Jan ve ark. (2015) CuO nanoyapılarına Sn katkısı yaparak yapısal, optik karakterlerini incelemişlerdir. CuO:Sn (%4,6,10) yapıları kimyasal banyo tekniği ile üretilmiştir. Alınan XRD sonuçlarında filmlerin en şiddetli piklerinin (111) olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Sn katkısı ile beraber pik şiddetlerinde azalma ve en şiddetli pikin 2θ değerinde artış görülmüştür. İnce filmlerin ortalama kristal büyüklükleri 15-19 nm arasında değişmektedir. Raman spektroskopisi ile p-tipi CuO fazları belirlenebilmiştir. 357 cm<sup>-1</sup> ve 617 cm<sup>-1</sup> belirlenen iki faz CuO fazlarıdır. Yapılan optik analizler sonucu CuO yasak enerji aralığı 2,81 eV olarak bulunmuş ve Sn katkısıyla beraber değeri 2,09 eV'a düşmüştür.

Bayansal ve ark. (2016) SILAR metodu ile CuO:Sn ince filmlerini cam tabanlar üzerine büyütmişlerdir. Daha sonra ince filmlerin yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri üzerine analizler yapılmıştır. Yüzeysel analizler sonucunda tane büyüklüğünün Sn katkısı ile 110 nm'den 43 nm'ye düştüğü gözlenmiştir. Yapısal analiz sonuçlarında ise artan Sn katkısı ile birlikte SnO<sub>2</sub>'e ait yeni fazlar belirmiştir. Optik analizlerde ise ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları ve geçirgenlik değerleri Sn katkısı ile artış göstermiştir. Raman spektroskopisi de oluşan fazları doğrulamıştır ve bu fazlar Sn katkısı ile birlikte kaymaya uğramıştır.

Morales ve ark. (2004) Ultrasonik Spray Pyrolysis tekniğini kullanarak 200-300 °C sıcaklık aralığında paslanmaz çelik üzerine CuO ince filmlerini üretmişler ve Li hücrelerindeki performanslarını incelemiştir. SEM görüntüleri ince film kalınlıklarının 450-1250 nm arasında değiştiğini ve AFM görüntüleri ise parçacık boyutlarının 30-160 nm aralığında değiştiğini göstermiştir. XRD grafikleri yalnızca CuO piklerinin oluştuğunu göstermiş ve XPS analizleri de bu sonucu doğrulamıştır.

Chuai ve ark. (2015) Ce katkılı CuO ince filmlerini kimyasal biriktirme metodu ile üretmişlerdir. Üretilen filmler daha sonra 820 °C'de 2 saat boyunca tavlantıya tabi tutulmuşlardır. Filmlerin analizleri için XRD, FESEM, TEM, PL ve UV-VIS spektrometresi kullanılmıştır. Ayrıca ince filmlerin manyetik özellik gösterip göstermediğini belirlemek için VSM analizlerine alınmıştır. Alınan optik analizler sonucunda direkt bant yapısına sahip olduğu görülmüş ve katkısız CuO ince filmlerinin yasak enerji aralıkları 1,75 eV olarak belirlenmiştir. Ce katkısıyla beraber yasak enerji aralığı 1,68 eV seviyesine düşmüştür. PL spektrumlarında katkısız ve Ce katkılı ince filmlerde 325 nm'de uyarılma gözlenmiştir. 358 nm'de CuO partiküllerine ait güçlü bir emisyon piki de gözlenmiştir. XRD analizleri sonucunda oluşan ve şiddeti artan bazı pikler Ce iyonlarının yapıya dahil olduğunu göstermiştir. Ayrıca başlangıçta manyetik özellik göstermeyen CuO ince filmleri Ce katkısıyla beraber manyetik özellik göstermeye başlamıştır.

Abdelmounaim ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada, CuO ince filmleri 350°C'de USP tekniği ile üretilmiştir. 0,05M-0,03M aralıklarında farklı molaritelerde ürettikleri ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerindeki değişimleri incelemiştir. 0,05M-0,03M'luk konsantrasyonlarda hazırlanan ince filmlerde CuO'nun tek fazlı pikleri görülmüştür. 0,2M ve 0,3M'luk konsantrasyonlarda yapılan ince filmler ise ikincil faz olan Cu<sub>2</sub>O görülmüştür. Hesaplanan tanecik değerlerinin de artan molaritiyle beraber artış gösterdiği gözlenmiştir. Optik analizler sonucunda 0,05M konsantrasyonda hazırlanan CuO ince filmleri en iyi geçirgenlik değerlerini vermiştir.



Jayaprakash ve ark. (2015) saf CuO ve Zn katkılı ince filmleri Sol-Gel metodu ile üretmişlerdir. Farklı konsantrasyonlarda ürettikleri bu ince filmlerin tamamını 400 °C’de tavlamışlardır. Alınan optik ölçümler sonucunda hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri %2-4-6-8-10 oranında değişen Zn katkısı ile birlikte düşmüştür. Saf durumda ki CuO için yasak enerji aralığı 3,83 eV olarak hesaplanırken %10 Zn katkısı ile 3,53 eV’a düşmüştür. Üretilen ince filmlerin XRD analizlerinde en şiddetli pik (111) yöneliminde gözlenip katkıyla beraber pik şiddetleri değişse de ortaya çıkan piklerde çok değişiklik gözlenmemiştir.

Sonia ve ark. (2015) hidrotermal metodu ile Zn katkılı CuO nano yapılarını oluşturmuşlardır. Üretimi tamamlanan nano yapıların yapısal ve optik analizleri alınmıştır. %3-5-7 oranında Zn ile katkılanan CuO nano yapılarında ZnO’ya ait herhangi bir kırınım pikine rastlanmamıştır. (110) ve (220) en şiddetli pikler olarak gözlenmiştir. Optik analizler sonucunda CuO:Zn nano yapılarının UV bölgesine ait sayılabilecek 391 nm’de güçlü bir soğurma yaptığı gözlenmiştir. Zn katkısı ile beraber 422-436 nm aralıklarında da soğurmalar yaptığı gözlenmiştir. Katkısız CuO ince filmleri için yasak enerji aralığı 3,01 eV olarak hesaplanıp Zn katkısı ile bu değer 2,49 eV’a gerilemiştir.

Singh ve ark. (2011) USP tekniğini kullanarak cam tabanlar üzerine 300-350-400°C taban sıcaklıklarında CuO nano kristal yapılarını oluşturmuşlardır. Alınan XRD ölçümleri sonucunda yapılan analizler nano yapıların (002) ve (111) baskın yönelimlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Cu<sub>2</sub>O’ya ait herhangi bir pike rastlanmamış olup XRD desenleri üzerinde bulunan bütün piklerin CuO yapılarına ait olduğu belirlenmiştir. Taban sıcaklıklarının artışıyla beraber (111) yönelimlerine ait piklerin şiddetleri de artmıştır. Ortalama tanecik büyüklükleri 75 nm olarak belirlenmiş ve taban sıcaklığının artmasıyla 45 nm civarına düşmüştür. Alınan elektrik ölçümleri sonucunda hesaplanan aktivasyon enerjileri katkı oranıyla beraber artış göstermiştir.

Yıldız ve ark. (2014) daldırmalı kaplama yöntemi ile cam tabanlar üzerine %1-5-10 In katkılı ve katkısız CuO olmak üzere büyütülmüştür. Alınan optik ölçümler sonucunda yasak enerji aralığı katkısız CuO ince filmleri için 1,24 eV olarak hesaplanırken In katkısı ile beraber bu oran 1,46 eV civarına çıkmıştır. XRD sonuçlarından elde edilen piklere göre belirlenen tanecik büyüklükleri In katkısı ile azalmıştır. Aynı XRD sonuçlarından en şiddetli pikler (111) ve (200) olarak belirlenmiştir. Sıcaklığa bağımlı olarak alınan öz direnç değerleri karışık bir yapı göstermiştir. Başlangıç In katkısı ile düşen öz direnç değerleri daha sonra artış göstermiştir.

Bhuvaneshwari ve Gopalakrishnan (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, %2-6 oranlarında Cr katkılı ve katkısız CuO nano yapıları hidrotermal metodu ile üretilmişlerdir. Nano yapıların XRD, PL ve elektrik analizleri yapılmıştır. Ayrıca sensör olarak kullanılıp kullanılmayacağı da test edilmiştir. PL analizleri sonucunda bütün numuneler için 415 nm civarında güçlü bir emisyon piki elde edilmiştir. Bunun yanı sıra 460-497 nm civarında zayıf bir mavi emisyon piki de gözlenmiştir. 567-569 nm civarlarında ise daha önce görülmeyen pikler gözlenmiştir. Bunların Cr katkısı ile oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca alınan XRD ölçümleri nano yapıların (002) ve (111) yönelimlerinde olduklarını göstermektedir.

Singh ve Bedi (2011) cam tabanlar üzerine 300-400 °C'de değişen sıcaklıklarda ve 10-30dk arasındaki püskürtme sürelerinde CuO nano yapılarını oluşturmuşlardır. 300 °C'de üretilen CuO nano yapıları için hesaplanan kristal boyutu yaklaşık olarak 18 nm'dir. (002) düzleminde ki pikler tercihli yönelim olarak kabul edilmiştir ve en şiddetli pikler olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra (111) yöneliminde de şiddetli pikler gözlenmiştir. 300 °C'de üretilen nano yapılar için pik şiddetlerinin maksimum değerlikte olduğu belirlenmiştir. Yüzeysel analizler sonucunda 300 °C'de 225 nm olarak hesaplanan tanecik büyüklükleri sıcaklığın 400 °C'ye çıkmasıyla 500 nm değerlerine ulaşmıştır. Sensör özelliklerinde incelenen nano yapılarının hesaplanan en iyi değerleri 300 °C'de üretilen CuO'lar için bulunmuştur.

Woo Oh ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO ve NiO nano kristallerini USP yöntemiyle üretmişlerdir. Bu ince filmlerin XRD, SEM ve TEM ölçümleri alınarak analizleri yapılmıştır. Analiz işlemlerinden sonra nano kristaller 300-900 °C sıcaklık aralığında tavlama yapılmıştır. Yapısal ölçümler sonucunda tavlama sıcaklığı arttıkça oluşan piklerin şiddetleri ve keskinlikleri artış göstermiştir. CuO yapılarına ait (111) ve (002) pikleri en şiddetli pikler olarak belirlenmiştir. CuO için hesaplanan kristal büyüklüğü 500 °C'ye kadar artış göstermiş fakat daha yüksek tavlama sıcaklıklarına çıkıldıkça önemli bir değişim göstermemiş ve 45 nm civarında kalmıştır. Değerlendirilen bütün ölçümler sonucunda 500 °C, CuO için en iyi sonuçları veren tavlama sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

### **2.3. CdO İnce Filmleri Üzerine Literatür Taraması**

Galvan ve ark. (2016) darbeli lazer biriktirme yöntemi ile CdO filmlerini büyütmüşlerdir. Daha sonra filmler 500 °C'de ısıl olarak tavlama yapılmıştır. Filmler yüksek şiddette (200) piklerini XRD desenleri sonucunda verilmiştir. Fakat ısıl tavlama işleminden sonra filmlerin yapısı bozulmuş ve pik şiddetleri azalmıştır. Elektrik değerleri incelendiğinde tavlama yapılmamış CdO filmleri için  $8,6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  değerinde bir öz direnç değeri

elde edilirken filmler tavlandıktan sonra öz dirençleri artarak  $9,9 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  değerini almıştır. Optik ölçümler sonucunda hesaplanan bant aralığı değerleri tavlansız CdO için 2,19 eV ve 500 °C’de tavlansız ince filmler için 2,16 eV olarak hesaplanmıştır.

Ramamurthy ve ark. (2016) yılında spray pyrolysis yöntemiyle p-Si tabanlar üzerine 350-400-450°C sıcaklıklarda üretilmişlerdir. 400 °C’de üretilmiş olan filmlerde geçirgenlik değerleri yaklaşık olarak %70’lerde çıkmıştır. Yine aynı sıcaklıkta üretilen ince filmlerin bant aralıkları ise 2,37 eV olarak bulunmuş ve öz dirençleri de en düşük değer olan  $3,38 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  olarak hesaplanmıştır. XRD, SEM ve AFM ile yapılan yapısal ve yüzeysel analizler filmlerin kübik yapıda olduğu göstermiştir.

Lanje ve ark. (2011) yılında CdO ince filmlerini çöktürme metodu ile büyütmüşlerdir. Özellikle filmlerin elektriksel özellikleri üzerinde çalışan ekip sıcaklığa bağlı iletkenlik değerlerini ölçmüşlerdir. 7 K’de alınan ölçümler sonucunda öz direnç değerleri  $0,351 \Omega \text{cm}$  iken 300 K’de yapılan ölçümlerde öz direnç değeri  $0,264 \Omega \text{cm}$  olarak belirlenmiştir. Öz direnç değerindeki bu düşüş tipik sıcaklık-yarıiletken ilişkisi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Filmler için alınan XRD ölçümleri sonucunda yapısal analizler yapılmış ve filmlerin kübik yapıda oldukları belirlenmiştir.

Kumar ve ark. (2016) yılında magnetron püskürtme yöntemiyle cam tabanlar üzerine CdO ince filmlerini üretmişlerdir. Çalışmanın ana amacı değişen film kalınlıklarıyla CdO ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin nasıl değiştiğini gözlemlemektir. Yapısal analizler sonucunda filmlerin tercihli yönelimleri (200) olarak belirlenmiştir. Optik analizler sonucunda ise %82 oranında geçirgenlik değeri elde edilmiştir. Elektriksel analiz sonuçları filmlerin öz dirençlerinin  $1,6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  ile  $2,5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  arasında değiştiğini göstermiştir.

Usharani ve Balu (2015) yaptıkları çalışmada spray pyrolysis tekniği ile Zn (%2-4-6-8) oranlarında katkılı CdO ince filmlerini 375 °C’de cam tabanlar üzerine üretmişlerdir. Zn katkısının filmlerin yapısal optik ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. XRD sonuçları filmlerin tamamının doğal kübik yapısına ait olduğunu ve Zn katkısından tercihli yönelim olan (111) kırınım pikinin şiddet olarak etkilenmediğini gözlemişlerdir. Fakat bu pik derecesinin katkı miktarıyla beraber daha yüksek açılara kaydığı gözlenmiştir. Katkısız ince filmler için elde edilen 2,46eV’luk yasak enerji aralığı %6’lık Zn katkısı ile 2,65 eV’luk maksimum değerine ulaşmıştır. Daha yüksek katkılarda ise bu değer düşmüştür. Alınan elektriksel ölçümleri sonucunda ise katkısız CdO için 88,9  $\Omega \text{cm}$  olarak hesaplanan öz direnç değerinin %6’lık Zn katkısı ile 15,6  $\Omega \text{cm}$  değerine gerilediği gözlenmiştir.

Helen ve ark. (2016) yapmış oldukları çalışmada %3-5-10-15 oranlarında Al katkılı ve katkısız CdO ince filmlerini 400 °C’de cam tabanlar üzerinde üretmişlerdir. USP tekniği ile üretilen ince filmlerin yapısal ve optik analizlerinin yapılması için XRD, UV-VIS ve Hall Effect ölçümleri alınmıştır. Filmlerin hepsinin (200) tercihli yöneliminde kübik yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan kristal büyüklükleri 12 nm ile 18 nm arasında değişmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde XRD sonuçları ile bağlantılı sonuçlar elde edilmiş ve katkı ile beraber film yüzeylerinin bozulduğu gözlenmiştir. Al katkısının yapıyı bozduğu optik geçirgenlik değerlerinin katkıyla düşmesi ile de desteklenebilir. Katkısız filmlerin yasak enerji aralıkları 2,31 eV iken katkı ile 2,08 eV değerine kadar düşmüştür.

Katkısız CdO ve farklı konsantrasyonlarda Zn, Mg katkılı (ZMCO) ince filmleri cam tabanlar üzerine 400 °C’de Usharani ve Balu tarafından üretilmiştir. Zn ve Mg katkısının yapısal, yüzeysel, optik ve elektriksel etkileri XRD, UV spektrometresi ve elektrik ölçümleriyle belirlenmiştir. XRD analizleri katkılanmış ince filmleri, katkılanmamış ile aynı özellikleri gösterdiğini ve polikristal yapıda olup, (111) tercihli yöneliminde doğal kübik yapısında olduğunu göstermiştir. Bütün Zn ve Mg katkılı CdO ince filmleri görünür bölgede %70’in üzerinde geçirgenlik göstermiştir. Bununla beraber %6 Zn ve Mg katkılı ince filmleri en iyi geçirgenlik değerlerini göstermiş ve %90’a yakın geçirgenlik göstermiştir. %2 katkılı ince filmler haricindeki bütün filmlerde yasak enerji aralığı belirgin bir şekilde artmıştır. Elektrik ölçümleri sonucunda %6 Zn ve Mg katkılı ince filmleri en düşük direnç değerleri göstermiştir. Yüksek geçirgenlik değerleri, geniş band aralığı ve iyileştirilebilen elektriksel özelliklerinin ZMCO ince filmlerinin geleceği açısından önemli olduğuna karar verilmiştir.

Ravichandran ve ark. (2016) yapmış oldukları çalışmada katkısız ve %2-5 oranında Zn katkılı CdO nano parçacıkları kimyasal metod ile büyütmüşlerdir. Çalışmada Zn katkısının nano yapıların fiziksel özelliklerinde nasıl bir değişiklik oluşturacağı araştırılmıştır. Yapısal analizler sonucunda Zn katkısının tane büyüklüğünü arttırdığı belirlenmiştir. XRD sonuçlarından en şiddetli piklerin (111) ve (200) kübik yapıdaki yönelimlerden geldiği görülmüştür. Filmlerin optik analizleri yapıldığında yasak enerji aralıklarının 2,67 eV ile 2,61 eV arasında çeşitli değerler aldığı hesaplanmıştır.

Sankarasubramanian ve ark. (2015) spray pyrolysis yöntemiyle cam tabanlar üzerine CdO ince filmlerini büyütmüşlerdir. Üretimler farklı taban sıcaklıklarında gerçekleştirilip yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. CdO ince filmleri polikristal, kübik yapıda olup (111) tercihli yönelimine sahiptir. İnce filmlerin görünür bölgede ortalama geçirgenlik değerleri %80 dolaylarındadır. Yasak enerji aralığı, taban sıcaklığının 200 °C’den 350 °C’ye çıkarılmasıyla 2,24 eV’tan 2,34 eV’a yükselmiştir. Yüzey morfoloji

analizleri, tane büyüklüğü ve pürüzlülüğün taban sıcaklığının artmasıyla beraber arttığını göstermektedir. En düşük elektriksel özdirenç değeri 350 °C’de üretilen ince filmler için  $1,40 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  olarak gözlenmiştir.

Hymavathi ve ark. (2015) Cr katkılı CdO ince filmlerini magnetron saçtırma tekniği ile cam tabanlar üzerine büyütmüşlerdir. XRD analizleri sonucunda ince filmlerin kübik yapıda, (111) yönünde tercihli yönelim gösterdikleri belirlenmiştir. FESEM görüntüleri ince filmlerin sütunlu yapıda olduğunu ve oksijen akış hızının artışıyla beraber tane genişliğinin azaldığını göstermiştir. AFM ile belirlenen ortalama pürüzlülük değeri, oksijen akış hızının 2 sccm olduğu ince filmler için 3,28 nm olarak belirlenmiştir. En iyi fiziksel özellikleri gösteren oksijen akış hızının 2 sccm olduğu ince filmler için, en düşük özdirenç değeri  $4,47 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , optik geçirgenlik değeri %90 ve taşıyıcı konsantrasyonu  $1,36 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  olarak belirlenmiştir.

2014 yılında Hymavathi ve ark. tarafından yapılan çalışmada Cr katkılı CdO ince filmleri farklı taban sıcaklıklarında cam tabanlar üzerine büyütülmüşlerdir. XRD verileri sonucunda ince filmlerin (200) yönünde yüksek yönelim gösterdikleri gözlenmiştir. En düşük elektriksel özdirenç değerleri 350 °C’de büyütülen Cr katkılı CdO ince filmleri için belirlenmiş olup  $1,92 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  olarak ölçülmüştür. Optik geçirgenlik değeri CdO ince filmleri için taban sıcaklığı 350°C’ye doğru yükseldikçe artmıştır. Taban sıcaklığının artmasıyla beraber optik soğurma kenarı düşük dalga boylarına doğru kaymıştır. Yasak enerji aralığı, artan taban sıcaklığı ile birlikte 2,52 eV’tan 2,78 eV’a doğru yükselmiştir. Filmlerin optik band aralığındaki artış kristal yapının iyileşmesi ve Burstein-Moss kaymasına bağlanmıştır.

Naser ve ark. (2013) bu çalışmalarında kalınlıkları 300 nm ile 500 nm arasında değişen CdO ince filmlerini spray pyrolysis metoduyla cam tabanlar üzerine büyütmüşlerdir. Optik çalışmalar ince filmlerin direkt band yapısında olduğunu göstermiştir. Üretilen ince filmlerin yasak enerji aralığı 2-2,08 eV aralığında değişmekte olup daha sonra farklı tavlama sıcaklıklarında 1 saat boyunca tavlansmıştır. Tavlama sonrasında yasak enerji aralıkları 2,08-2,85 eV aralığında değişken olmuştur. Sonuç olarak film kalınlıklarının değişmesiyle yasak enerji aralıkları arasında önemli bir bağlantı görülememiştir.

Wongcharoen ve ark. (2012) yapmış oldukları çalışmada katkısız ve %3,5,7 ve 9 oranlarında Al katkılı CdO ince filmlerini, termal buharlaştırma yöntemiyle cam tabanlar üzerine büyütmüşlerdir. XRD ölçümleri sonucunda %7 ve üzerinde Al katkısı olan ince filmler (200) yönelimindeki pikte azalmaya yol açarken (111) yönelimindeki pikte ufak bir artışa neden olmuştur. Ancak %9 Al katkısı ile bütün piklerde azalma gözlenmiştir. SEM

analizleri sonucunda katkılı ve katkısız ince filmlerde t p yapılı Şekiller gözlenmiştir. Elektriksel  zdiren, mobilite ve elektron konsantrasyonu için en iyi değerler %5 Al katkılı ince filmler için bulunmuştur. Yine aynı katkıdaki ince filmler için hesaplanan yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 2,30 eV olarak belirlenmiştir.

Sankarasubramanian ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada CdO ince filmlerini çeşitli oranlarda (0,5-1-1,5-2) Fe katkısı ile cam tabanlar üzerine spray pyrolysis tekniği ile büyütmüşlerdir. Fe katkısının etkisi XRD, UV-VIS, AFM ve Hall  l mleri ile analiz edilmeye çalışılmıştır. XRD  l mleri katkılı ve katkısız ince filmlerin polikristal kübik yapıda olduğunu açıkça göstermiştir. AFM  l m sonuçlarında CdO ince filmlerinin pürüzlülük değerlerinde Fe katkısı ile beraber azalma gözlenmektedir. Fe katkısı ile beraber ince filmlerin optiksel geçirgenlik ve yasak enerji aralığı değerlerinde azalma gözlenmiştir. Fe katkısının artışı ile yasak enerji aralığı 2,61 eV değerinden 2,18 eV değerine doğru gerilemiştir. Hall etkisi ölçümleri sonucunda en düşük özdirenç değeri %1 Fe katkılı CdO ince filmlerinde görülmüştür. Alınan  l m sonuçlarından sonra Fe katkısının CdO tabanlı sensörler için kullanılabileceğine karar verilmiştir.

Usharani ve Balu (2016) spray pyrolysis tekniği ile 400  C'de cam tabanlar  zerine Mg katkılı CdO ince filmlerini büyütmüşlerdir. Mg katkısı %2 ile 8 arasında değişen ince filmlerin çeşitli fiziksel  zellikleri SEM-XRD ve UV-VIS spektrometresi ile incelenmiştir. Tercihli yönelimleri (111) olarak bulunan ince filmler kübik yapıdadır. Elektriksel  l mler sonucunda ince filmlerden %8 Mg katkılı olanın  $0,0853 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  değeri ile en düşük özdirençli film olduğu belirlenmiştir.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Giriş

İnce filmler ve heteroyapıların fiziksel özellikleri üzerinde üretim parametreleri, tavlama ve farklı atomlarla katkılamının büyük bir önemi vardır. Geniş bir literatür taraması sonucundan CdO ince filmlerinin Pb ve CuO ince filmlerinin In atomlarıyla katkılanmasına karar verilmiştir. Katkı oranları her iki ince film için de %4, 8 ve 12 oranlarında belirlenmiştir.

CdO ve CuO ince filmlerinin büyütülmesi için ultrasonik spray pyrolysis (USP) tekniği kullanılmıştır. CdO:Pb ince filmleri 300°C taban sıcaklığında büyütülürken CuO:In ince filmleri 350°C taban sıcaklığında üretilmişlerdir. Her iki ince filmlerin üretiminde de alt taban olarak cam kullanılmıştır.

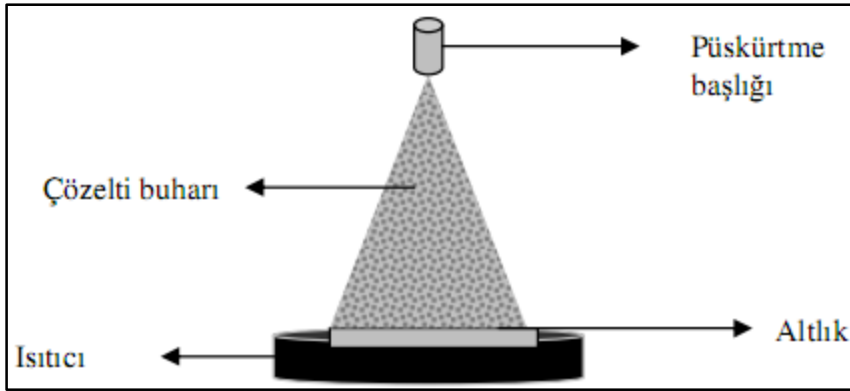
#### 3.2. Ultrasonik Spray Pyrolysis Tekniği

USP tekniği çeşitli kalınlıklarda büyütülmek istenilen ince filmlerin cam, Si taban gibi farklı yüzeyler üzerine belirli sıcaklıklarda çözelti püskürtülmesi esasına dayanan kimyasal bir kaplama sistemidir. USP sisteminin vakum gerektirmemesi, kullanımının basit olması, yüksek kalitede altlık gerektirmemesi, çok tabakalı filmlerin hazırlanabilir olması ve geniş yüzeylere (cm<sup>2</sup> mertebesinde) üretim yaparken maliyetin düşük kalması en önemli avantajlarından (Murakami, 2007).

Bunun yanı sıra spray pyrolysis tekniğinin yüzeylere tamamen homojen olarak dağılamaması ve taban olarak metal kullanıldığında çatlamalara yol açıp sağlıklı kaplama elde edilememesi en belirgin dezavantajlarından. Ayrıca yine bu sistem ile tek kristal yapıda ince film üretmek mümkün değildir. Püskürtme çözeltisi hazırlanırken oluşturulan kimyasal çözelti içerisine farklı malzemeler katılarak doğrudan katkılı yarı iletken ince filmler üretilmesi sistemin önemli avantajlarından. USP tekniği ile geniş bir sıcaklık aralığında ince film üretimi yapılabilir. Bu özellik sayesinde ince filmlerin üretilmesi için farklı birçok taban malzemesi kullanılabilir (Polat, 2012).

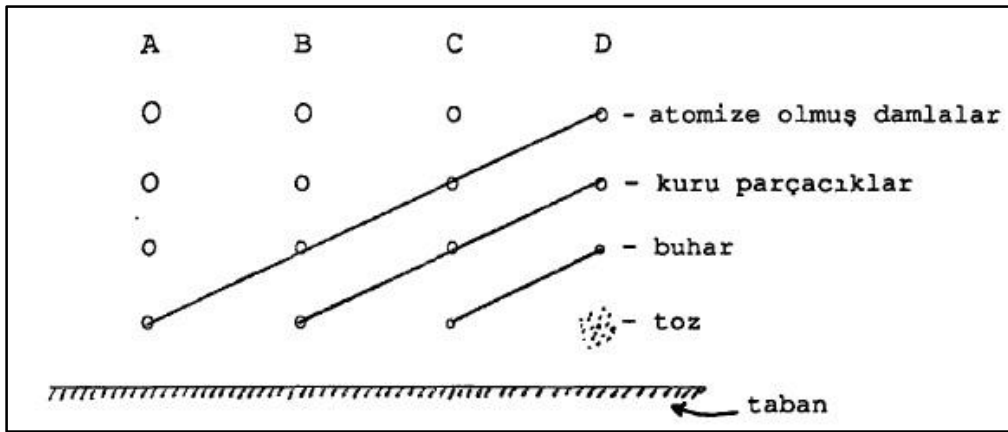
Ultrasonik spray pyrolysis tekniğini en basit haliyle; püskürtme başlığı, başlangıç çözeltisi, taban ısıtıcısı, ısıtıcı kontrol mekanizması, akış hızı ölçer ve hava kompresörü ekipmanlarından oluşmaktadır (Adachi ve ark., 2004). USP tekniği ile üretilen ince filmlerin fiziksel özellikleri, kalınlıkları, yüzey homojenliği ve kalitesi birçok farklı parametreye bağlıdır. Bu parametreler taban sıcaklığı, başlangıç çözeltisi miktarı ve molaritesi, taban ile

püskürtme başlığı arasındaki mesafe, taşıyıcı gaz basıncı, püskürtme çözelti akış hızı ve süresi en önemlileri olarak sıralanabilir. Bu deney parametrelerinde yapılacak değişiklikler ile oluşturulacak filmlerin fiziksel özellikleri direkt olarak etkilenmektedir. Basit bir anlatımla USP tekniği ile film üretim süreci; hazırlanan çözeltinin belirlenen sıcaklık, çözelti akış hızı ve basınç gibi parametrelerle ultrasonik püskürtme başlığından Şekil 3.1.'de şematik olarak gösterildiği gibi ısıtılmış tabanlara püskürtülmesiyle oluşturulur. Burada ultrasonik püskürtme başlığı çözeltiye başlıktan çıkmadan önce ultrasonik dalgalar yollayarak daha küçük tanecikler haline getirmek için kullanılır.



Şekil 3.1. Püskürtme başlığından çözelti akışı (Kılınç, 2006).

Ultrasonik dalgalar yardımıyla boyutları küçültülen çözelti tanecikleri Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi tabana ulaşana kadar sıcaklık yüzünden buhar, toz gibi farklı süreçlerden geçer. İnce filmlerin istenilen yüzey homojenliğinde ve yapıda oluşabilmeleri için damlacıkların tabana çarptıkları durumdaki boyutları oldukça önemlidir.

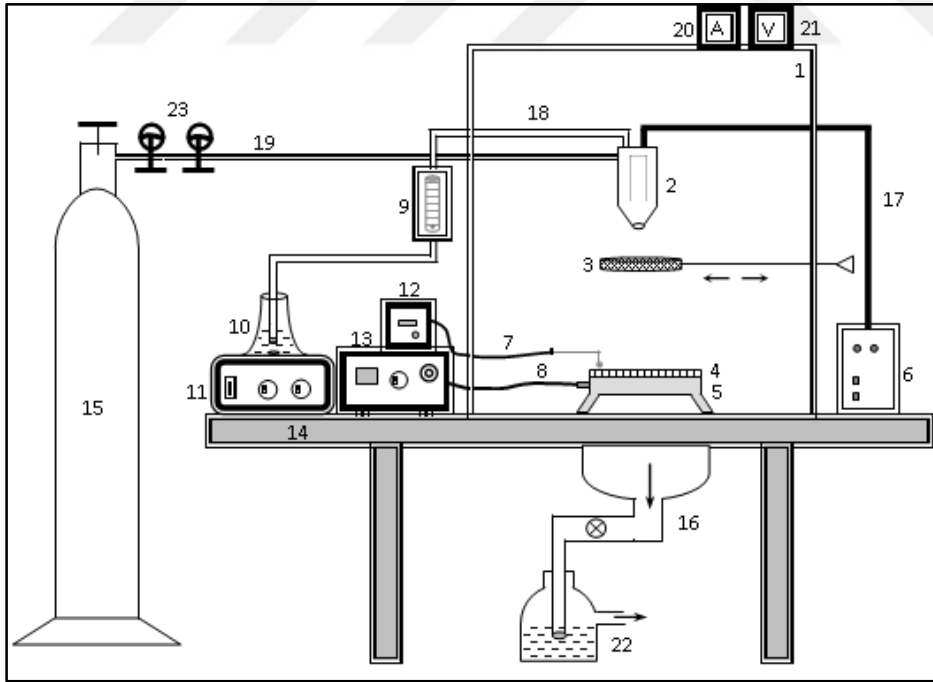


Şekil 3.2. Damlacıkların tabana gelene kadar geçtiği süreçler (Özbaş, 1993).



Şekil 3.2’de A sürecinde çözelti damlacıkları tabana ulaştığında henüz buharlaşmamış durumda olur ve bu da taban üzerinde bir çökelmeye neden olur. B sürecinde damlacıkların bir kısmı yüzeye çarpmadan buharlaşırken bir bölümü de kurumuş bir şekilde yüzeye çarpar ki, bu tip oluşumlarda taban yüzeyinde bir takım boşluklar oluşur ve film kalitesi düşer. C süreci USP sistemi içerisindeki en ideal süreçtir, bu süreç içerisinde tabana ulaşan damlacıkların tamamı buharlaşmış durumda olup heterojen bir reaksiyon gösterip tabana yapışır. D sürecinde ise damlacıklar daha tabana ulaşmadan buharlaşmış olup taban yüzeyine kuru parçacıklar düşer ve kaliteli bir film oluşumu sağlanamaz (Siefert, 1984).

Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de sırasıyla Ultrasonik spray pyrolysis sisteminin şematik diyagramı ve fotoğrafı verilmektedir. Bu şematik diyagramda (1) püskürtme odacığı, (2) ultrasonik püskürtme başlığı, (3) hareketli tava, (4) cam tabanlar, (5) gömme rezistanslı bronz blok, (6) osilatör, (7) 1. termoçift, (8) 2. termoçift, (9) akış hızı ölçer, (10) çözelti kabı, (11) ısıtıcı-manyetik karıştırıcı, (12) yüzey sıcaklık göstergesi, (13) gömme rezistanslı bronz bloğun ısı kontrol edici düzeneği, (14) masa, (15) azot tankı veya hava kompresörü, (16) fan, (17) osilatör kablosu, (18) çözelti akış hortumu, (19) taşıyıcı gaz hortumu, (20) ac ampermetre, (21) ac voltmetre, (22) içi kısmen su dolu kabı ve (23) vanaları göstermektedir.



Şekil 3.3. Ultrasonik spray pyrolysis tekniğinin şematik diyagramı (Demirscluk 2010).



Şekil 3.4. Ultrasonik spray pyrolysis tekniğinin fotoğrafı.

### 3.3. CdO:Pb Filmlerinin Üretilmesi

Tez çalışmasının ilk kısmını oluşturan ince filmlerin oluşturulmasında ilk olarak CdO:Pb ince filmlerin üretimi tamamlanmıştır. Katkısız ve %4-8-12 oranlarında Pb katkılı CdO ince filmleri 300 °C’de, cam tabanlar üzerine USP sistemi kullanılarak üretilmiştir.

Katkısız ve Pb katkılı CdO filmlerinin üretilmesinde Cd kaynağı olarak 0,025M’lık Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (kadmiyum asetat) ve Pb kaynağı olarak 0,025M’lık Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (kurşun asetat) çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması aşamasında çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Başlangıç püskürtme çözeltisi toplamda 150 ml olarak hazırlanmış ve farklı katkı oranlarına göre hacimce farklı miktarlarda Cd ve Pb kullanılmasıyla oluşturulmuştur. Çözeltilerin deneyden önce kap içerisinde reaksiyona girmemesi için deneyden önce herhangi bir ısıl işlem uygulanmamıştır. Ayrıca yine çözelti içerisinde oluşabilecek tortulanma ve çökeltme gibi durumlara karşı deneyden önce ve sonra sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

CdO:Pb ince filmleri 300 °C sıcaklıktaki bronz plaka üzerine yerleştirilen 1×1 cm boyutlardaki mikroskop camları üzerine üretilmişlerdir. Üretim işlemi öncesinde mikroskop camlar ultrasonik banyoda 20 dk süresince temizlenmiş ve daha sonra kurutma kâğıtları üzerinde kurutulmuştur. Kurutulan mikroskop camları daha önceden zımparalanarak temizlenmiş olan bronz blok üzerine yerleştirilmiştir.

Püskürtme işlemi öncesinde bütün deney hazırlıkları tamamlandıktan sonra başlangıç çözeltisi 1 bar basınçlı hava yardımıyla 30 dk boyunca cam tabanlar üzerine püskürtülmüştür. Püskürtme işlemi süresince çözelti akış hızı 5ml/dk olacak şekilde ayarlanmış ve deney süresince dikkatle takip edilerek kontrol altında tutulmuştur. Deney esnasında çözeltiyi ultrasonik çözelti başlığına ileten akış hortumunda oluşan ufak kabarcıklar akış hızının değişmesine sebep olur ve bu da deneyin istenilen sonuçlarda olmamasına sebep olabilir, bu yüzden olası aksiliklere karşı deney süresince akış hızının takip edilmesi ve kontrol altında tutulması önem arz etmektedir.

Püskürtme işlemi esnasında bronz blok sıcaklığı ve cam tabanlarının sıcaklığı sabitlenmiştir. Sabitlenen sıcaklık değeri termoçift yardımıyla sıcaklık göstergesinden devamlı olarak kontrol edilmiştir. Özellikle başlangıç çözeltisi cam tabanlar üzerine püskürtülmeye başlandıktan sonra sıcaklık azalma gösterebilir ve bu azalmanın değeri çok fazla değerlere ulaşmaması için sürekli olarak kontrol edilmesi gerekmektedir.

Film oluşmasında etkili olan başka bir parametre de püskürtme başlığı ile bronz blok arasındaki mesafedir. Deney süresince püskürtme çözeltisinin cam tabanlara ulaşırken buharlaşması ya da kuru halde yüzeye düşmesi ince filmlerin oluşumunu oldukça etkileyen faktörlerdendir. Bu deney boyuncada püskürtme başlığı ile taban arasında ki mesafe 35 cm olarak sabitlenmiş ve deney süresince bu değerde tutulmuştur.

### **3.4. CuO:In Filmlerinin Üretilmesi**

Tez çalışmasının ikinci kısmında oluşturulacak olan CuO:In ince filmlerinin oluşturulması için de CdO:Pb ince filmlerinin oluşturulmasında kullanılan USP sistemi uygulanmıştır. Katkısız ve %4-8-12 oranlarında In katkılı CuO ince filmleri 350 °C’de, cam tabanlar üzerine üretilmiştir.

CuO:In ince filmlerinin hazırlanması için kullanılan çözelti 150 ml olup farklı katkı oranlarına göre hacimce değişik miktarlarda oluşturulmuştur. Çözeltinin oluşturulabilmesi için Cu kaynağı olarak  $Cu(CO_2CH_3)_2$  (bakır asetat) ve In kaynağı olarak da  $InCl_3$  (indiyum klorür) kullanılmıştır. CuO:In ince filmlerinin üretimi için kullanılan başlangıç çözeltilerinin molariteleri 0,01M olacak şekilde ayarlanmıştır.

Yapılan geniş literatür taraması sonucunda CuO:In ince filmlerinin en iyi fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için 350 °C’de üretilmelerine karar verilmiştir. Bu sayede filmlerin daha homojen bir yapıda ve iyi fiziksel özelliklere sahip olması amaçlanmıştır.

CdO:Pb ve CuO:In ince filmlerinin üretiminde kullanılan deney parametreleri, numune kodları ve “PHE 102 Spektroskopik Elipsometre” cihazı kullanılarak ölçülen kalınlık değerleri sırasıyla Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2.’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. CdO:Pb filmlerinin deney şartları, kalınlıkları ve numune kodları.

Malzeme	Çözelti miktarı (ml)			Kalınlık (nm)	Numune Kodu
	Kadmiyum asetat	Kurşun asetat	Toplam		
CdO	150	-	150	345	C0
CdO:Pb (%4)	144	6		250	C1
CdO:Pb (%8)	138	12		287	C2
CdO:Pb (%12)	132	18		282	C3

Çizelge 3.2. CuO:In filmlerinin deney şartları, kalınlıkları ve numune kodları.

Malzeme	Çözelti miktarı (ml)			Kalınlık (nm)	Numune Kodu
	Bakır asetat	İndiyum klorür	Toplam		
CuO	150	-	150	200	I0
CuO:In (%4)	144	6		347	I1
CuO:In (%8)	138	12		404	I2
CuO:In (%12)	132	18		484	I3

## BÖLÜM 4

### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 4.1. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Yarıiletken ve iletken malzemelerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi teknolojik olarak hangi aygıtlarda kullanılabilceğine dair önemli parametreler vermektedir. Elektriksel özelliklerin incelenmesiyle malzemelerinin özdirenç, iletkenlik, mobilite ve elektriksel iletkenlik tipi gibi önemli fiziksel parametreler belirlenir. Bu tez çalışmasında ince filmlerin elektriksel özdirençleri dört-uç (four-probe) tekniği ile elektriksel iletkenlik taşıyıcı konsantrasyonu, mobilitesi ve tipini belirlemek için ise Hall etkisi sistemi kullanılmıştır. Taşıyıcı tipi aynı zamanda sıcak-uç tekniği ile de ölçülmüş ve Hall etkisi sonuçları ile desteklenmiştir.

##### 4.1.1. Giriş

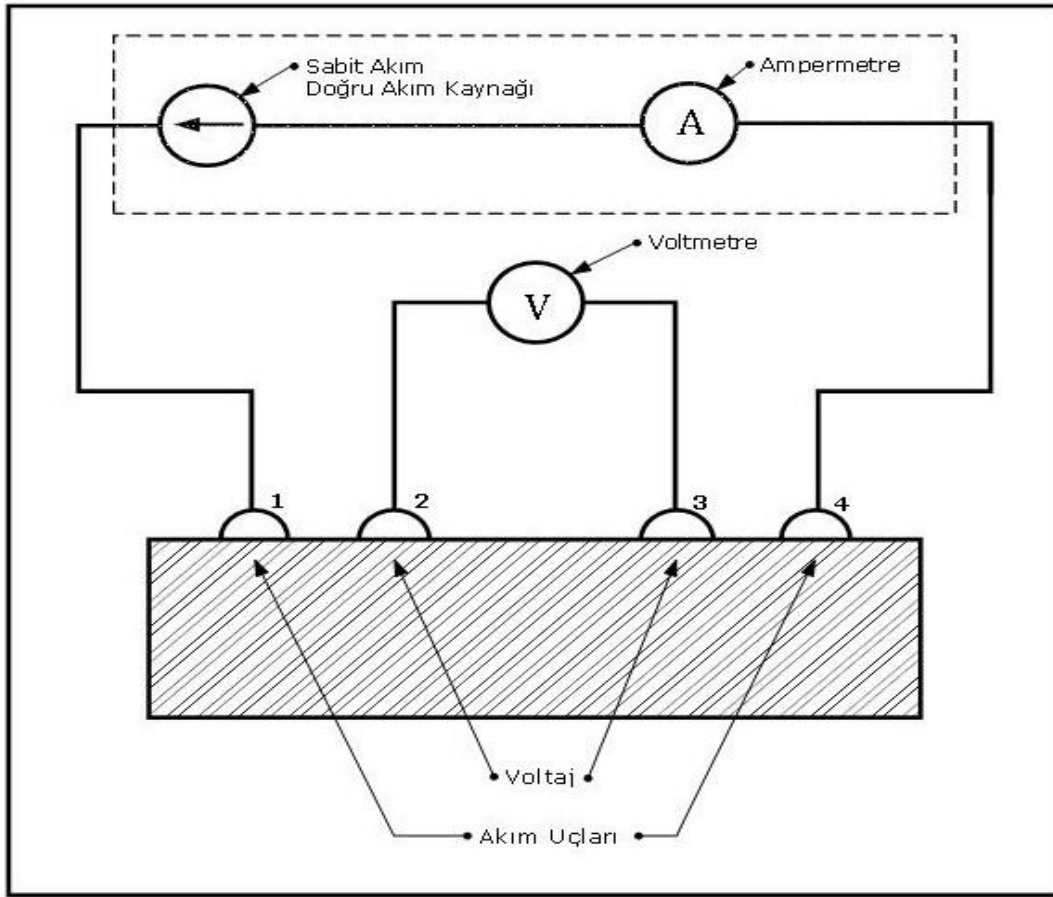
CdO:Pb ve CuO:In ince filmlerinin elektriksel özelliklerinin belirlenebilmesi için dört-uç tekniği kullanılmıştır. Özdirenç değerleri malzemeler için ayırt edici özelliklerden biridir ve özellikle elektronik cihazlar, güneş hücreleri ve opto-elektronik aygıtlar için en temel parametrelerden birisidir. Elektriksel özdirenç, elektriksel iletkenliğin tersi olarak adlandırılabilir. Elektriksel iletkenlik değerleri malzeme içerisinde bulunan elektronların ve hollerin taşıyıcı konsantrasyonları ile mobilitelerine bağlıdır. Elektriksel özdirenç değerlerinin belirlenmesinde çoğunlukla iki uç, dört uç ve Van der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır.

İki uç tekniğinde iki metal kontağa sahip yarıiletken malzemenin kontakları arasına belirli gerilimler uygulanır ve bu gerilimlere karşılık akım değerleri belirlenir. Elde edilen verilerle çizilen akım-voltaj değişim grafiğinin eğimi ve

$$\rho = \frac{\Delta V}{\Delta I} \times \frac{d \times l}{L} \quad (4.1)$$

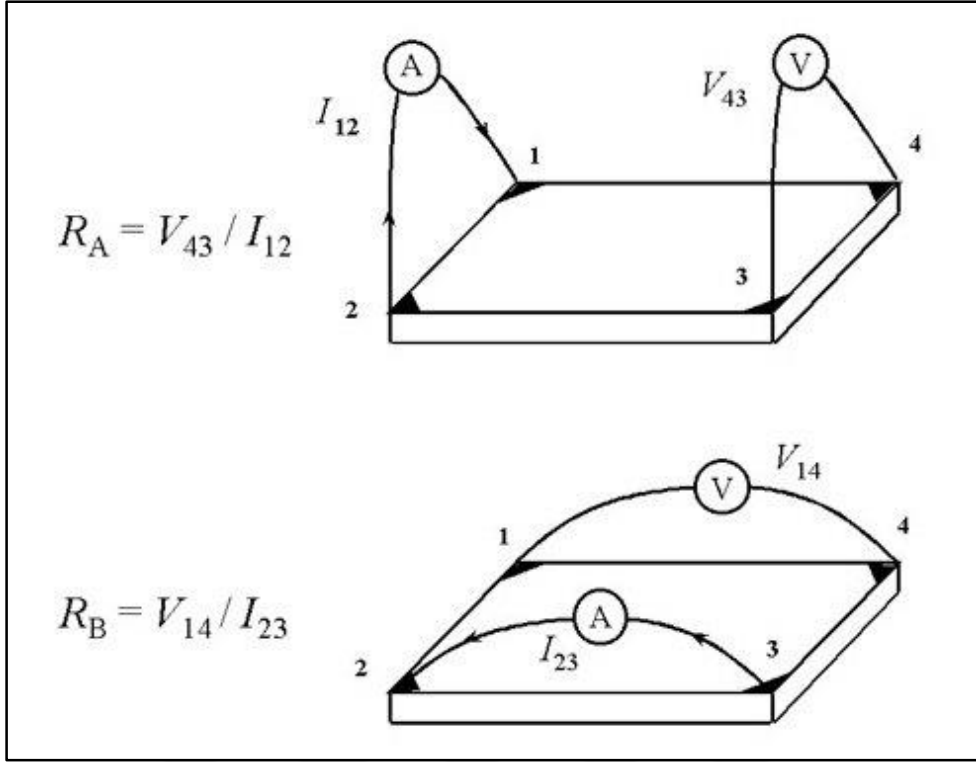
ile verilen denklem kullanılarak elektriksel özdirenç değeri ( $\rho$ ) hesaplanır. Burada;  $\Delta V$  ve  $\Delta I$  sırasıyla voltaj ve akım değişimlerini,  $d$  malzemenin kalınlığını,  $l$  her bir kontakın uzunluğunu,  $d \times l$  malzemenin kesit alanını ve  $L$  ise iki kontak arasındaki uzaklığı göstermektedir.

Şekil 4.1.'de şematik diyagramı verilen Dört-uç tekniğinde elektriksel özdirenç değerleri cihaz üzerinden direkt olarak okunabilmektedir. Sağlamış olduğu bu kolaylık nedeniyle Dört-uç tekniği elektriksel özdirenç analizinde sıklıkla kullanılmaktadır. Dört-uç tekniğinde ölçümü alınacak numune üzerine cihazın 4 ucu dokundurulur bu dört uçtan iki tanesi akım kaynağına bağlıyken diğer iki tanesi voltaj ölçümü için kullanılır. Dört-uç tekniğinde uçların hangi malzemeden üretilmiş oldukları ve uçların arasındaki mesafe, ölçüm sonuçlarını direkt olarak etkilemektedir. Bu teknik ile özellikle düşük özdirence sahip olan malzemelerin analizlerini yapmak oldukça kolaydır (Polat, 2012).



Şekil 4.1. Dört Uç Tekniğinin Şematik Diyagramı.

Van der Pauw yönteminin şematik diyagramı Şekil 4.2'de verilmiş olup, iki uç ve dört uç tekniklerinden farklı olarak Hall deneyi ile bir arada kullanılarak, malzemenin taşıyıcı yoğunluğu, mobilitesi ve iletim tiplerinin belirlenmesini sağlamaktadır. Van der Pauw tekniği ile uygulanan akıma karşılık gelen gerilim değerleri ölçülerek tabaka direnci ( $R_s$ ) belirlenip, numunenin elektriksel özdirenç değerleri hesaplanabilir (Castro ve ark., 2011).



Şekil 4.2. Van der Pauw Tekniğinin Şematik Diyagramı.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, Van der Pauw yöntemiyle malzemenin dört köşesine yerleştirilen kontak noktalarına uygulanan akım değerlerine karşılık kenarlarda ölçülen gerilim değerleri gösterilmektedir.

Şekil 4.3.’de şematik diyagramı verilen Hall etkisi ölçümünde; manyetik alan içerisinde bulunan bir iletkenin elektrik akımı geçirilirse yük taşıyıcılarının üzerine bir kuvvet uygulanmış olur ve bu kuvvetin etkisiyle yükler numunenin bir köşesine doğru sürüklenir. Bir kenarda toplanmış olan bu yükler numunenin kenarları arasında bir gerilim oluşturur. Bu oluşan gerilim Hall gerilimi ( $V_H$ ) olarak adlandırılır ve;

$$V_H = IB/qnd \quad (4.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada I akımı, B manyetik alanı, d numune kalınlığını ve q elektronun yükünü göstermektedir. Burada bulk yoğunluğu yerine tabaka yoğunluğu ( $n_s = n.d$ ) ifadesi kullanılırsa;

$$n_s = IB/qV_H \quad (4.3)$$





katkısız CdO filmlerine göre biraz daha arttığını gözlenmektedir. Taşıyıcı konsantrasyonunun Pb katkısı ile artmasına rağmen özdirenç değerlerindeki artmanın Çizelge 4.1.'de görüldüğü üzere taşıyıcı mobilitesinin azalmasından kaynaklanmış olabileceğini söyleyebiliriz. CdO ve CdO:Pb ince filmlerinin iletim tiplerinin belirlenmesi için yapılan ölçümler sonucunda tüm filmlerin n tipi iletkenliğe sahip olduğuna karar verilmiştir. Aynı zamanda Hall etkisi ölçümlerine destek amaçlı sıcak uç tekniği ile de yapılan ölçümler sonucunda ince filmlerin n tipi yarı iletken olduğu doğrulanmıştır.

Çizelge 4.1. CdO:Pb filmlerine ait özdirenç, mobilite, taşıyıcı yoğunluğu değerleri ve elektriksel iletim tipleri.

Malzeme	( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	n ( $\text{cm}^{-3}$ )	İletim Tipi
C0	$1,09 \times 10^{-4}$	$4,26 \times 10^3$	$4,08 \times 10^{18}$	n
C1	$7,49 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^2$	$1,93 \times 10^{19}$	n
C2	$1,38 \times 10^{-3}$	$8,30 \times 10^1$	$2,77 \times 10^{19}$	n
C3	$2,25 \times 10^{-3}$	$4,28 \times 10^1$	$9,84 \times 10^{18}$	n

#### 4.1.3. CuO:In Filmlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Dört uç tekniği ve Hall etkisi ölçümleri sonucunda CuO ve CuO:In ince filmleri için bazı elektriksel parametreler belirlenmiştir. CuO ve CuO:In katkılı filmlerinin özdirenç değerleri incelendiğinde %8 In katkısına kadar özdirenç değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Fakat daha sonra bu artış %12 katkıyla beraber tekrar azalmış ve katkısız ince filmleriyle neredeyse aynı seviyeye gerilemiştir. Bununla beraber Çizelge 4.2.'den In katkılı CuO filmleri için taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin incelenmesi sonucunda, katkısız CuO filmlerine göre In katkılı filmlerin taşıyıcı yoğunluğunun önemli derecede azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalmanın ana sebebi olarak In katkısı ile beraber yapıda oluşan bozulmalar ve kusurların olduğunu düşünmekteyiz. Filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitelerinde gözlenen önemli değişimlere rağmen özdirençlerinin hemen hemen aynı kalmasının sebebinin taşıyıcı konsantrasyonun azalırken mobilitenin artması ve bu iki niceliğin birbirini kompanse etmesinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. XRD ölçümleriyle elektriksel ölçümler CuO:In ince filmleri açısından kıyaslandığında sonuçların oldukça tutarlı olduğu ve birbirlerini desteklediğini söyleyebiliriz. CuO ve CuO:In ince filmlerinin iletim tiplerinin belirlenmesi için yapılan ölçümler sonucunda tüm filmlerin p tipi iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Hall etkisi ölçümlerine paralel olarak sıcak uç tekniği ile yapılan ölçümler sonucunda da ince filmlerin p tipi yarı iletken olduğu desteklenmiştir.

Çizelge 4.2. CuO:In filmlerine ait öz direnç, mobilite, taşıyıcı yoğunluğu değerleri ve elektriksel iletim tipleri.

Malzeme	( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	n ( $\text{cm}^{-3}$ )	İletim Tipi
I0	$1,62 \times 10^1$	$4,3 \times 10^{-3}$	$4,08 \times 10^{19}$	p
I1	$4,35 \times 10^2$	$7,89 \times 10^1$	$4,39 \times 10^{13}$	p
I2	$2,72 \times 10^2$	$1,35 \times 10^1$	$1,54 \times 10^{15}$	p
I3	$3,26 \times 10^1$	$4,18 \times 10^1$	$1,17 \times 10^{14}$	p

## 4.2. Yarıiletkenlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesinin önemi, kristal yapısı hakkında bilgi edinmek ve filmlerin yapısal oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektir. Bu kapsamda CdO:Pb ve CuO:In ince filmlerinin XRD desenleri toz metodu ile  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  aralığında alınmıştır. Bu analizler sonucunda filmlerin bir takım yapısal parametreleri hesaplanmıştır.

### 4.2.1. Giriş

X-ışınları ilk olarak 1895 yılında Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. 1912 yılına kadar tam olarak özelliklerinin bilinmemesi ve kullanım alanları konusunda tartışmalar yaşansa da, daha sonra Max Von Laue tarafından kristaller için kırınım ağı olarak kullanılabileceği öngörülmüştür (Von Laue, 1914).

X-ışınları, atomlar arası mesafeye uygun olmasının yanı sıra ölçümü alınan numuneye de herhangi bir zarar vermemektedir. X-ışınlarının atom yapılarının incelenmesinde yaygın olarak kullanılmasının bir diğer sebebi de kullanılan diğer metotlara göre (elektron, nötron saçılması) yapının daha alt katmanlarındaki elektronlara ulaşabilmesidir (Blakemore, 1969).

Laue'nin açıklamalarından bir süre sonra Bragg kendi adını taşıyan bir kanunla kristal yapıda X-ışınları sonucu oluşturulan kırınımları açıklayabilmiştir. İlerleyen yıllardaki çalışmalar hızla devam ederek karışık boyuttaki katı kristal yapılarının analizleri daha iyi bir şekilde yapılabilmektedir. Atomların kristal yapıları içerisindeki 2 ve 3 boyutlu olarak göstermiş oldukları dizilimler belirlenmiştir (Bragg, 1913).

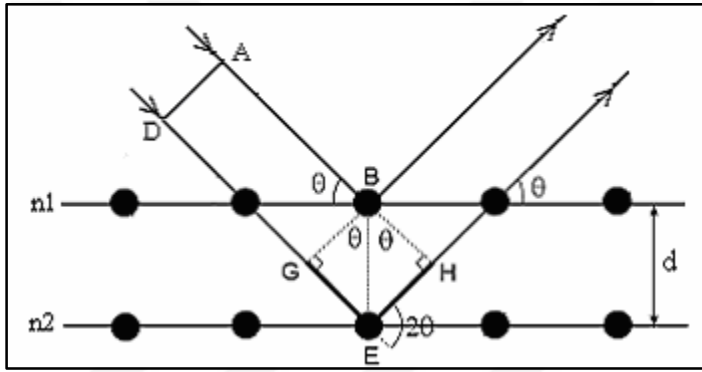
Kristallerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla farklı X-ışını kırınım teknikleri kullanılmaktadır. Polikristal yapıda olan numunelerin incelenmesi için kullanılan en yaygın yöntemlerden bir tanesi toz kırınım yöntemidir. Bu yöntem yardımıyla ölçüm alınabilmesi için toz haline getirilen numune içerisine X-ışınları gönderilir. X-ışınları malzeme üzerine gönderildiğinde her biri küçük bir kristal tanesi gibi davranan toz parçaları üzerinden

kırınımına uğrar ve saçılırlar. Bu saçılma sonucunda oluşturulan desen numune hakkında önemli yapısal bilgilere ulaşılmasını sağlar (Hammond, 1997; Askeland, 1998). Bir bileşiğin şekli veya diğer yapısal parametreleri X-ışınlarının kristal yapıda ki kırınımı ile açıklanır.

Şekil 4.4'te kristal yapı içerisinde kırınımına uğramış olan X-ışınlarının şematik gösterimi verilmiştir. Bragg Yasası olarak adlandırılan 4.5 denklemi ile düzlemler arasındaki mesafe bulunabilir.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.5)$$

Burada  $d$  düzlemler arasındaki mesafe,  $n$  bir tam sayı değeri ve  $\lambda$  gelen ışığın dalgaboyudur.



Şekil 4.4. Kristal içerisinde kırınımına uğrayan X-ışınları.

Farklı kristal yapılarında bulunabilen malzemeler için düzlemler arası mesafelerin bulunabilmesi için farklı denklemler kullanılmaktadır. Kübik bir yapı için örgü sabitlerinin ( $a=b=c$ ) hesaplanabilmesi için aşağıdaki bağıntı kullanılabilir;

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4.6)$$

burada  $d_{hkl}$ , Miller indisleri  $hkl$  olan birbirine paralel en yakın iki düzlem arasında ki düzlemler arası uzaklık,  $a$ , birim küpün kenarı,  $h,k,l$ , küp düzlemlerinin Miller indisleridir (Huang ve Hon, 2001).

Kristal bir malzemenin yapısında bulunan taneciklerin hepsi farklı yönelimlerde bulunurlar. Bu yönelimlerden bir kısmı diğerlerine göre daha fazladır. Malzeme yapısında bulunan kristallerden tane yönelimleri diğerlerine oranla daha fazla olan yönelim "tercihli yönelim" olarak adlandırılır (Hammond, 1997; Cullity, 1966). Bir malzemede tercihli

yönelimi karakterize etmek için kullanılabilir en basit yöntem, tercihli yönelim gösteren malzemenin kırınım şiddetlerini malzeme için hesaplanan desenlerdekiyle karşılaştırmaktır.

Bununla beraber tercihli yönelim ifadesi kristalin dış görünüşü etkileyecek ya da gözlemlenebilir tane şeklinde değişikliklere yol açabilecek bir kavram değildir. Tercihli yönelimlerin ve diğer yönelimlerin belirlenebilmesi için bu çalışmada (Baret ve Massalski, 1980);

$$P(h_i k_i l_i) = \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \right]^{-1} \quad (4.7)$$

denklemini kullanılmıştır. Burada  $I_0(h_i k_i l_i)$ ,  $(h_i k_i l_i)$  düzleminin standart şiddetini,  $I(h_i k_i l_i)$  ise aynı düzlemin gözlenen şiddetini vermektedir.

Birçok malzemenin mikroyapıları, birbirlerinden farklı tanelerden meydana gelir. (Askeland, 1998). Tanelerin boyutları ve yönelimleri malzemelerin diğer fiziksel parametrelerinin değişiminde oldukça önemlidir. Bir malzemeyi oluşturan taneciklerin boyutu ne kadar azalır o kadar fazla tane sınırı meydana gelir. Bunun sonucu olarak da malzeme içerisinde farklı kusurlar oluşabilir. Kristal içerisinde çeşitli kusurlardan dolayı makro ve mikro gerilmeler oluşur. Mikro gerilmeler, malzemede çekme/sıkışma gibi etkiler olduğunda oluşur ve XRD deseninde gözlenen piklerin genişlemesinden anlaşılır. Makro gerilmeler ise, örgü parametreleri değişeceğinden XRD deseninde oluşan kaymalar sonucu anlaşılır (Joseph ve ark., 1999). Bu kusurlara bağlı olarak elde edilen XRD desenlerinden malzemenin dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) ve makro gerilme ( $\langle \epsilon \rangle$ ) değerleri hesaplanabilir.

XRD desenlerinden yararlanarak bir kristalin tane boyutu, Scherrer eşitliği olarak adlandırılan formülle hesaplanabilir;

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.8)$$

burada D tane boyutu,  $\beta$  ilgili kristal yönü için yarı pik genişliği ve  $\theta$  Bragg açısıdır (Mamazza ve ark, 2005).

XRD desenleri sonucunda hesaplanan değerler ile teorik olarak belirlenmiş değerler arasında farklılıklar olması malzeme içerisinde bir takım kusurlar olduğunun göstergesidir. Bu kusurlardan bir tanesi de çizgisel kusurlardan birisi olan dislokasyondur. Kristal yapıda

atom dizilişindeki bir çizgi boyunca görülür ve dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) olarak malzemenin belirli bir kısmında;

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (4.9)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Williamson ve Smallman tarafından verilen bu ifade de kristalleşmenin iyi olduğu küçük  $\delta$  değerleri ile anlaşılır (Zhao ve ark., 2002).

XRD piklerinde oluşan hafif kaymalar örgü düzlemlerinde oluşan gerilmeler ya da sıkışmalardan kaynaklı görülmektedir. Bu durumun hesaplanması için,

$$\langle e \rangle = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (4.10)$$

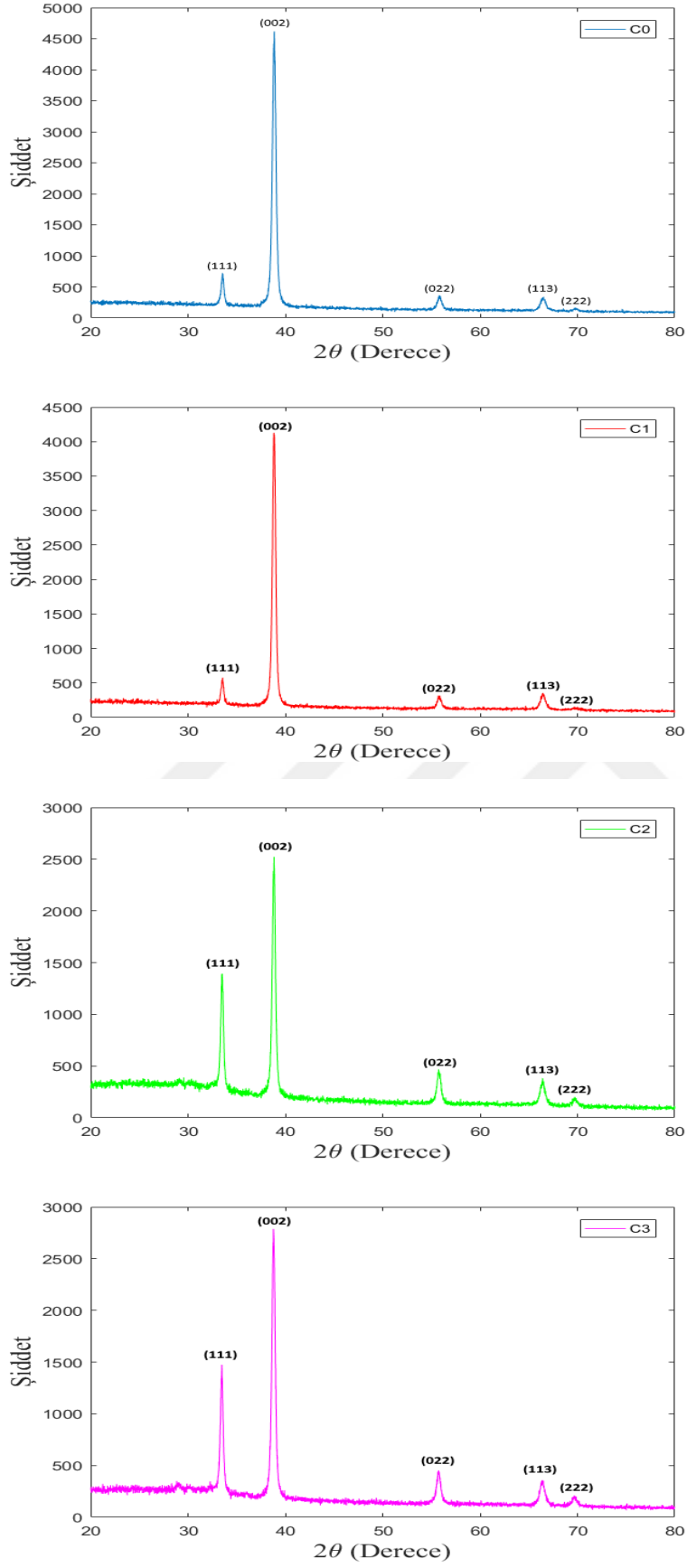
denklemini kullanılabilir. Burada  $\langle e \rangle$  malzemedeki makrogerilmeleri,  $d$  düzlemler arası mesafeyi ve  $d_0$  ise deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir (Vigil ve ark., 2001).

#### 4.2.2. CdO:Pb Filmlerinin XRD Desenleri

Tez çalışmasının bu bölümünde CdO:Pb ince filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, PANalytical Empyrean cihazında  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$  dalgaboylu  $\text{CuK}\alpha$  ışını kullanılarak toz metodu ile  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  sınır değerleri arasında alınmıştır. CdO:Pb filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üst kısımlarına ASTM kartlarından elde edilen ilgili düzlemlere ait miller indisleri ve bu piklerin ait olduğu kristal sistemleri belirtilmiştir. Şekil 4.5.'te CdO ve CdO:Pb ince filmlerine ait X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. Bu desenlerin analizleri sonucunda bütün filmlerin kübik yapıda CdO'e ait olduğu ve polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir. XRD desenleri incelendiğinde her film için 5 tane ana pik belirlenmiştir. Bu pikler arasında en belirgin olanı  $2\theta=38,83^\circ$  de görülmekte olan (002) kübik CdO yapısına ait olan piktir. Çizelge 4.3'de CdO ince filmlerine ait kırınım desenlerinden faydalanılarak hesaplanan yapısal parametreler listelenmiştir. Buradan da açıkça görülmektedir ki hesaplanan yapılanma katsayısı değeri en büyük olan pik (002) yönelimine ait olan piktir. Bu nedenle CdO:Pb ince filmlerin için tercihli yönelimi (002) olarak belirlenmiştir. Katkı oranlarına bağlı olarak XRD desenlerindeki piklerin şiddetleri de incelenmiştir. Çizelge 4.3.'de verilen değerler incelendiğinde Pb katkısının artışıyla beraber ince filmlere ait olan en şiddetli pik olan (002) yönelimindeki pikin şiddetini azalttığı ve (111) kübik CdO'a ait

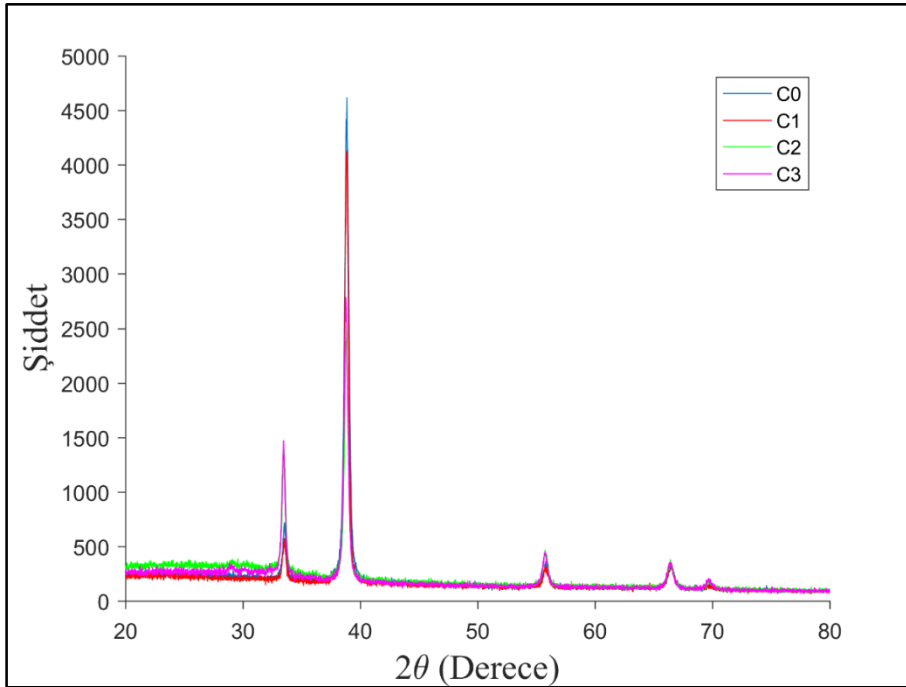
diğer bir pikin şiddetini arttırdığı gözlenmiştir. En şiddetli pike ait olan bu azalmaya sebep olarak yapıya dâhil olan Pb atomlarını gösterebiliriz. Aynı zamanda belirgin pik şiddetinde ki azalma bize ince filmlerin kristal yapılarının da bozulmuş olabileceğini göstermektedir. XRD desenlerinin tamamı ele alındığında ise desen üzerindeki piklerin şiddetli olması ve yarı pik genişliklerinin dar olması genel olarak filmlerin kristalleşme düzeylerinin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Bununla beraber Pb katkısıyla beraber XRD desenleri üzerinde bulunan piklerin şiddetlerinin biraz azalmış olması örgü yapısının biraz bozulduğu anlamına gelmektedir.





Şekil 4.5. CdO:Pb ince filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

Şekil 4.6’da CdO:Pb ince filmlerine ait XRD kırınım desenlerinde bulunan piklerin  $2\theta$  değerlerinde oluşan kaymalar görülmektedir. Oluşan bu kaymaların ana sebebi olarak yapıda bulunan Cd atomları ile Pb atomların yer değiştirmesini gösterebiliriz. Cd atomları ile Pb atomlarının farklı iyonik yarıçapta olmaları yer değiştiren iki atomun CdO:Pb yapısında değişikliklere sebep olduğunu düşünmekteyiz. Yapısal anlamda ki bu değişiklikler de  $2\theta$  değerlerinde sapmalara neden olabilmektedir.



Şekil 4.6. CdO:Pb filmlerine ait kırınım desenlerindeki kayma.

CdO:Pb ince filmleri için XRD desenleri kullanılarak elde edilen veriler ve hesaplanan tane büyüklüğü, TC katsayısı gibi yapısal parametreler Çizelge 4.3’de verilmektedir. Ayrıca filmlerde oluşan kusurlar hakkında bilgi edinebilmemiz için hesaplanan yarı pik genişlikleri, dislokasyon yoğunluğu ve makrogerilme değerleri de Çizelge 4.4.’de listelenmiştir. Aynı zamanda CdO filmleri için artan Pb katkı oranına bağlı olarak tane büyüklüğü ve yarı pik genişliklerinin değişim grafiği de Şekil 4.7.’de verilmektedir.

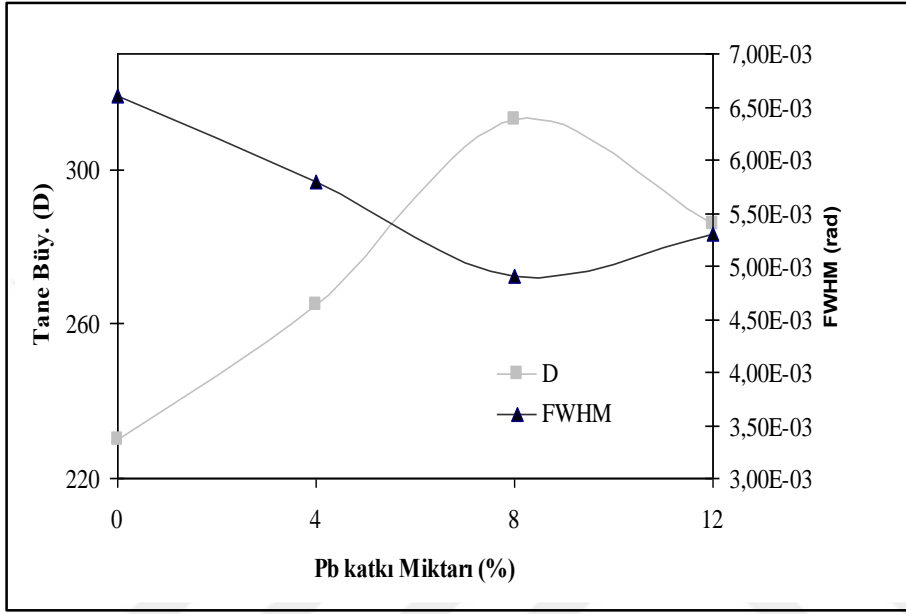


Çizelge 4.3. CdO:Pb filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.

Malzeme	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	( $hkl$ )	Kristal sistemi	$D$ (Å)	$I/I_0$	$TC$
C0	33,547	2,6714	(111)	Kübik CdO	351	13,00	0,528
	38,832	2,3190	(002)	Kübik CdO	229	100,00	4,065
	55,840	1,6464	(022)	Kübik CdO	262	5,00	0,203
	66,528	1,4055	(113)	Kübik CdO	176	4,00	0,163
	69,825	1,3470	(222)	Kübik CdO	247	1,00	0,041
C1	33,528	2,6728	(111)	Kübik CdO	425	9,00	0,375
	38,838	2,3187	(002)	Kübik CdO	265	100,00	4,167
	55,778	1,6481	(022)	Kübik CdO	229	4,00	0,167
	66,501	1,4060	(113)	Kübik CdO	242	6,00	0,250
	69,816	1,3471	(222)	Kübik CdO	164	1,00	0,042
C2	33,491	2,6757	(111)	Kübik CdO	282	50,00	1,648
	38,853	2,3179	(002)	Kübik CdO	313	100,00	3,297
	55,738	1,6492	(022)	Kübik CdO	460	14,00	0,462
	66,475	1,4065	(113)	Kübik CdO	242	11,00	0,363
	69,770	1,3479	(222)	Kübik CdO	247	4,00	0,132
C3	33,490	2,6758	(111)	Kübik CdO	308	44,00	1,535
	38,802	2,3208	(002)	Kübik CdO	286	100,00	3,488
	55,744	1,6490	(022)	Kübik CdO	262	12,00	0,419
	66,387	1,4081	(113)	Kübik CdO	193	9,00	0,314
	69,649	1,3499	(222)	Kübik CdO	247	4,00	0,140

Çizelge 4.3, 4.4 ve Şekil 4.7 incelendiğinde; Pb katkı oranları baz alınarak bir değerlendirme yapılacak olursa, %8 Pb katkılı ince filmlerin en büyük tane büyüklüğüne ve en düşük yarı pik genişliğine sahip olduğu görülmektedir. Bu değerler ışığında Pb katkısı

için yapısal olarak %8 katkı oranının en ideal olduğunu düşünmekteyiz. Dislokasyon yoğunluğu değerleri incelendiğinde ise, malzeme içerisindeki çizgisel kusurlar bakımından en az kusura sahip olan filmin %8 Pb katkılı CdO ince filmi olduğu görülmektedir. Makrogerilme değerlerinin negatif olması yapı içerisinde sıkışma modunda örgü gerilmelerinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. (002) piki için Pb katkı miktarına bağlı olarak D-β değişim grafiği.

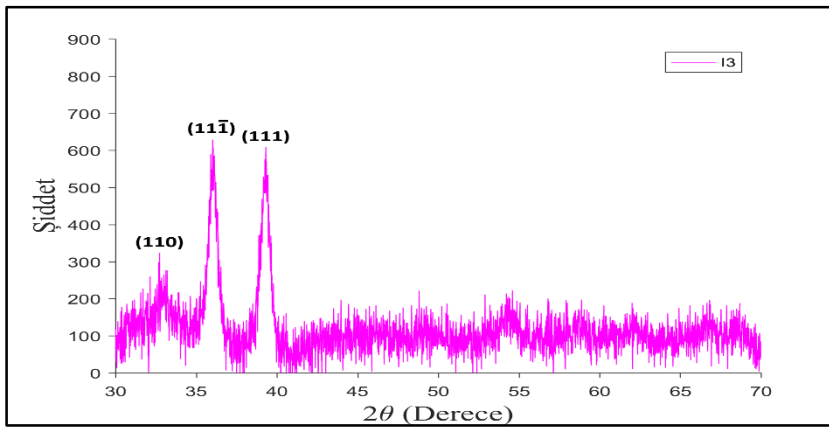
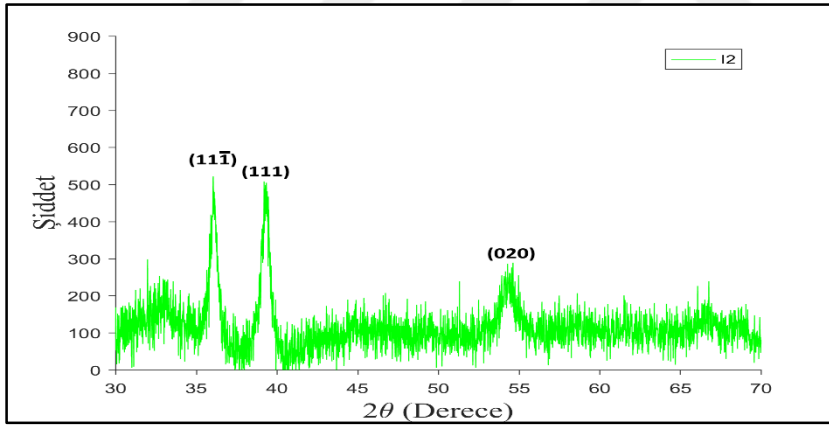
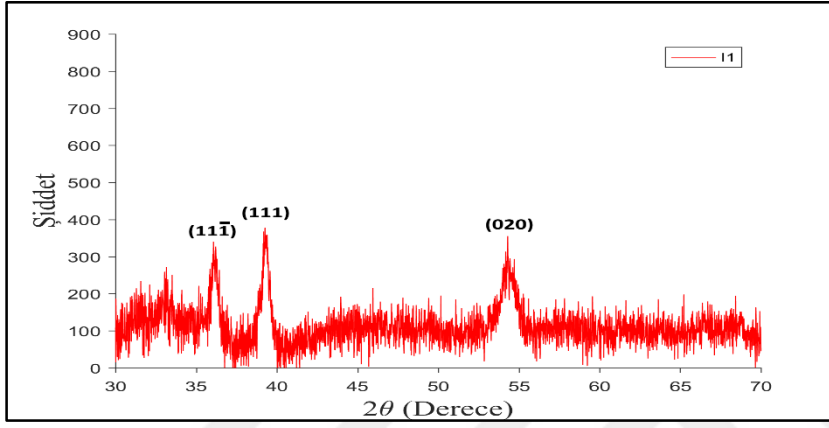
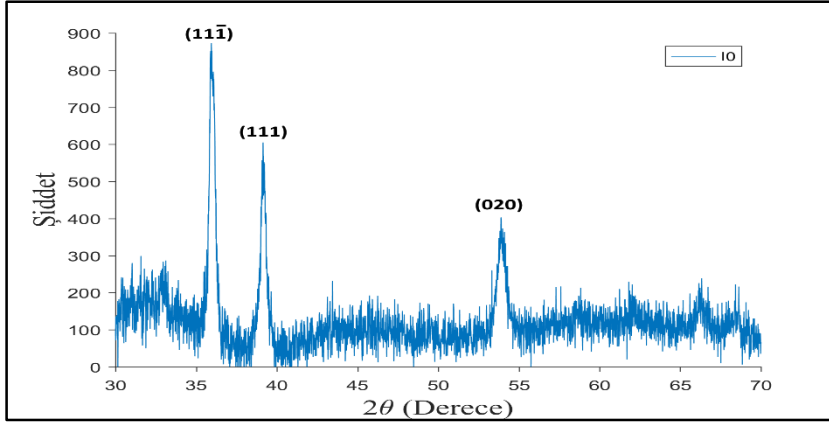
Çizelge 4.4. CdO:Pb filmlerinin yarı pik genişlikleri, makrogerilme ve dislokasyon değerleri

Malzeme	Tercihli Yönlüm	$\beta$ (rad) $\times 10^{-3}$	$\langle e \rangle \times 10^{-3}$	$(\delta) \times 10^{-5}$
C0	(002) Kübik CdO	6,68	-9,82	1,89
C1	(002) Kübik CdO	5,79	-9,95	1,42
C2	(002) Kübik CdO	4,9	-10,5	1,02
C3	(002) Kübik CdO	5,36	-9,05	1,22

#### 4.2.3. CuO:In Filmlerinin XRD Desenleri

CuO:In ince filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, PANalytical Empyrean cihazında  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$  dalgaboylu  $\text{CuK}\alpha$  ışını kullanılarak toz metodu ile  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  sınır değerleri arasında alınmıştır. CuO:In filmlerinin x-ışını kırınım desenleri üzerinde, piklerin üst kısımlarına ASTM kartlarından elde edilen ilgili düzlemlere ait miller indisleri ve bu piklerin ait olduğu kristal sistemleri belirtilmiştir. CuO ve CuO:In ince filmlerine ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.8'te verilmiştir. Ayrıca kırınım desenlerinden elde edilen yapısal

parametreler de Çizelge 4.5.'de listelenmiştir. X-ışını desenlerinin analizleri sonucunda bütün filmlerin polikristal yapıda olduğu söylenebilir. Ayrıca CuO:In ince filmlerinin tamamı monoklinik CuO yapıdadır. CuO:In ince filmlerine ait X-ışını kırınım desenlerinin kötü kristalleşme düzeylerine ve düşük pik şiddetlerine sahip oldukları söylenebilir. CuO:In filmler için şiddeti en yüksek olan 3 tane pik analizler sonucunda belirlenmiştir. X-ışını desenlerinden görüldüğü gibi CuO ince filmlerine ait en şiddetli pik değeri  $2\theta=35,7^\circ$ 'de gözlemlenen  $(11\bar{1})$  yönelimine ait piktir. Bunun yanı sıra  $(111)$  ve  $(020)$  yönelimleri de kırınım desenlerinde gözlemlenmiştir. Çizelge 4.5 ve Şekil 4.8 birlikte değerlendirildiğinde CuO ince filmlerine In katkısının yapısal özelliklerinde ne gibi değişiklikler gerçekleştirdiği belirlenmiştir. In katkısının yapıya dahil olmasıyla beraber ilk olarak %4 In katkısı ile beraber filmlerin tercihli yönelimleri  $(11\bar{1})$  yöneliminden  $(111)$  yönelimine değişmiştir. In katkısı bulunan bütün CuO ince filmleri için yapının büyük oranda bozulduğu ve tercihli yönelim için  $(11\bar{1})$  ve  $(111)$  yönelimleri arasında değişiklikler olduğu görülmektedir. Özellikle %8-12 In katkısı bulunan CuO ince filmleri için yapılanma katsayısı değerleri önceki filmlere oranla düşük ve birbirine yakındır. Bunun sebebi olarak In katkısıyla beraber CuO ince filmlerinin yapısının bozulduğu ve In katkısının yapı içerisinde kusurlar oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bununla beraber XRD desenleri incelendiğinde %12 In katkılı ince filmlerde yeni bir pik olan  $(110)$  ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak In katkısının CuO ince filmleri için yapıyı önemli oranda bozduğu ve örgü diziliminde bir takım kusurlara yol açtığını söyleyebiliriz. CuO ince filmlerinin yapısında katkının olumsuz etkileri ve yapıda bozulmalara yol açması da literatürde sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. In katkısı gibi Ce ve Sn katkısı yapılan ince filmlerde katkı oranıyla beraber monoklinik yapıdaki bozulmalara ve CuO pik şiddetlerindeki azalmalara dikkat çekilmiştir (Bayansal, 2015; Chuai 2015).

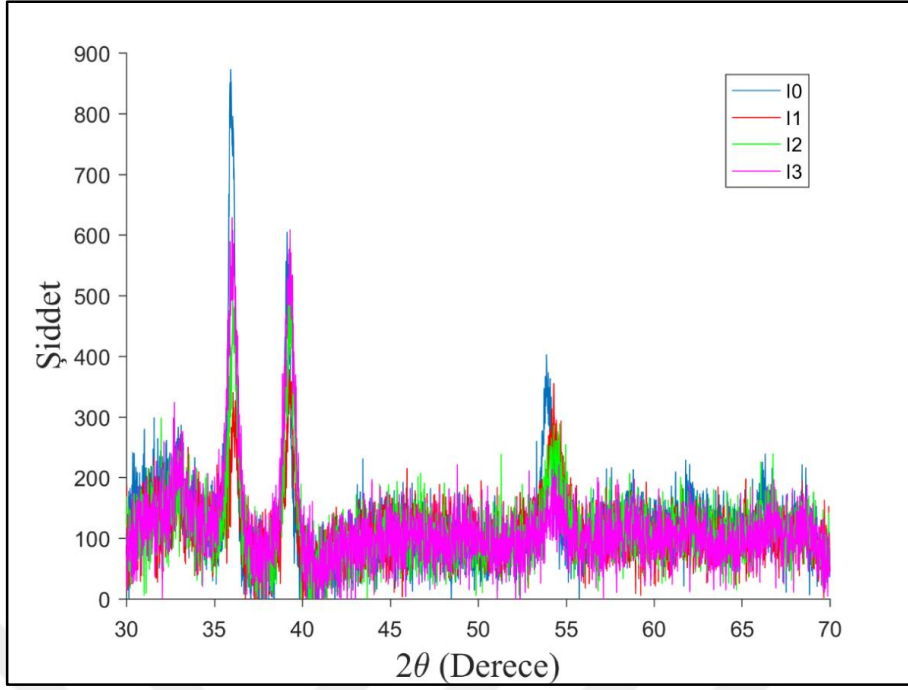


Şekil 4.8. CuO:In ince filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

Çizelge 4.5. CuO:In filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.

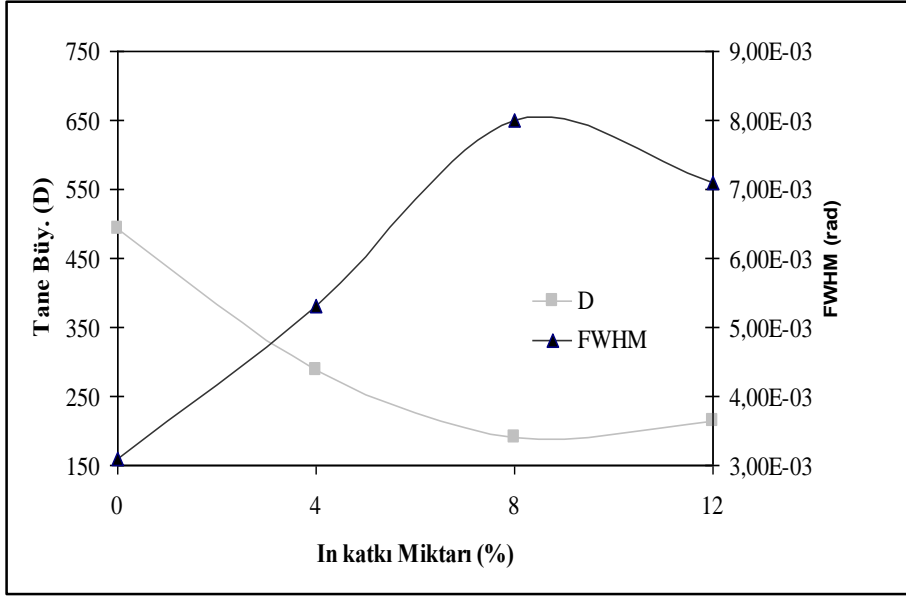
Malzeme	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	( $hkl$ )	Kristal sistemi	$D$ (Å)	$I/I_0$	$TC$
I0	32,635	2,7438	(110)	Monoklinik CuO	52	17,00	0,368
	35,898	2,5016	(11 $\bar{1}$ )	Monoklinik CuO	687	100,00	2,165
	39,118	2,3028	(111)	Monoklinik CuO	492	63,00	1,364
	53,930	1,7001	(020)	Monoklinik CuO	182	37,00	0,801
	66,278	1,4102	(31 $\bar{1}$ )	Monoklinik CuO	161	14,00	0,303
I1	36,173	2,5071	(11 $\bar{1}$ )	Monoklinik CuO	213	9,00	0,239
	39,336	2,2914	(111)	Monoklinik CuO	287	100,00	2,655
	54,195	1,7085	(020)	Monoklinik CuO	182	4,00	0,106
I2	32,868	2,7249	(110)	Monoklinik CuO	52	37,00	0,542
	36,103	2,4878	(11 $\bar{1}$ )	Monoklinik CuO	243	98,00	1,436
	39,311	2,2919	(111)	Monoklinik CuO	191	100,00	1,465
	54,466	1,6846	(020)	Monoklinik CuO	130	38,00	0,557
I3	33,082	2,7078	(110)	Monoklinik CuO	70	32,00	0,516
	36,077	2,4896	(11 $\bar{1}$ )	Monoklinik CuO	155	100,00	1,613
	39,351	2,2897	(111)	Monoklinik CuO	215	97,00	1,565
	54,403	1,6865	(020)	Monoklinik CuO	114	19,00	0,306

Şekil 4.9’da CuO:In ince filmlerine ait XRD kırınım desenlerindeki  $2\theta$  değerlerinde oluşan kaymalar görülmektedir. In ve Cu atomlarının katkı sonrasında yapı içerisinde yer değiştirmeleri  $2\theta$  değerlerinde oluşan kaymaların sebebi olabilir. In atomları Cu atomları ile yer değiştirebileceği gibi yapı içerisinde ki ara durumlara da yerleşmiş olabilir. Ara durumlara yerleşmiş olabileceğini düşündüğümüz In atomlarının da XRD piklerindeki kaymalara sebep olabileceğini düşünmekteyiz.



Şekil 4.9. CuO:In filmlerine ait kırınım desenlerindeki kayma.

Şekil 4.10. ve Çizelge 4.6. CuO:In ince filmleri için yarı pik genişlikleri, tane büyüklüğü gibi yapısal parametreleri ve bu parametrelerin In katkı oranına bağlı değişimlerini vermektedir. Bunun yanında filmlerde oluşan kusurlar hakkında bilgi edinebilmemiz için dislokasyon yoğunluğu ve makrogerilme değerleri de görülmektedir. In katkı oranının artışıyla beraber XRD desenlerindeki bozulmaları analiz edecek olursak yapıdaki bozulmanın ana sebebi olarak tane büyüklüğündeki değişmeyi görebiliriz. Bir kristal yapı içerisindeki tane büyüklükleri ne kadar küçük ise yapı içerisinde o kadar fazla tanecik bu duruma paralel olarak da o kadar fazla derecede tane sınırı bulunmaktadır. Tane sınırlarının artması yapı içerisindeki kusurlardan birisi olarak görülebilir. In katkı oranıyla beraber giderek bozulmuş yapı aynı şekilde azalan yarı pik genişlikleri ve tane büyüklüğü değerleriyle açıklanabilir. Tane büyüklüğünün CuO ince filmlerine oranla neredeyse 3 kat oranında azalmış olması yapıda ki bozukluklarının ana sebebi olduğunu düşünmekteyiz. Dislokasyon yoğunluğu ve makrogerilme değerleri incelendiğinde de malzeme içerisinde bulunan çizgisel kusurlardan birisi olan dislokasyon yoğunluğunun In katkısı ile beraber arttığı görülmektedir. Makrogerilme değerlerinin CuO:In filmleri için pozitif çıkması ise örgü düzlemlerindeki çekme modunda oluşan gerilmeleri göstermektedir.



Şekil 4.10. (111) piki için In katkı miktarına bağlı olarak  $D$ - $\beta$  değişim grafiği.

Çizelge 4.6. CuO:In filmlerinin yarı pik genişlikleri, makrogerilme ve dislokasyon değerleri

Malzeme	Tercihli Yönelim	$\beta$ (rad) $\times 10^{-3}$	$\langle e \rangle \times 10^{-3}$	$(\delta) \times 10^{-5}$
I0	(11 $\bar{1}$ ) Kübik CdO	2,22	-2,19	0,212
I1	(111) Kübik CdO	5,36	-39,3	1,21
I2	(111) Kübik CdO	8,02	21,8	2,72
I3	(11 $\bar{1}$ ) Kübik CdO	9,8	-6,98	4,14

### 4.3. Filmlerin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi

Bu tez çalışmasında filmlerin yüzeysel özelliklerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında ince filmlerin üç boyutlu görüntüleri ve yüzey pürüzlülüklerinin incelenmesi amacıyla AFM görüntüleri alınmıştır. CdO:Pb ve CuO:In ince filmlerinin yüzey görüntü analizleri için Park-System XE-70 Model AFM cihazı kullanılmıştır. Bu sayede ince filmlerin mikro yapıları hakkında da bilgi edinilmiştir.

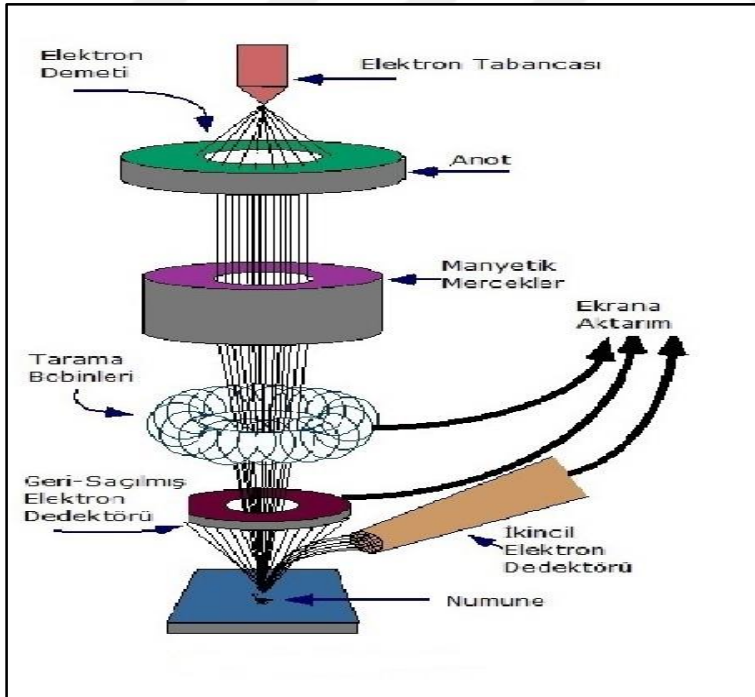
İnce filmlerin SEM analizleri, JEOL JSM-7100F marka taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır. Filmler analiz öncesinde 1,5 dakika süresince altın-paladyum kaplanmıştır.

#### 4.3.1. Giriş

İnce filmlerin yüzeysel özellikleri elektriksel ve optiksel özelliklerini de direkt olarak etkilemektedir. İnce filmlerin yüzeyi dış alanla filmlerin yapısı arasındaki bağıntıyı

kurmaktadır. İnce filmlerinin yüzeysel olarak mikroskopik boyutta incelenmesi farklı analiz sistemleriyle yapılabilmektedir. Elektron mikroskopları temel prensip olarak diğer mikroskoplardan farklı olarak numune üzerine gönderilen elektronların malzeme üzerinden saçılması veya malzeme içerisinden geçen elektronların oluşturduğu sinyallerin toplanması prensibine dayanarak çalışır. SEM görüntülerinin alınmasındaki temel yöntemde malzeme üzerine gönderilen yüksek enerjili elektron demetinin malzemenin dış yüzeyindeki elektronlarla etkileşmesi sonucuna dayanmaktadır.

Genel olarak bir SEM cihazında Şekil 4.11’de görüldüğü gibi elektron demetini oluşturabilmek için elektron tabancası, elektronları hedefe doğru yönlendirmek yani saçılmalarını engellemek için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti malzeme üzerinde odaklamak için objektif mercek, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin malzeme yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunur. SEM görüntülerinin alınması sırasında kullanılan elektronlar atomun çekirdeğe yakın kısımlarından gelmezler, bunun sonucunda yüzeyden gelen elektronlarla cismin iç yapısı hakkında çok fazla bilgi edinilemez (Söyleyici, 2011).

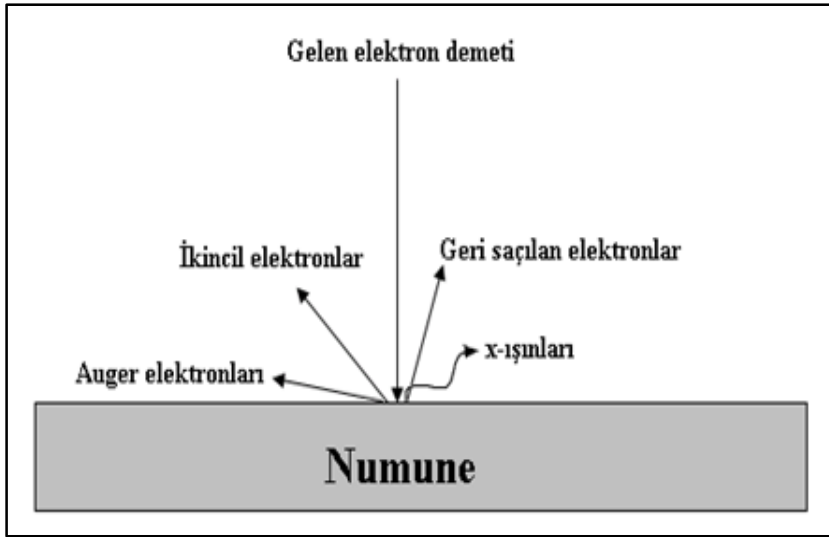


Şekil 4.11. SEM'in çalışma prensibini gösteren şematik diyagram.



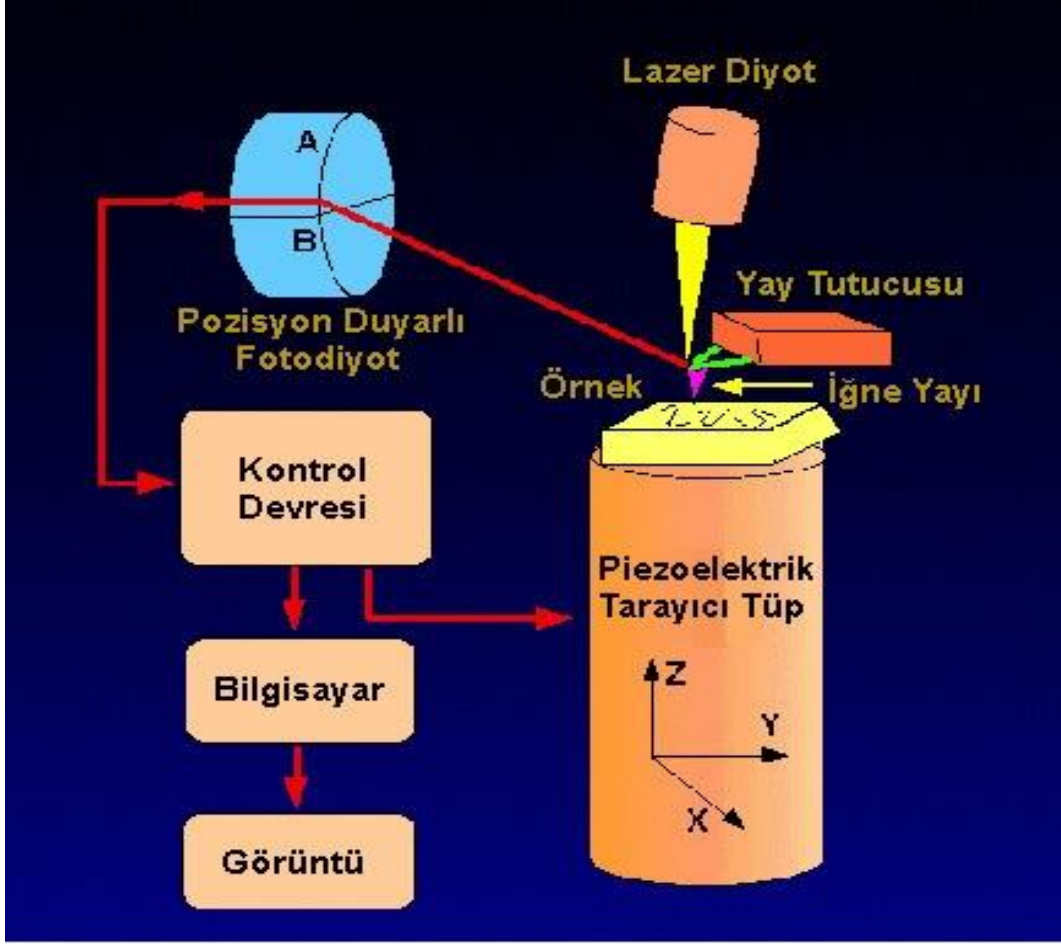
Şekil 4.12’de görüldüğü üzere SEM analizleri malzemeyi oluşturan atomun içerisinde gelen farklı elektron etkileşimleri sonucunda oluştuğu için detektöre gelen elektronların ayrıştırılması sırasında bir takım problemler oluşmaktadır.

SEM analizleri sırasında malzeme üzerinden seçilen bir bölge için elemental analiz yapılabilir. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) yardımıyla yapılan bu analiz malzeme üzerinden saçılan X-ışınlarını enerjilerine göre sınıflandırır. Bu enerji dağılımdaki piklerden gelen X-ışınlarının hangi elemente ait olduklarını belirler (Goldstein ve Yakowitz, 1975).



Şekil 4.12. SEM’ de gelen elektron demeti ile numunenin etkileşmesi (Akyüz, 2005).

AFM sıvı ya da katı örneklerin yüzeye ait topografilerini nano mertebelerinde görüntülememizi sağlayan ve moleküller arası kuvvetleri ölçebilen bir cihazdır. Bu sistemde elde edilen görüntüler ve bilgiler yüzeyi çok yakın mesafede tarayarak elde edilir. AFM, numune yüzeyini bir-iki mikron uzunluğunda ve genelde 100 Å’den daha az bir çapa sahip keskin bir uç (tip) yardımı ile inceler. Tip, 100–200 µm uzunluğunda bir yayın serbest ucuna yerleştirilir. Tip ile numune yüzeyi arasındaki kuvvetler Hooke yasasına göre yayın eğilmesine ya da sapmasına neden olur. Tip numune üzerinde gezinirken ya da numune tip altında taranırken bir detektör yaydaki sapmayı ölçer. Ölçülen bu sapmalar bir bilgisayar vasıtasıyla yüzey topografisinin bir haritasını oluşturur (Ketenci, 2010).



Şekil 4.13. AFM'nin çalışma prensibi.

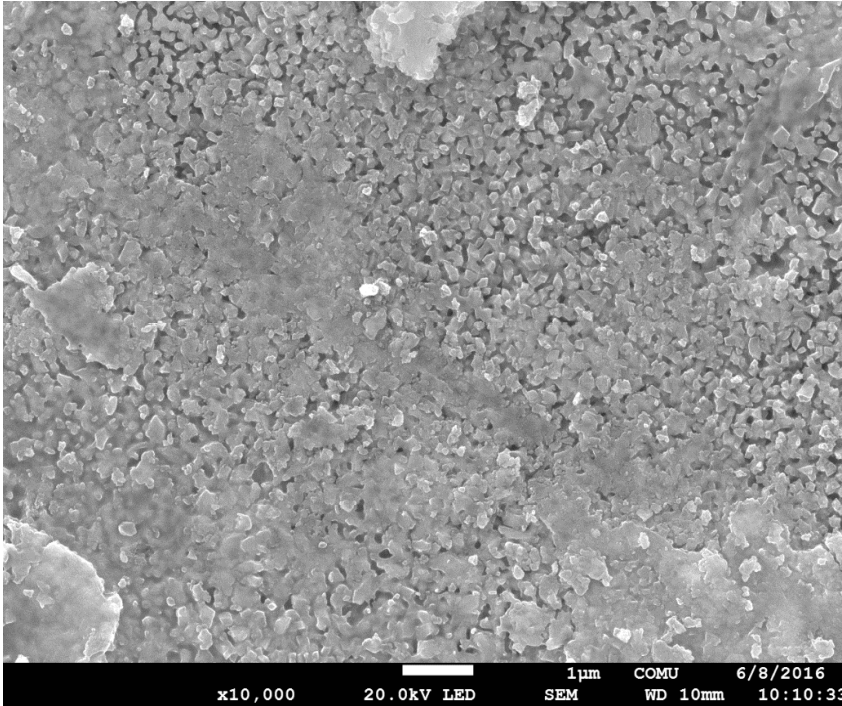
AFM'de analizi yapılacak malzemenin türüne göre temaslı, temassız ve yarı temaslı olmak üzere üç farklı tip seçilebilir.

Temaslı modda, tip malzeme ile ufak bir "fiziksel kontak" yapar. Tip ile numune arasında oluşan kuvvetler yayda eğilmeye ve yüzey topografisinde değişimlere neden olur. Statik tip sapması bir geri besleme sinyali olarak kullanılır. Temassız modda ise, yay temel rezonans frekansına yakın bir değerde titreştirilir. Titreşim genliği, faz ve rezonans frekansı, tip-numune etkileşim kuvvetleri nedeni ile değişir. Oluşan bu değişiklikler numunenin yüzey topografisi hakkında veriler verir. Yarı temaslı modda, tip belli bir salınım yaparak sınırlı bir temas ile numune yüzeyini tarar. Bu modda, yine temassız moddaki değişen titreşim genliğinden yararlanarak gerekli yüzey topografisi bilgilerinin toplanmasını sağlar (Gençyılmaz, 2013).

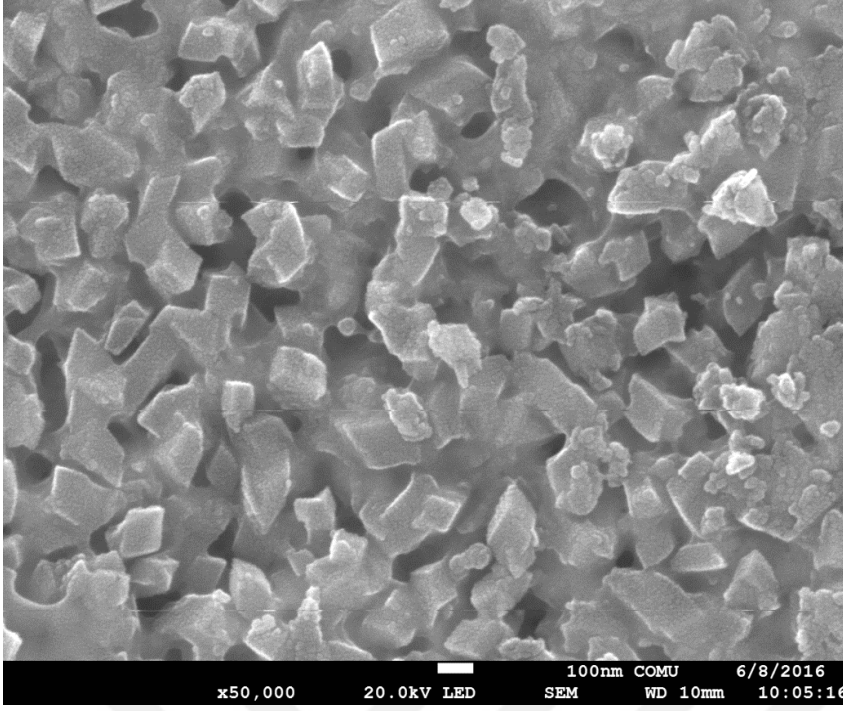
### 4.3.2. CdO:Pb Filmlerinin SEM Görüntüleri

CdO ve CdO:Pb (%4-8-12) ince filmlerine ait 5000 ile 80000 büyütme aralığında değişen yüzey fotoğrafları incelenmiş olup, Şekil 4.14 - 4.21’de verilmiştir. Filmlerin yüzey fotoğrafları incelendiğinde; ilk dikkat çeken detaylardan biri CdO yapısına giren Pb atomlarının direkt olarak yüzey oluşumlarını farklı şekil ve yapılar da değiştirmesi olmuştur. Katkısız CdO filmlerine ait Şekil 4.14’de verilen SEM görüntülerinde tabana tutunmanın iyi olduğu, fakat yüzey üzerinde bir takım birikimler ve boşluklar gibi oluşumların olduğu görülmektedir. Bununla birlikte Şekil 4.15’de CdO için büyütülmüş SEM görüntülerinde kübik veya dikdörtgen benzeri tanecikli yapıların oluştuğu açıkça görülmektedir. Pb katkılı CdO filmlerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde ise, yüzey oluşum şekillerinin katkısız filmlere nazaran fark edilir bir şekilde değiştiği ve kübik taneciklerden ziyade iç içe sıkı bir şekilde birbirine bağlanmış yuvarlak sınırlara sahip tanelerin oluştuğu görülmektedir. Yüzey analizleri sonucunda görülen bir başka değişim de Pb katkılı filmlerde yüzeyin katkısız CdO filmlerine göre hemen hemen daha homojen olması ve tabana tutunmanın daha sıkı olmasıdır.

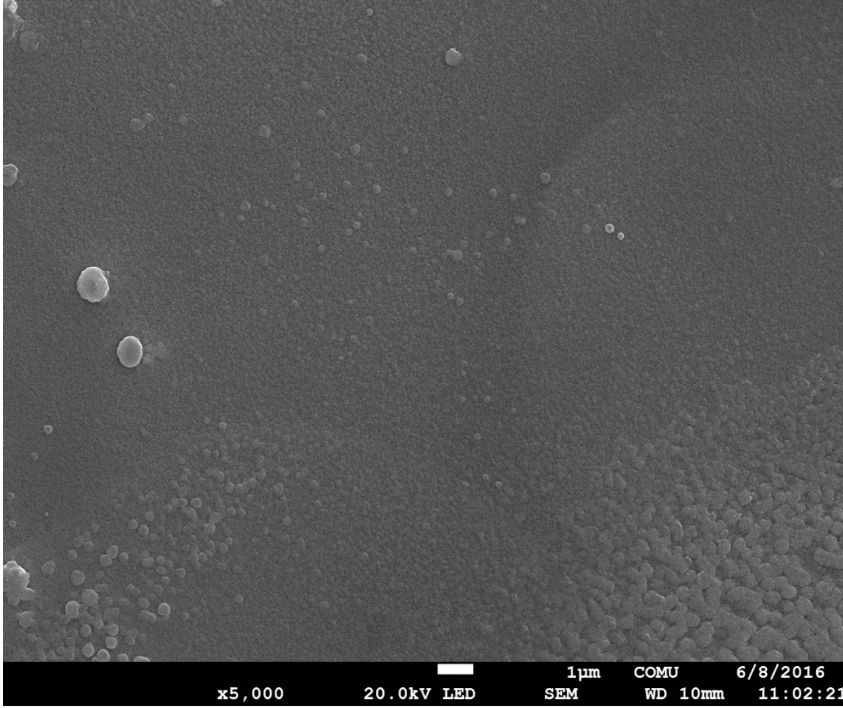
SEM analizlerini CdO ince filmlerine ait XRD analizleriyle beraber değerlendirecek olursak, XRD ölçümleri sonucunda belirlenen tane büyüklüğündeki artış SEM yüzeysel analizlerinde de açıkça görülmektedir. Bu da yapısal analizler ile beraber yüzey analizleri sonuçlarının birbirlerini desteklediğini göstermektedir.



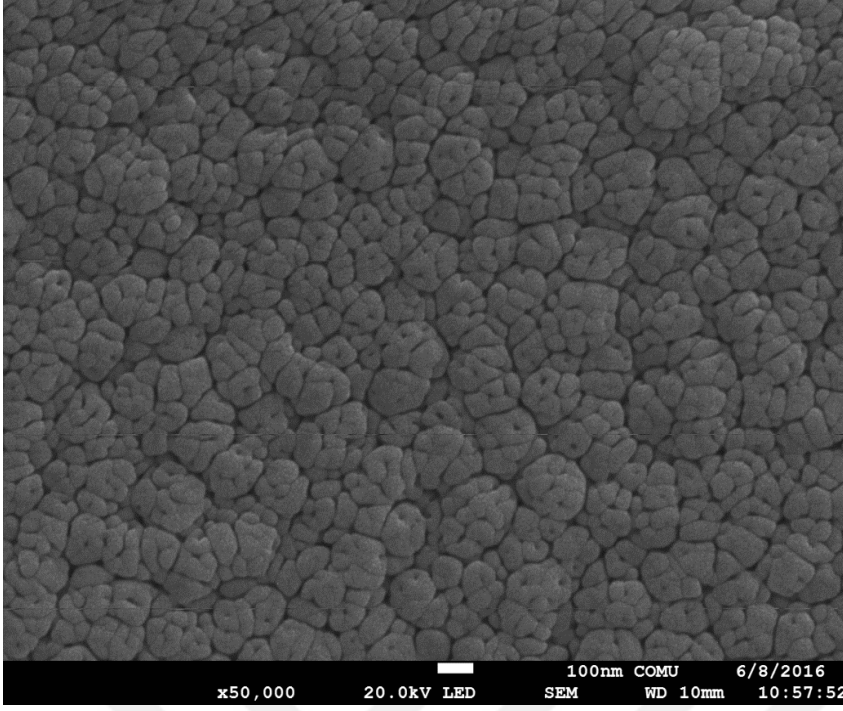
Şekil 4.14. CdO filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



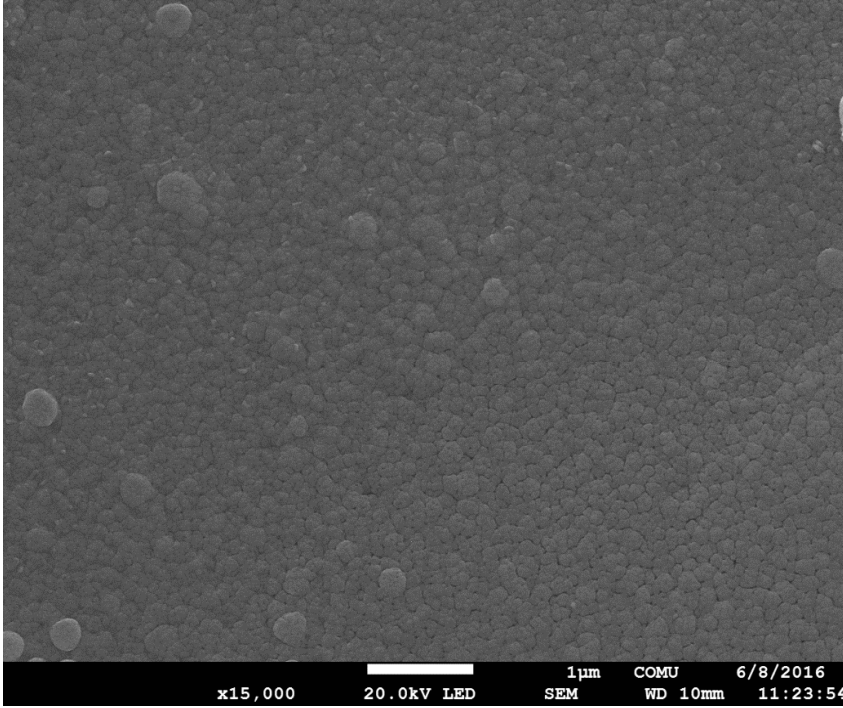
Şekil 4.15. CdO filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



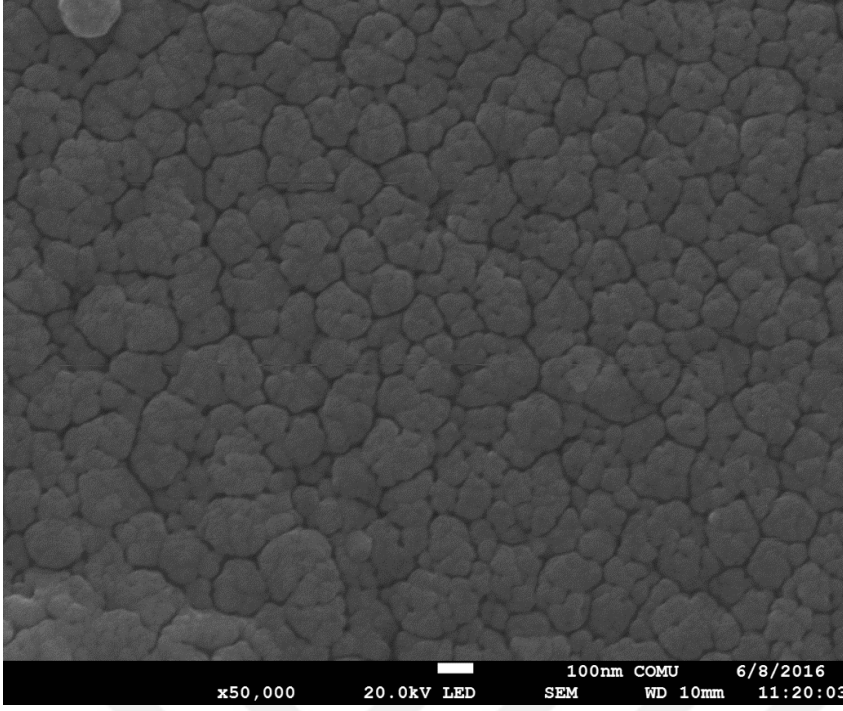
Şekil 4.16. CdO:Pb(%4) filmlerinin 5000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



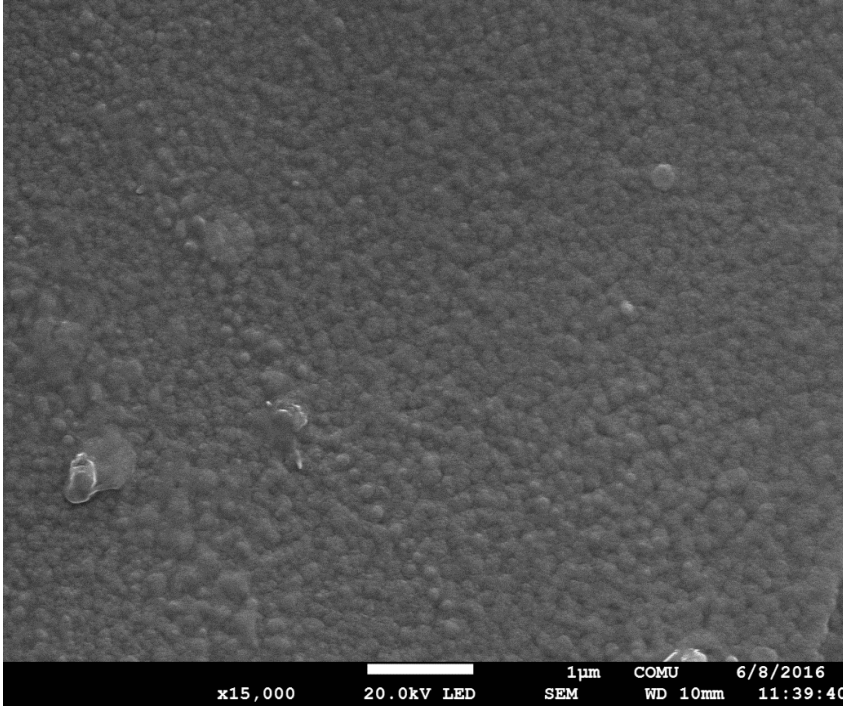
Şekil 4.17. CdO:Pb(%4) filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



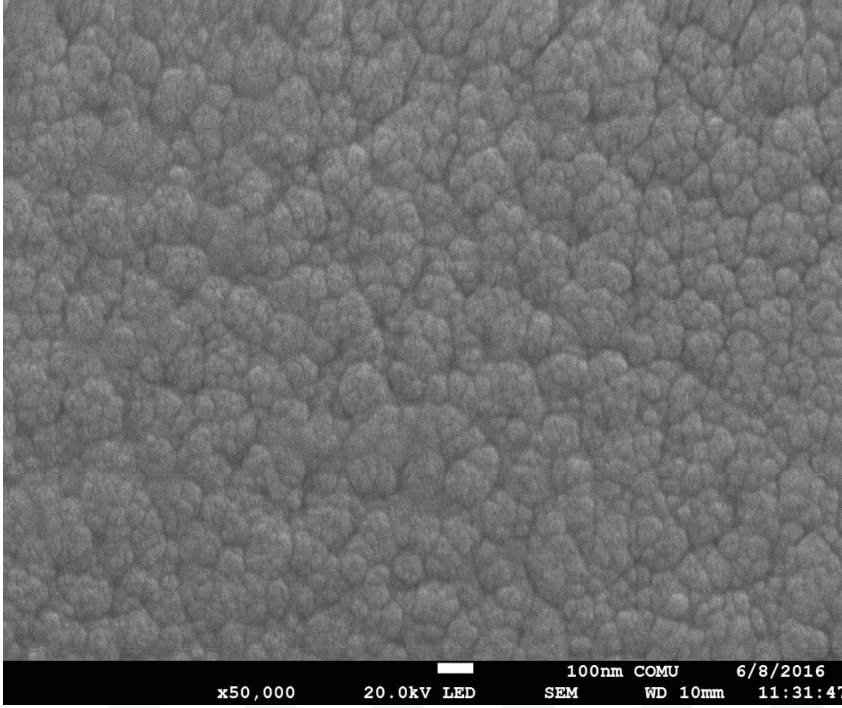
Şekil 4.18. CdO:Pb(%8) filmlerinin 15000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



Şekil 4.19. CdO:Pb(%8) filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



Şekil 4.20. CdO:Pb(%12) filmlerinin 15000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.

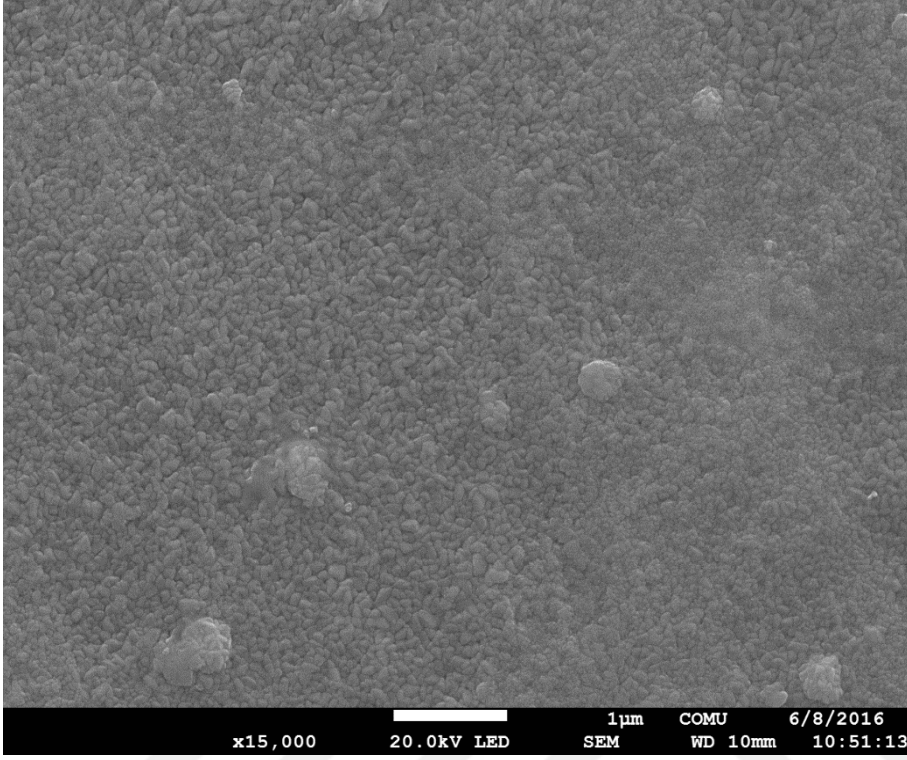


Şekil 4.21. CdO:Pb(%12) filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.

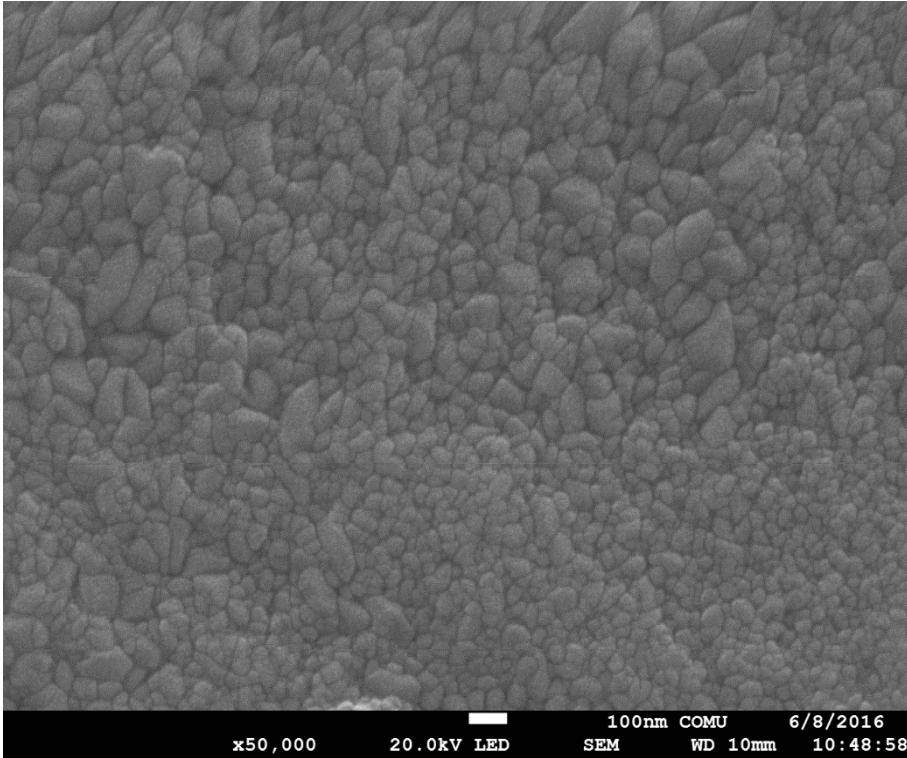
#### 4.3.3. CuO:In Filmlerin SEM Görüntüleri

CuO ve CuO:In (%4-8-12) ince filmlerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.22-29'da verilmektedir. Filmlerin yüzey görüntüleri incelendiğinde, katkısız CuO filmlerinin yüzey dağılımlarının hemen hemen homojen olduğu ve tabana tutunma derecesinin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Filmlerin yüzeylerinde farklı büyüklük ve şekillere sahip taneciklerin sıkı bir şekilde paketlendiği ve boşluk tarzı kusurların yüzey üzerinde yer almadığını söyleyebiliriz. %4 In katkılı CuO filmlerinin SEM görüntülerinin katkısız filmlere nazaran ufak değişimler dışında çok fazla değişiklik göstermediği, taneciklerin boyutlarında biraz küçülmelerin olduğu belirlenmiştir. Özellikle %8 ve %12 In katkılı filmlerin yüzeylerinde değişik yapıların oluştuğu, yüzey homojenliğinin bozulduğu ve boşluk tarzı kusurların oluştuğu açıkça görülmektedir. Aynı zamanda bu filmler için tabana tutunmanın da çok iyi olmadığını ve yüksek In katkısının filmlerin yüzey durumlarında ciddi değişimlere sebep olduğunu ve yapıyı bozduğunu söyleyebiliriz. Yüzeysel analizlerden daha kapsamlı sonuçlar alınabilen XRD ile yapılan analizlerde de In katkısıyla beraber CuO ince filmlerinin kristal yapısında önemli ölçüde değişimler olduğu ve filmlerin kristalleşme düzeylerinde bozulmalar meydana geldiği belirlenmişti. Yani bu durum, XRD analizleri ile desteklenmektedir. Yüksek In katkılarında, XRD desenlerinden analiz edildiği gibi, yapılanma katsayısındaki azalma, tane büyüklüğünün azalması ve yapı içerisindeki

makrogerilmelerin var olmasının, filmlerin yüzeylerinde görülen bu düzensizliğin bir ölçüsünü ifade ettiğini düşünmekteyiz.

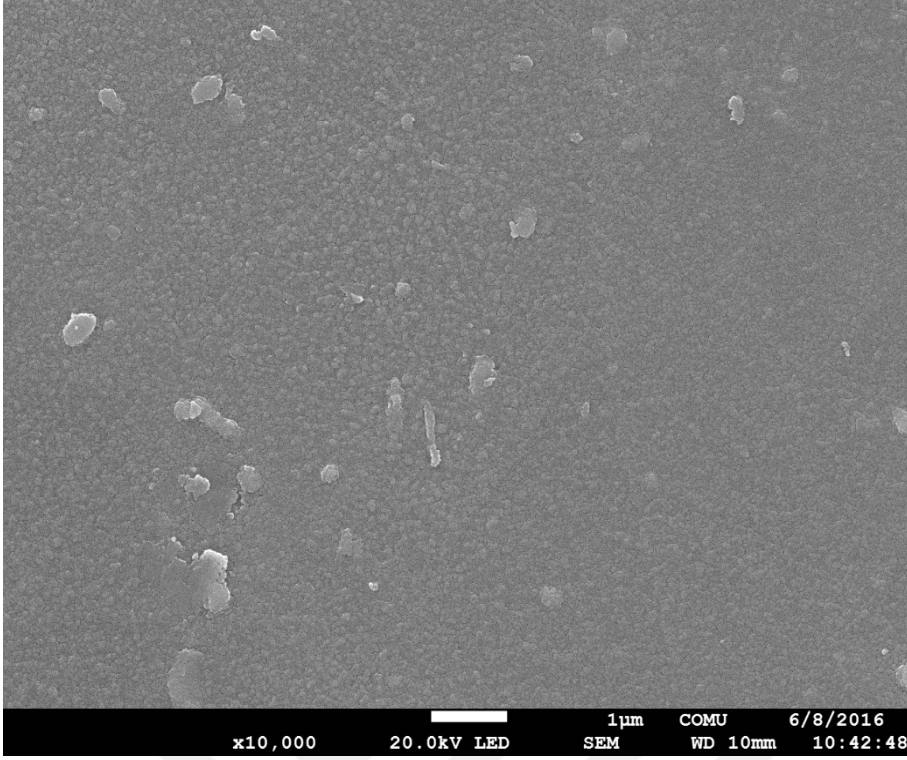


Şekil 4.22. CuO filmlerinin 15000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.

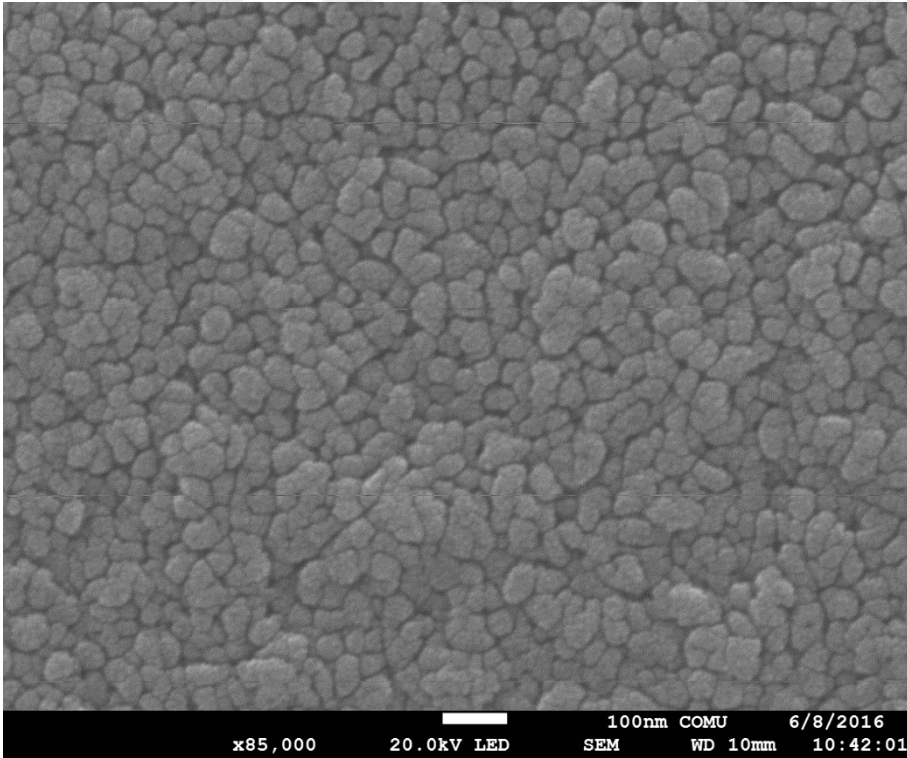


Şekil 4.23. CuO filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.

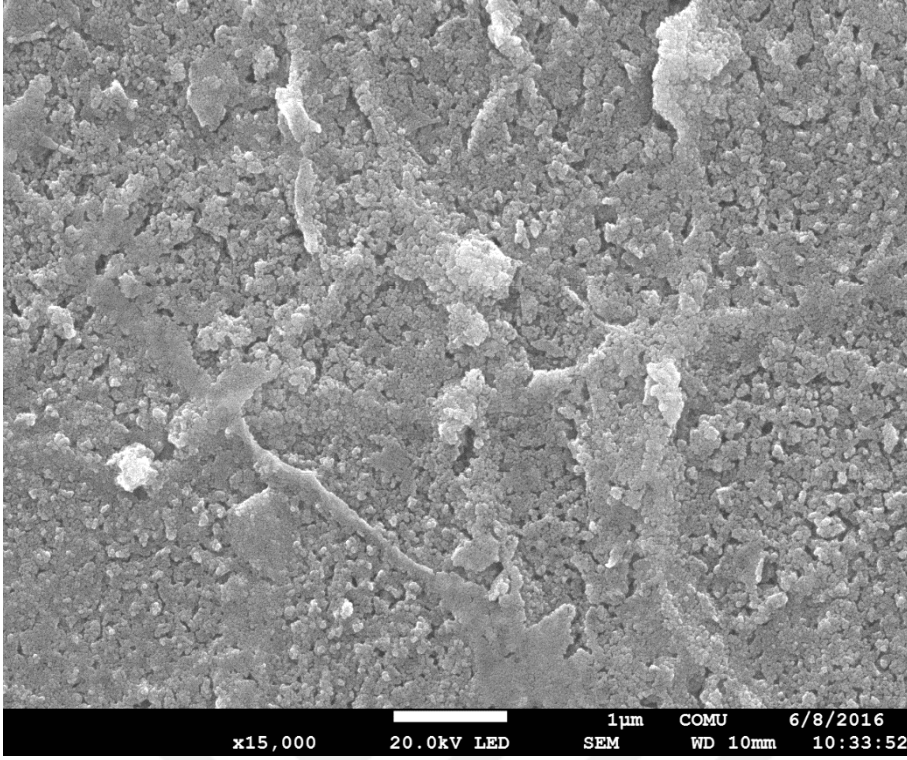




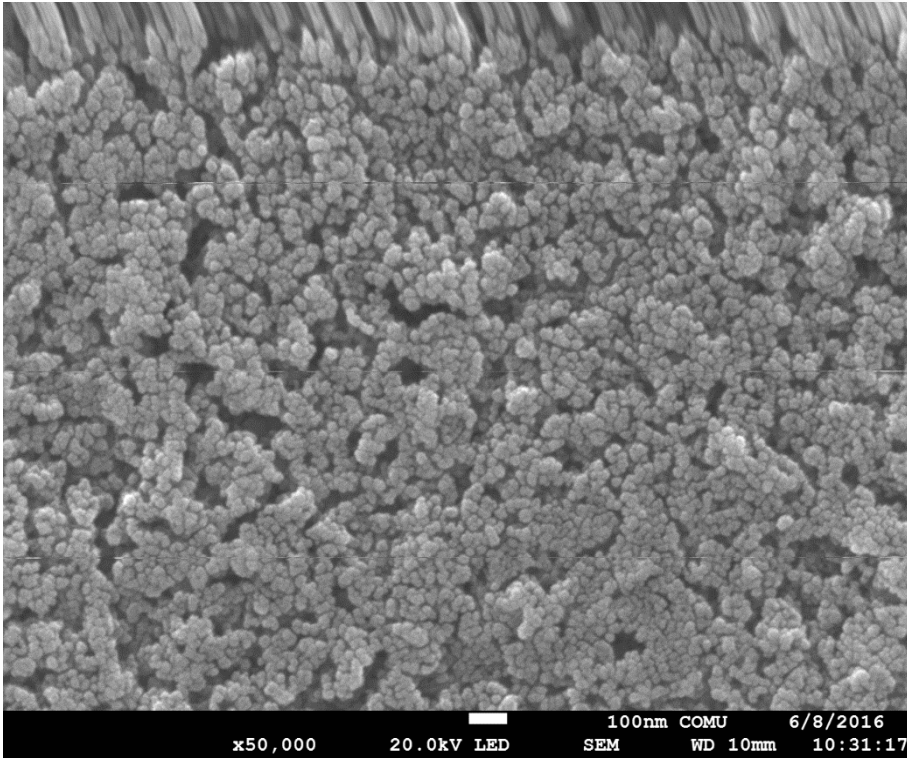
Şekil 4.24. CuO:In(%4) filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



Şekil 4.25. CuO:In(%4) filmlerinin 85000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



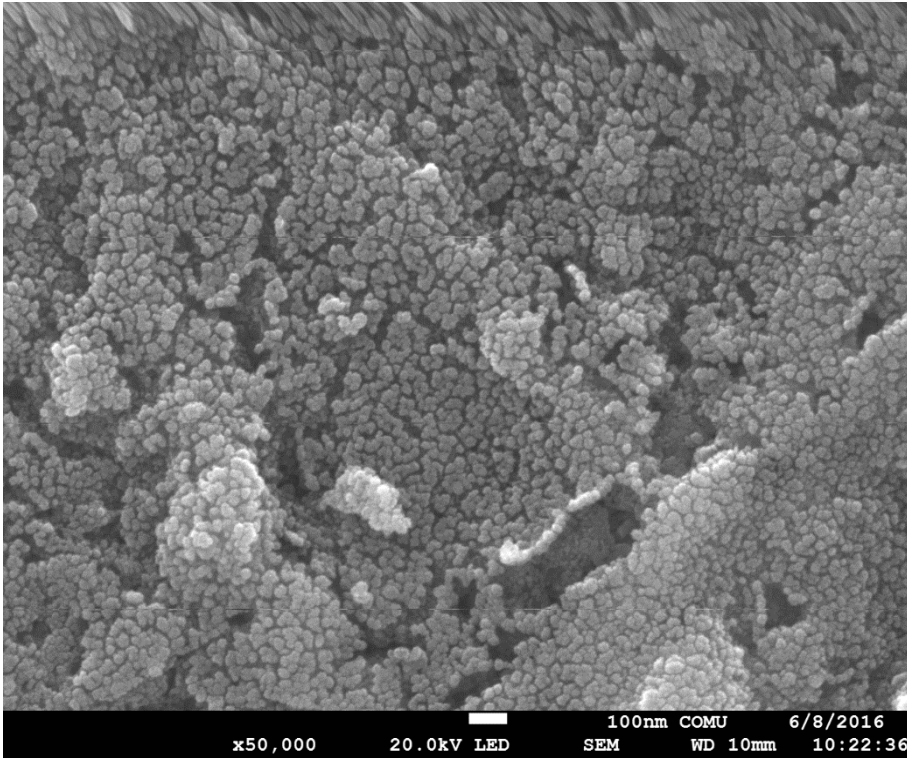
Şekil 4.26. CuO:In(%8) filmlerinin 15000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



Şekil 4.27. CuO:In(%8) filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



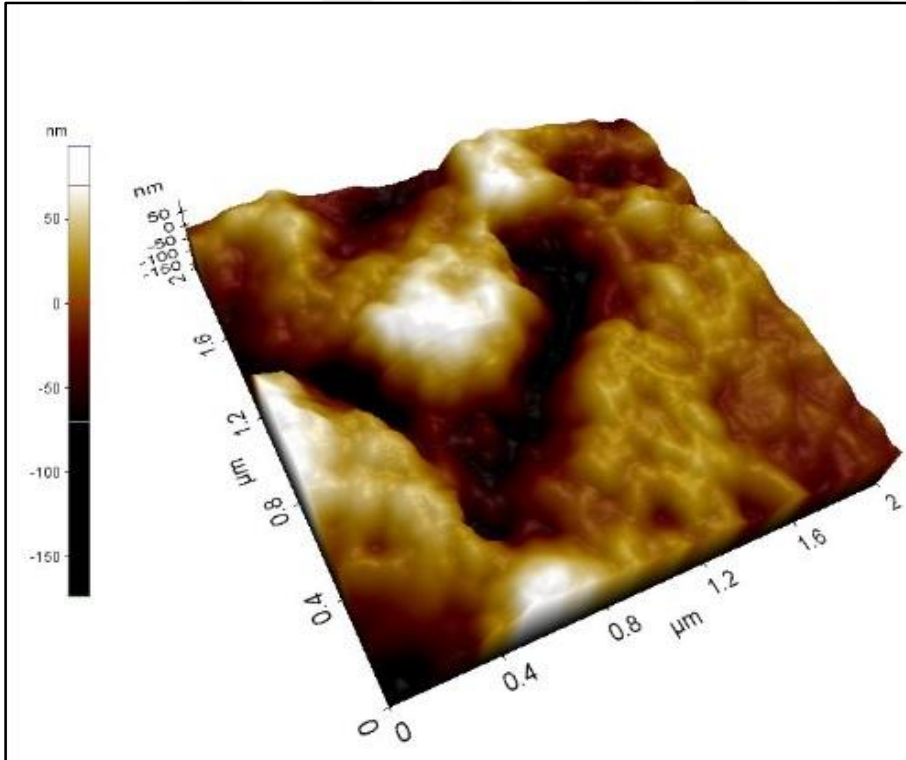
Şekil 4.28. CuO:In(%12) filmlerinin 15000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



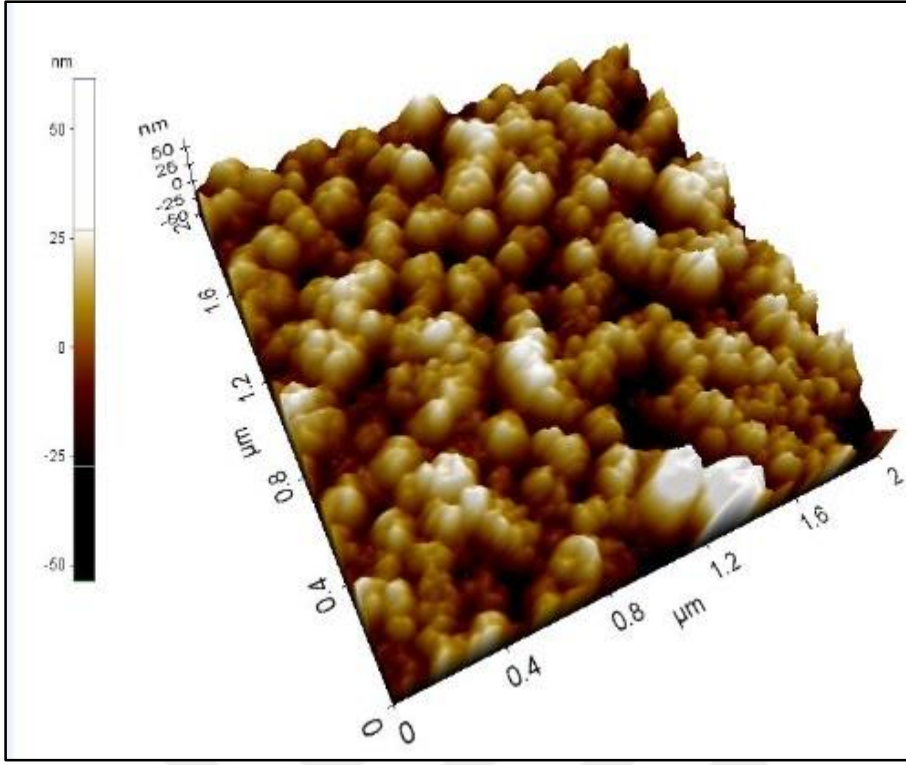
Şekil 4.29. CuO:In(%12) filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.

#### 4.3.4. CdO:Pb Filmlerin AFM Görüntüleri

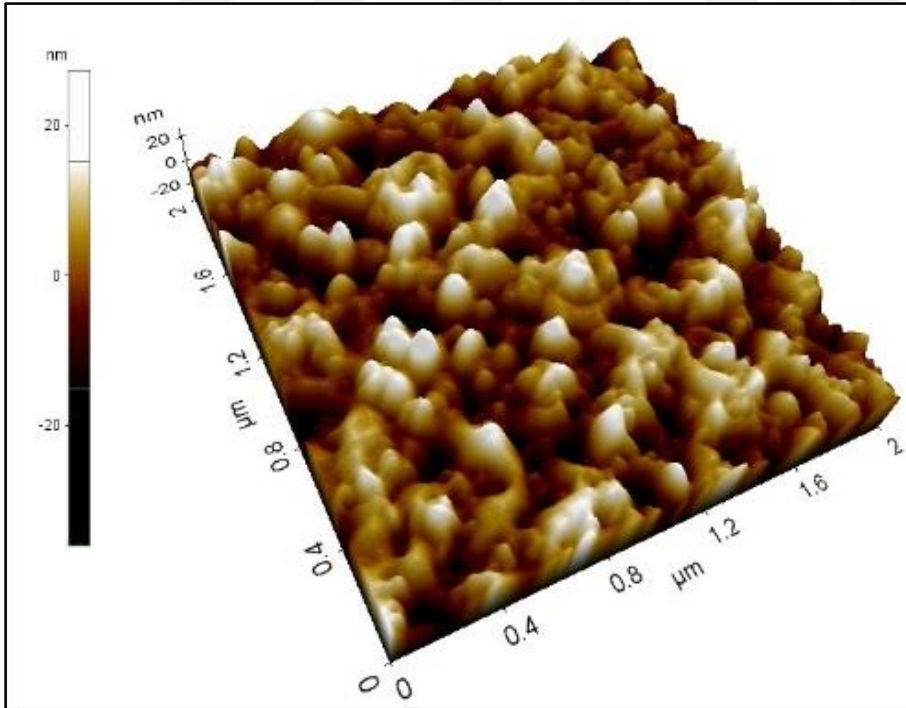
Katkısız CdO ve Pb katkılı CdO ince filmlerinin üç-boyutlu AFM fotoğrafları Şekil 4.30-33'de verilmektedir. Filmlerin yüzey görüntüleri incelendiği zaman, yüzey yapısının Pb katkısı ile beraber biraz daha düzgün bir durum aldığı görülmektedir. Başlangıçta daha büyük ve belirgin olmayan yapılar şeklinde görünen katkısız CdO ince filmleri yapılarına Pb katkısı girmesi ile daha belirgin hale gelen tanecikli oluşumlara dönüşmüştür. SEM analizleri ile de benzerlik gösteren bu görüntüler yapıya Pb atomlarının başarılı bir şekilde katıldığı ve CdO ince filmlerinin yüzey özelliklerini olumlu yönde etkilemesinin sonucudur. CdO:Pb filmlerinin hesaplanan pürüzlülük değerleri Çizelge 4.7'de verilmektedir. Katkısız filmler için 27 nm civarlarında olan pürüzlülük değerleri %8 Pb katkısı ile 6 nm civarına kadar azalmıştır. Yüzey pürüzlülüğünde ki bu azalma gerek SEM gerekse XRD desenlerinden de tespit edildiği gibi yüzeyin daha homojen bir yapıya sahip olduğunu ve yapının biraz düzeldiği tespitlerini doğrulamaktadır. XRD, SEM ve AFM analizleri beraber değerlendirildiğinde sonuçların birbiriyle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.



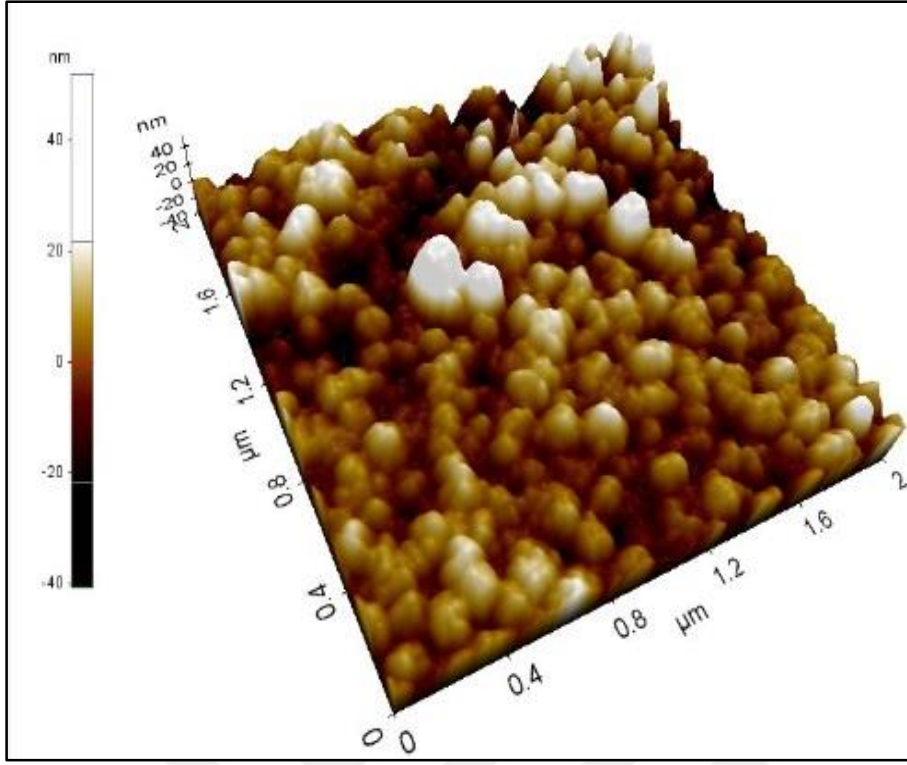
Şekil 4.30. CdO filmlerin AFM görüntüleri.



Şekil 4.31. CdO:Pb(%4) filmlerin AFM görüntüleri.



Şekil 4.32. CdO:Pb(%8) filmlerin AFM görüntüleri.



Şekil 4.33. CdO:Pb(%12) filmlerin AFM görüntüleri.

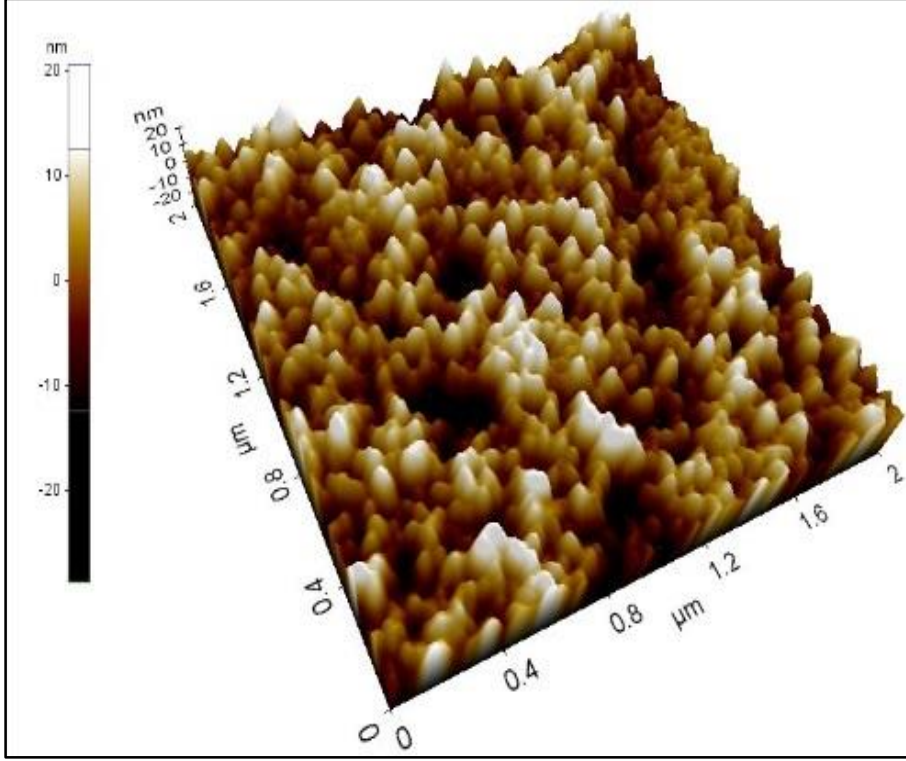
Çizelge 4.7. CdO:Pb filmlerinin pürüzlülük değerleri.

Malzeme	Pürüzlülük (Ra) (nm)
CdO	27
CdO:Pb (%4)	11
CdO:Pb (%8)	6
CdO:Pb (%12)	8

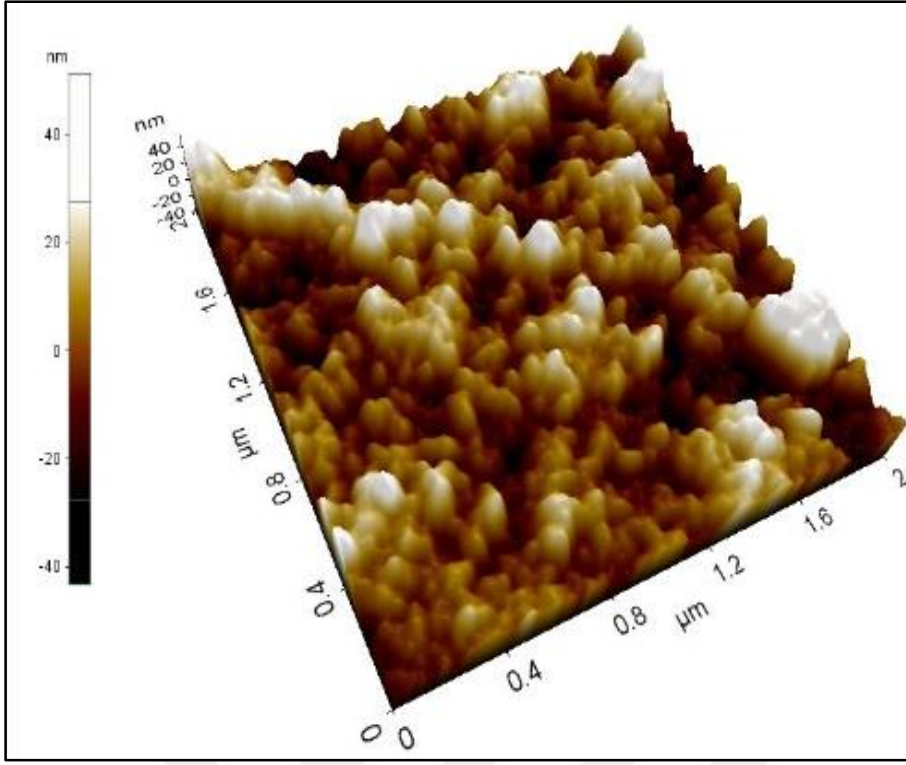
#### 4.3.5. CuO:In Filmlerin AFM Görüntüleri

Katkısız CuO ve CuO:In ince filmlerinin AFM görüntüleri Şekil 4.34-37'de verilmektedir. Filmlerin AFM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, katkısız CuO ince filmlerinin hemen hemen homojen bir yüzey dağılımına sahip oldukları, fakat bunun yanısıra aralarda küçük boşluklu yapıların da oluştuğu gözlenmektedir. %4 In katkılı filmlerin yüzey fotoğrafları incelendiğinde katkısız CuO filmlerine nazaran hemen hemen aynı olduğu, homojen dağılımın biraz bozulduğu ve tane boyutlarında küçük değişimlerin olduğu görülmektedir. In katkısının daha da artırıldığı % 8 ve 12 In katkılı filmler incelendiğinde ise yüzey dağılımlarının bozulduğu net bir şekilde görülmektedir ki bu durum gerek XRD desenlerinden ve gerekse SEM görüntülerinden de net bir şekilde görülmektedir. Buradan yüksek In katkısının filmlerin yapısal ve yüzeysel özelliklerinde önemli ölçüde olumsuz

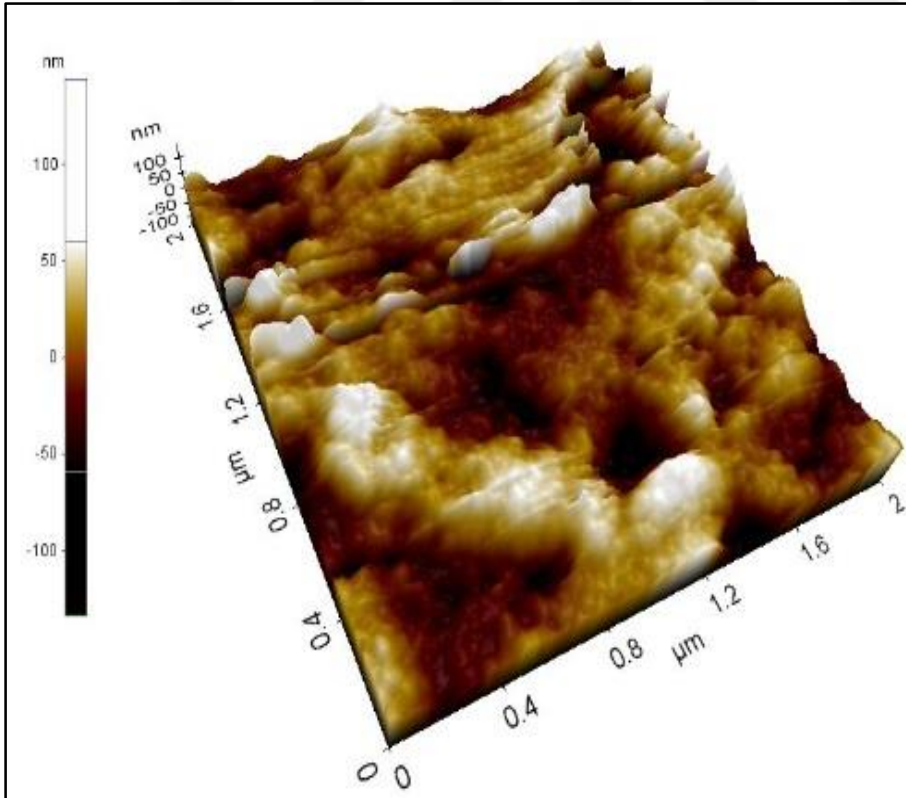
değişimlere sebep olduğunu söyleyebiliriz. Katkısız ve Pb katkılı CuO ince filmleri için hesaplanan ve Çizelge 4.8’de verilen pürüzlülük değerleri incelendiği zaman, In katkısının artmasına bağlı olarak pürüzlülük değerlerinin arttığı ve bu durumun da görüntülerle uyum içinde olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.34. CuO filmlerin AFM görüntüleri.

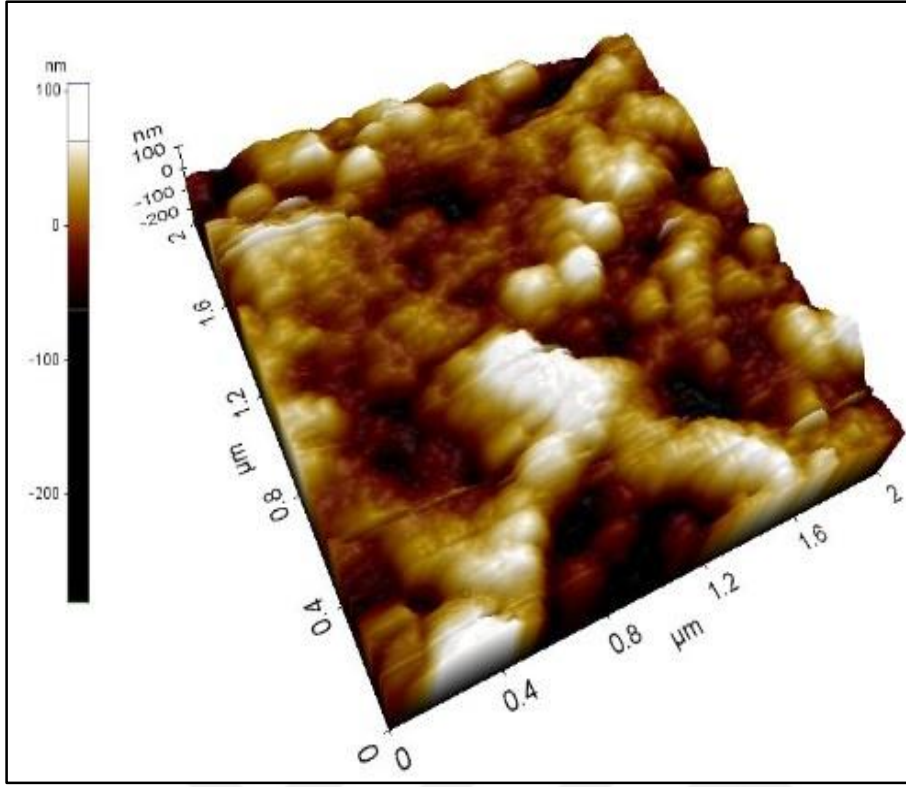


Şekil 4.35. CuO:In(%4) filmlerin AFM görüntüleri.



Şekil 4.36. CuO:In(%8) filmlerin AFM görüntüleri.





Şekil 4.37. CuO:In(%12) filmlerin AFM görüntüleri.

Çizelge 4.8. CuO:In filmlerinin pürüzlülük değerleri.

Malzeme	Pürüzlülük (Ra) (nm)
CuO	5
CuO: In (%4)	11
CuO: In (%8)	25
CuO:In (% 12)	25

#### 4.4. Yarıiletkenlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

İnce filmlerin optiksel özelliklerinin incelenmesi ve optik parametrelerinin belirlenmesi, kullanılacağı teknolojik alanın belirlenmesi konusunda oldukça önemlidir. Optiksel parametreler arasında yer alan geçirgenlik, yansımaya ve soğurma değerleri hesaplandıktan sonra malzemenin optik karakteri hakkında bilgi edinilmiş olur. Bu parametreler hesaplanırken UV ve Görünür Bölge arasında kalan bölüme ait soğurma ve geçirgenlik spektrumlarından yararlanılır. Üretilen CdO:Pb ve CuO:In filmlerinin kalınlıklarını ve optik özelliklerini belirlemek için “PHE 102 Spektroskopik Elipsometre” ve “Shimadzu SolidSpec-2500 UV-VIS-NIR Spectrophotometer” cihazları kullanılmıştır.

#### 4.4.1. Giriş

Bir malzeme üzerine gönderilen ışın demeti ile malzemenin atomlarına ait elektronlar arasında çeşitli etkileşimler görülür. Bu etkileşimlerden bir tanesi de soğurmadır. Işın demetinin enerjisini taşıyan fotonlar malzeme atomları tarafından soğulur. Bu enerji aktarımı sonucunda elektronlar bir üst enerji seviyesine çıkabilir. Her malzemenin kendisine özgü enerji bant yapısı olduğu için bütün malzemelerden farklı soğurma spektrumları elde edilebilir. Elde edilen bu spektrum yardımıyla bant tipi ve yasak enerji aralığı hakkında bilgi edinilebilir.

Optiksel soğurma spektrumları incelenerek malzemelerin bant yapıları hakkında bilgi edinilebilir. Soğurma spektrumunun incelenmesi ve optik parametreler hakkında bilgi alınabilmesi için soğurma katsayısının belirlenmesi gerekir. Bir yarıiletkenin değişen dalgaboyuna karşılık geçirgenlik spektrumu üzerinden soğurma katsayısı  $\alpha$  hesaplanabilir.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.11)$$

eşitliği ile hesaplanabilir (Cullity, 1966). Burada  $I_0$  malzeme üzerine gelen ışığın şiddetini,  $I$  malzemedan geçen ışığın şiddetini,  $x$  malzemenin kalınlığını ve  $\alpha$  soğurma katsayısını ifade eder. Bir yarıiletkende değişen dalga boyuna karşılık soğurma spektrumu kullanılarak da malzemenin soğurma katsayısı

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (4.12)$$

denklemleri ile verilir. Burada  $A$  soğurma ve  $d$  ise malzemenin kalınlığını göstermektedir.

Soğurma spektrumunun incelenmesi sonucunda yarıiletkenler için oldukça önemli başka bir özellik olan yasak enerji aralığı da hesaplanabilir. Soğurma gerçekleşirken belirli bir noktada soğurma spektrumunda keskin bir artış gözlemlenir. Bu artışın gözlemlendiği yer elektronların valans bandından iletim bandına uyarılmaya başladığı bölgedir ve temel soğurma bölgesi olarak adlandırılır (Pankove, 1971). Temel soğurma bölgesinde izledikleri yollar bakımından farklılık gösteren iki çeşit geçiş gözlenir. Bunlar direkt ve indirekt bant geçişleridir. Direkt bant geçişlerinde yasak enerji aralığı ile fotonlar arasındaki enerji arasında;

$$n_0 \alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^2 \quad (4.13)$$

ile ifade edilen bir ilişki vardır. Bu spektrum kullanılarak  $(ahv)^2 \sim hv$  grafiği çizilir ve bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun  $hv$  eksenini  $(ahv)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir (Lokhande ve Uplane, 2001; Ammar, 2002).

Işık bir malzemeden geçerken enerjisinin bir kısmını kaybeder. Bu enerji kaybı ışığın hızını azaltacağından ışık demeti yön değiştirir ve kırılmaya uğrar. Işığın boşluktaki hızının malzeme içindeki hızına oranı malzemenin kırılma indisi olarak tanımlanır ve yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi;

$$n = n_0 - ik \quad (4.14)$$

denklemleri ile ifade edilir. Denklem (4.14)'un gerçek kısmı "kırılma indisi"ni verir ve

$$n_0 = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (4.15)$$

ile verilir. Sanal kısmı ise

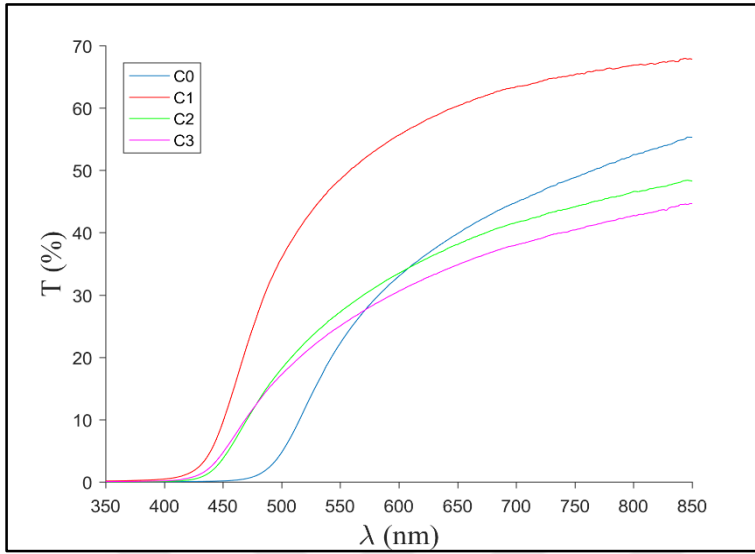
$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4.16)$$

ile verilir ve  $k$  "sönüm (extinction) katsayısı" olarak tanımlanır. Burada  $\lambda$  gelen ışığın dalga boyudur. Kompleks kırılma indisinin gerçek kısmı ( $n_0$ ) ışığın malzemede kırılmasını, sanal kısmı ( $k$ ) ise malzemede soğurmayı karakterize eder.

#### 4.4.2. CdO:Pb Filmlerin UV-VIS Spektrumları

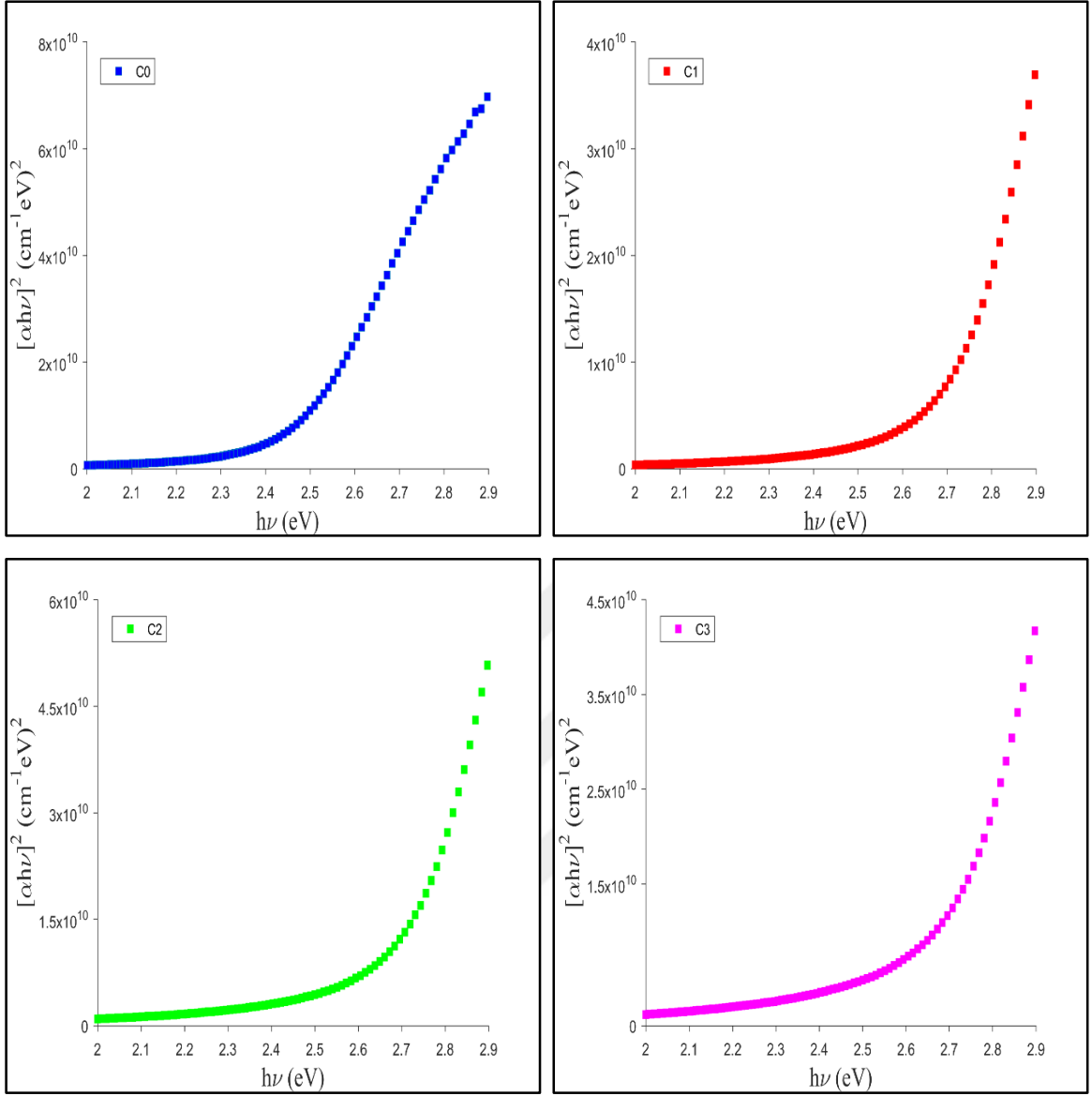
CdO:Pb ince filmlerine ait dalgaboyuna karşılık yüzde geçirgenlik grafikleri Şekil 4.38.'de verilmiş olup, bu grafikler incelendiğinde görünür bölgedeki en yüksek geçirgenlik değerine sahip film %4 Pb katkılı CdO filmleri olarak görülmektedir. Pb katkısının daha yüksek katkı değerlerindeki geçirgenlik değerleri incelendiğinde ortalama geçirgenlik değerlerinin %8 ve %12 Pb katkılı ince filmler için önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Genel olarak incelendiğinde filmlerin optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri her bir film için azalan dalgaboyuna bağlı olarak optik geçirgenliklerinin azaldığı ve 450 nm'den daha küçük dalga boylarında keskin bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir.

Geçirgenlik değerlerinin önemli bir parametre olduğu düşünülürse %4 Pb katkılı CdO ince filmleri için görünür bölgedeki bu değerlerin çok olumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.38. CdO:Pb filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.

CdO:Pb filmlerinin direkt bant yapısına mı yoksa indirekt bant yapısına mı sahip olduklarını belirlemek için; her bir filmin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye ve  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bütün filmler için;  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiğinin eğiminin  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$  değişim grafiğinin eğimine göre daha lineer olduğu ve böylece CdO:Pb filmlerinin direkt bant yapısına sahip oldukları belirlenmiştir (Paraguay ve ark., 1999). CdO:Pb ince filmleri için  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri Şekil 4.39.'da verilmektedir. CdO:Pb ince filmleri için hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri de Çizelge 4.9.'da verilmektedir.



Şekil 4.39. CdO:Pb filmleri için  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiği.

Çizelge 4.9. CdO:Pb filmleri için belirlenen  $E_g$  değerleri.

Malzeme	$E_g$ (eV)
CdO	2,40
CdO:Pb (%4)	2,65
CdO:Pb (%8)	2,72
CdO:Pb (%12)	2,70

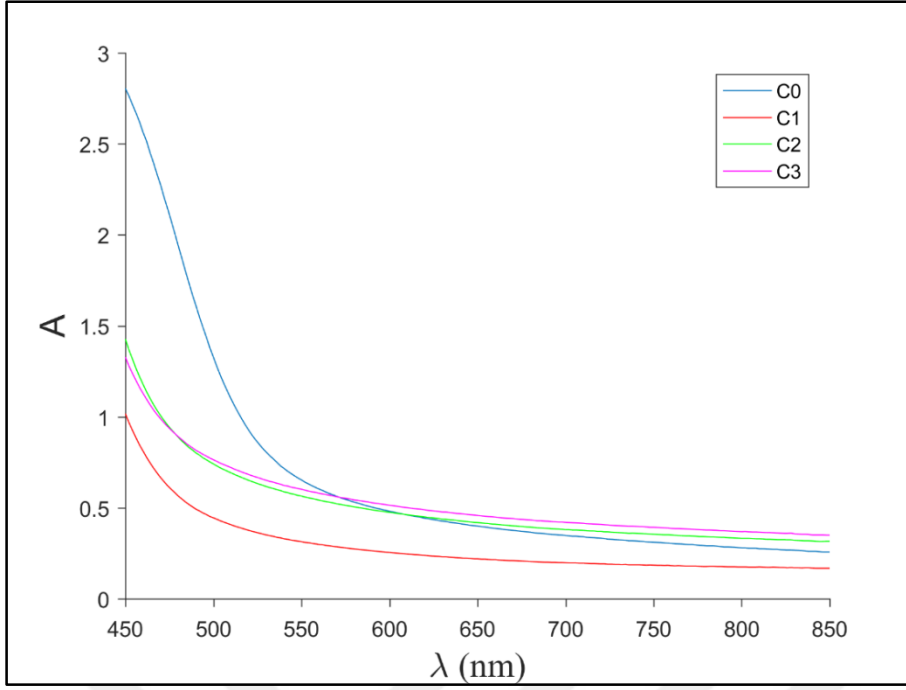
Şekil 4.39 ve Çizelge 4.9 incelendiğinde; yasak enerji değerleri yapıya dahil olan Pb atomlarıyla beraber belirgin bir ölçüde artış göstermiştir. Bu artışın nedeni olarak taşıyıcı konsantrasyonundaki artmanın en önemli neden olduğunu düşünmekteyiz. Yüksek taşıyıcı

konsantrasyonuna sahip dejenere yarıiletken malzemeler iletim bandının alt kısımlarına kadar enerji seviyelerini tamamen doldururlar. Dolayısıyla valans bandında bulunan bir elektronun iletim bandına uyarılabilmesi için daha yüksek seviyede bir enerji gerekir. Yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna sahip oldukları için, iletim bandının alt sınırına yakın enerji düzeyleri kısmen doludur ve böylece valans bandındaki bir elektronun iletim bandına uyarılabilmesi için gelen fotonun daha yüksek bir enerjiye sahip olması gerekir. İşte bu durum sonuç olarak malzemenin yasak enerji aralığında artışa sebep olur.

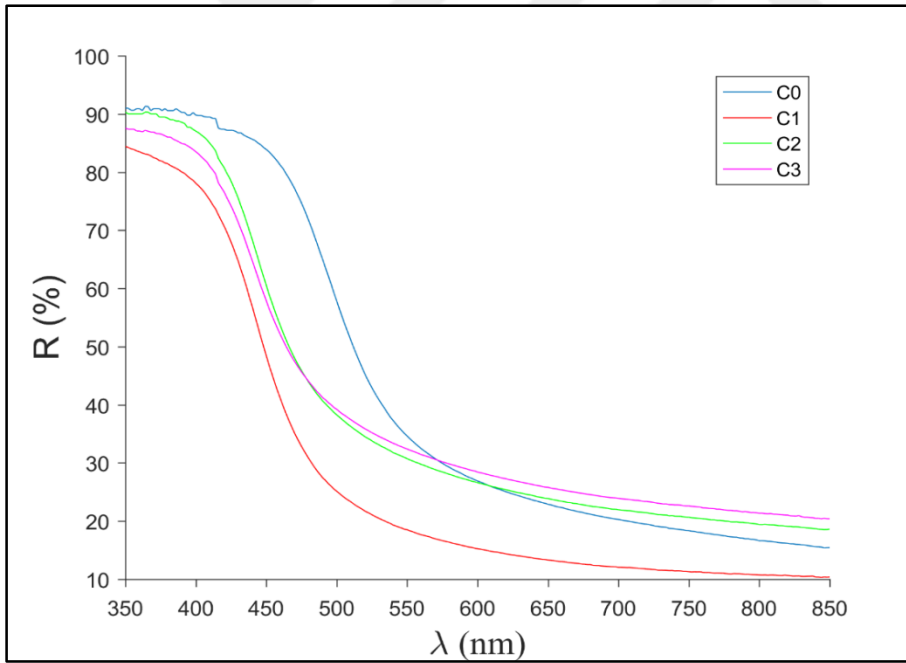
Yarıiletkenlerde bant aralığının değişmesindeki sebeplerden bir diğeri de kuantum sınırlama etkisidir. Bulk malzemelerde yarıiletken kristalin boyutları eksiton Bohr yarıçapından çok daha büyüktür ki, bu eksiton için yeterli bir boşluk anlamına gelir. Kristalin bu mesafeye eşit veya daha küçük hale geldiğini düşünürsek, bu durumda enerji seviyeleri artık sürekli şekilde davranmak yerine ayrık şekilde davranırlar. Aralarında küçük ve sonlu ayrımlar oluşur. Bu ayrık enerji seviyelerine sahip duruma 'kuantum sınırlaması' denir. Bu sınırlama etkisi yarıiletken malzemeler için bant aralığında artış veya azalışlara sebep olabilir (Usharani ve ark. 2015).

Bant aralığında değişmelerin başka bir sebebinin de yapı içerisinde oluşan gerilmelerden kaynaklı olabileceğini düşünmekteyiz. CdO malzemesi içerisine yerleşen Pb atomlarının yapı içerisindeki örgülerde oluşturduğu gerilmelerin yasak enerji aralığında artışa sebep olduğu literatürde bulunan bazı çalışmalarla gözlenmiştir (Ravichandran ve ark. 2105, Usharani ve ark. 2015) Yapı içerisinde oluşan gerilme kuvvetlerinin artışı örgü parametrelerinde değişikliklere sebep olur ve bu değişiklikler sonucunda da bant aralığında belirli miktarlarda artış gözlenebilir.

CdO:Pb filmlerinin dalgaboyuna bağlı olarak alınan soğurma ve yansıma spektrumları sırasıyla Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de verilmektedir. Şekil 4.40. incelendiğinde, CdO filmlerinin 500-850 nm dalga boyu aralığında düşük soğurmaya sahip oldukları ve bütün filmler için soğurma değerlerindeki keskin artışın yaklaşık olarak 500 nm'den daha kısa dalgaboylarında gerçekleştiği görülmektedir. Tüm filmlerin 350-450 nm dalgaboyu aralığındaki soğurma kenarları incelendiğinde, Pb katkısının artmasına bağlı olarak CdO filmlerinin soğurma kenarının daha kısa dalga boylarına doğru kaydığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.40. CdO:Pb filmlerinin optik soğurma spektrumları.

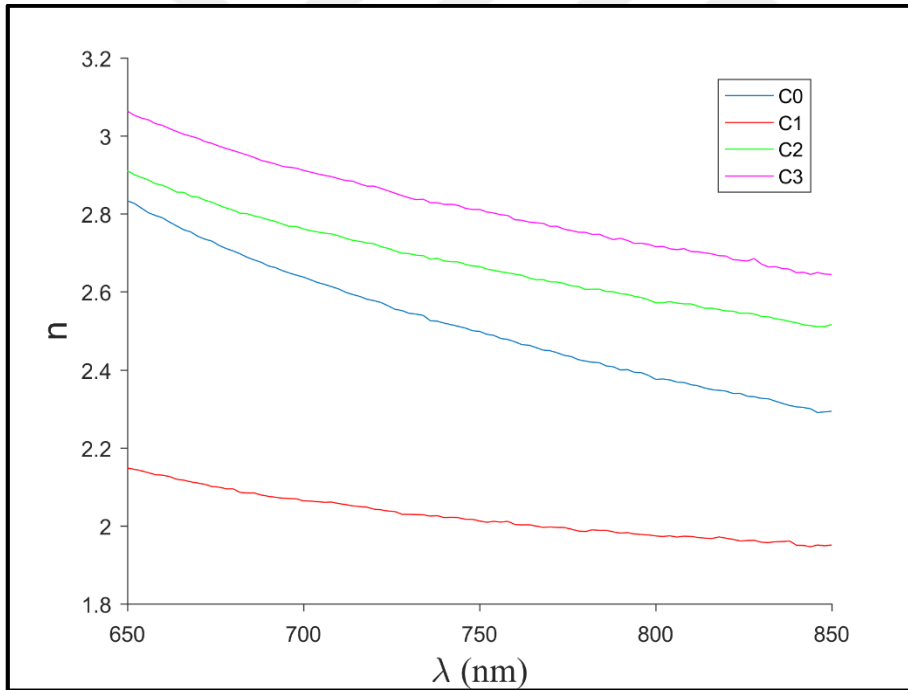


Şekil 4.41. CdO:Pb filmlerinin optik yansımaya spektrumları.

Şekil 4.41.'de verilen bütün filmler için optik yansımaya değerlerinin dalgaboyuna göre değişimleri incelendiğinde, CdO filmlerinin optik yansımalarının daha kısa dalgaboylarına doğru gidildikçe arttığı görülmektedir. Gelen ışığın dalgaboyu azaldıkça enerjisi artacak ve böylece malzeme yüksek enerjili ışık için daha kırıcı olacaktır. Yüksek kırıcı özelliğinin artmasının sonucu olarak malzemenin yansıtıcılığını da artacaktır. Filmlerinin yansımaya

katsayılarının katkı oranıyla değişkenlik göstermesini, kalınlıkları arasında bağlantı kurarak da yorumlayabiliriz. CdO ince filmleri Pb katkılı olan diğer filmlere kıyasla daha kalın olmasından kaynaklı olarak yansıma özellikleri de özellikle kısa dalgalıların da daha yüksek mertebelerde çıkmıştır.

CdO:Pb filmleri için hesaplanan kırılma indisi değerlerinin dalgalıya bağılı değişim grafikleri Şekil 4.42’de verilmektedir. Şekil 4.42 incelendiğinde; CdO:Pb filmlerinin kırılma indisinin yaklaşık olarak 2, civarında olduğu, artan Pb katkı oranına bağılı olarak filmlerin kırılma indislerinin %4 için biraz azaldığı tespit edilirken daha yüksek katkı oranları için değişmediği belirlenmiştir. CdO:Pb ince filmleri için, uzun dalgalılarından daha kısa dalgalılarına gidildikçe kırılma indislerinin arttığı görülmektedir. Malzeme üzerine gelen fotonların enerjileri arttığında, elektronlar ile daha kuvvetli etkileşecekler ve böylece daha çok kırılmaya uğrayacaklardır. Bunun sonucu olarak da malzemenin kırılma indisinin daha kısa dalgalılarına doğru gidildikçe artması beklenen bir sonuçtur.

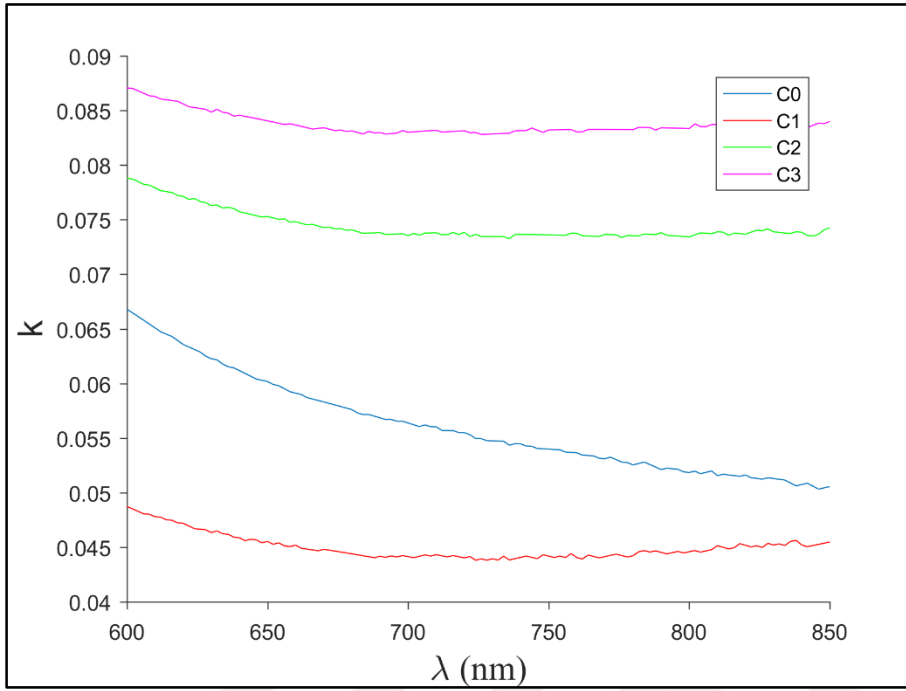


Şekil 4.42. CdO:Pb filmlerinin kırılma indislerinin dalgalıya göre değişimi.

Şekil 4.43.’de CdO:Pb ince filmlerine ait sönüm katsayılarının dalgalıya göre değişim grafikleri görülmektedir. CdO filmlerinin sönüm katsayılarının görünür bölge civarında yaklaşık olarak  $6 \times 10^{-2}$  mertebesinde olduğu, Pb katkısının artmasına bağılı olarak biraz azaldığı tespit edilmiştir. CdO:Pb filmlerinin sönüm katsayılarının kısa



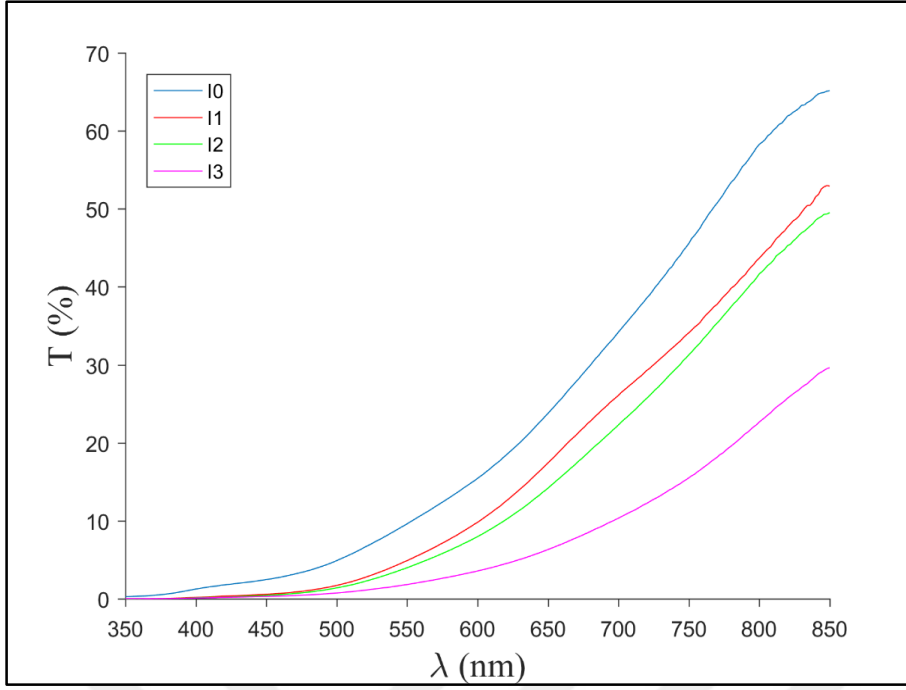
dalgaboylarında artmasının, geçirgenliğin o bölgede azalmasına ve dolayısıyla soğurmanın artmasına bağlı olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.43. CdO:Pb filmlerinin sönüm katsayılarının dalgaboyuna göre değişimi.

#### 4.4.3. CuO:In Filmlerin UV-VIS Spektrumları

CuO:In ince filmlerine ait yüzde geçirgenliklerine karşılık dalga boyu grafikleri Şekil 4.44.'de verilmiş olup, bu şekil incelendiğinde; görünür bölgede CuO filmlerinin geçirgenliklerinin ortalama olarak %50 civarında olduğu ve In katkısının artmasına bağlı olarak filmlerin geçirgenlik değerlerinde düzenli ve belirgin bir azalışın olduğu tespit edilmiştir. Filmlerin optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri incelendiğinde; her bir film için azalan dalgaboyuna bağlı olarak optik geçirgenliklerinin azaldığı ve temel soğurma bölgesinde daha keskin bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Geçirgenlik değerleri ele alındığında In katkısının CuO ince filmleri üzerinde geçirgenliklerini arttırıcı bir etkisi gözlenmemiştir.

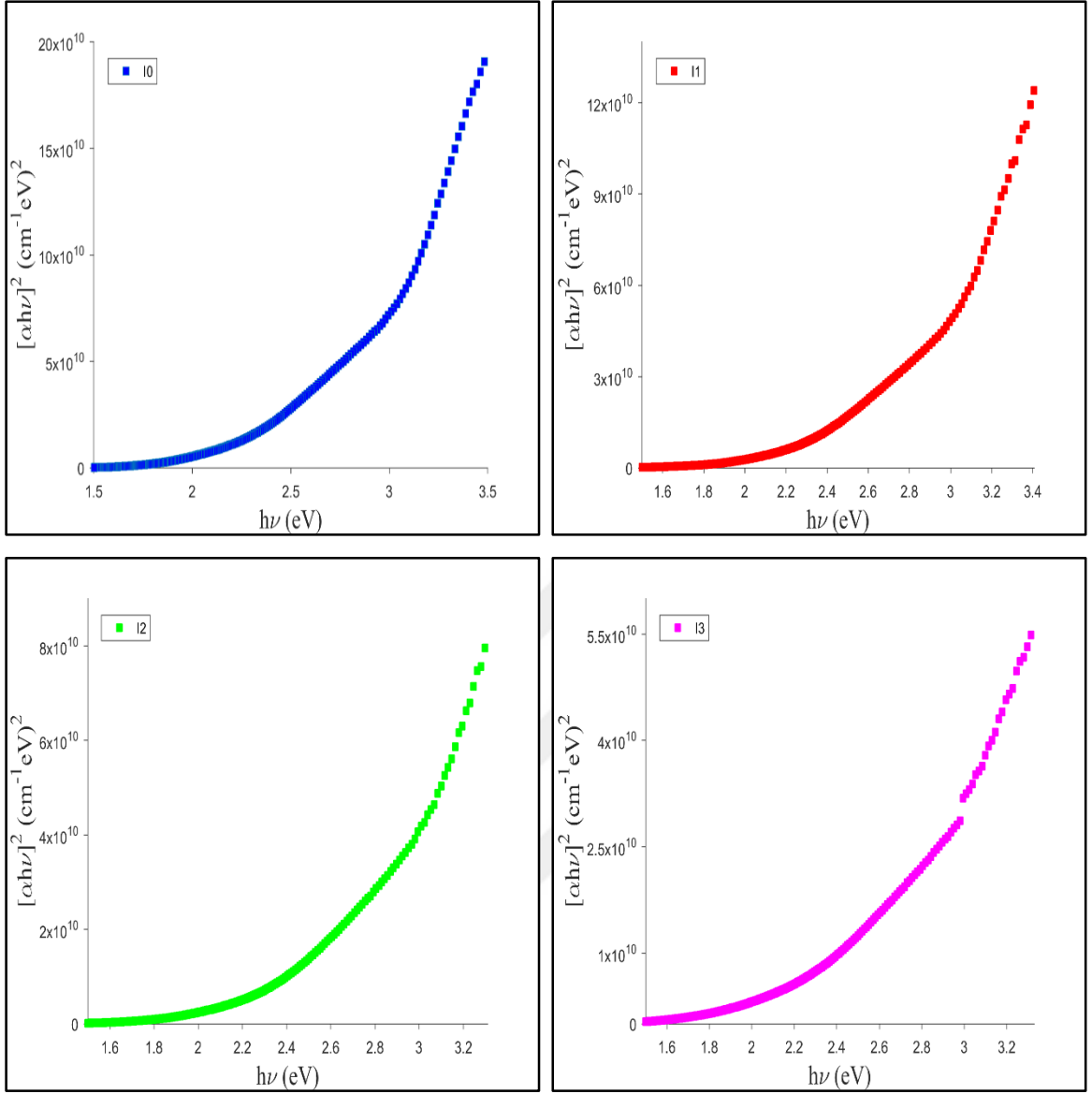


Şekil 4.44. CuO:In filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.

CuO:In filmlerinin direkt bant yapısına mı yoksa indirekt bant yapısına mı sahip olduklarını belirlemek için; her bir filmin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye ve  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bütün filmler için;  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiğinin eğiminin  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$  değişim grafiğinin eğimine göre daha lineer olduğu ve böylece CuO:In filmlerinin direkt bant yapısına sahip oldukları belirlenmiştir (Derraz ve ark., 2002).

CuO:In ince filmleri için  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre çizilen değişim grafikleri Şekil 4.45'de, hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri ise Çizelge 4.10'da verilmektedir.

Şekil 4.45. ve Çizelge 4.10. incelendiğinde In katksının CuO ince filmlerin yasak enerji değerlerine düzenli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Başlangıçta %4 In katksısıyla beraber bir miktar artan yasak enerji aralığı %8-12 katkı oranlarıyla beraber yeniden katksız CuO için hesaplanan yasak enerji aralığı değerlerine gerilemiştir. Yarıiletkenlerin bant aralıklarında ki artışlar veya azalışlar, kuantum sınırlama etkisi ya da yapı içerisinde oluşan gerilmelerle açıklanabilir. CuO:In ince filmlerine ait yasak enerji aralığı değişimlerine literatürde de rastlanmaktadır (Yıldız ve ark., 2014)



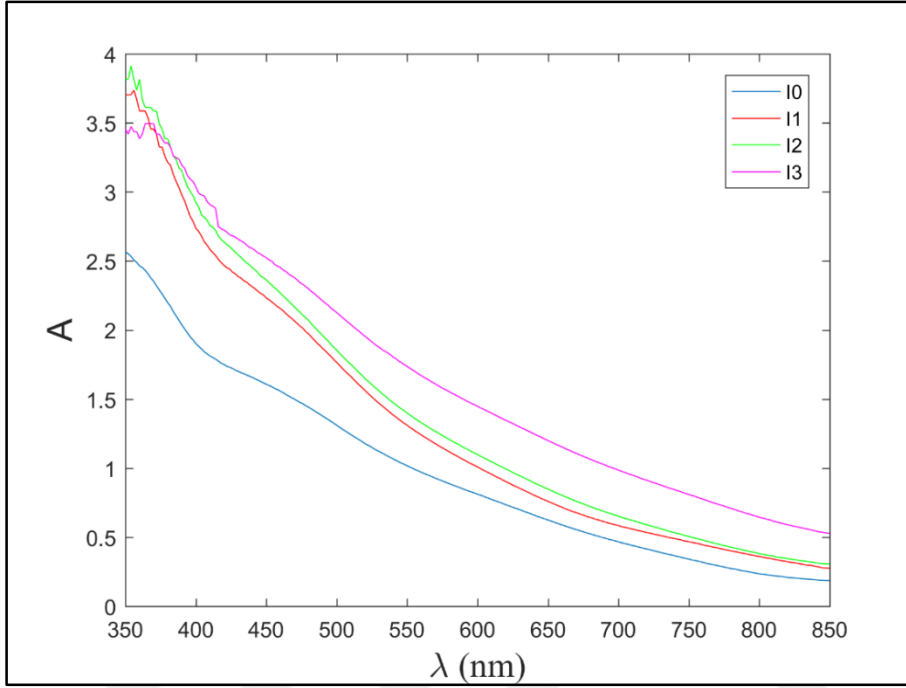
Şekil 4.45. CuO:In filmleri için  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  değişim grafiği.

Çizelge 4.10. CuO:In filmleri için belirlenen  $E_g$  değerleri.

Malzeme	$E_g$ (eV)
CuO	2,14
CuO:In (%4)	2,28
CuO:In (%8)	2,15
CuO:In (%12)	2,08

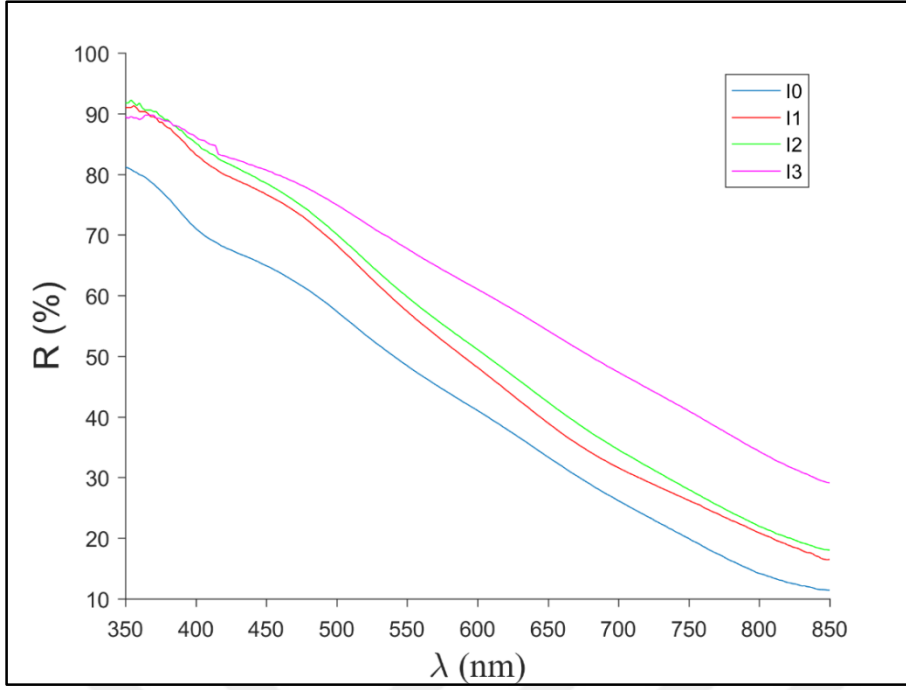
Şekil 4.46.'da verilen CuO:In filmlerinin soğurma spektrumları incelendiğinde, CuO filmlerinin 600-850 nm dalga boyu aralığında düşük soğurmaya sahip oldukları ve bütün

filmler için soğurma değerlerindeki keskin artışın yaklaşık olarak 500 nm'den daha kısa dalga boylarında gerçekleştiği görülmektedir. Tüm filmlerin 350-450 nm dalgaboyu aralığındaki soğurma kenarları incelendiğinde, In katkısının artmasına bağlı olarak CuO filmlerinin soğurma kenarının daha uzun dalga boylarına doğru kaydığı tespit edilmiştir.



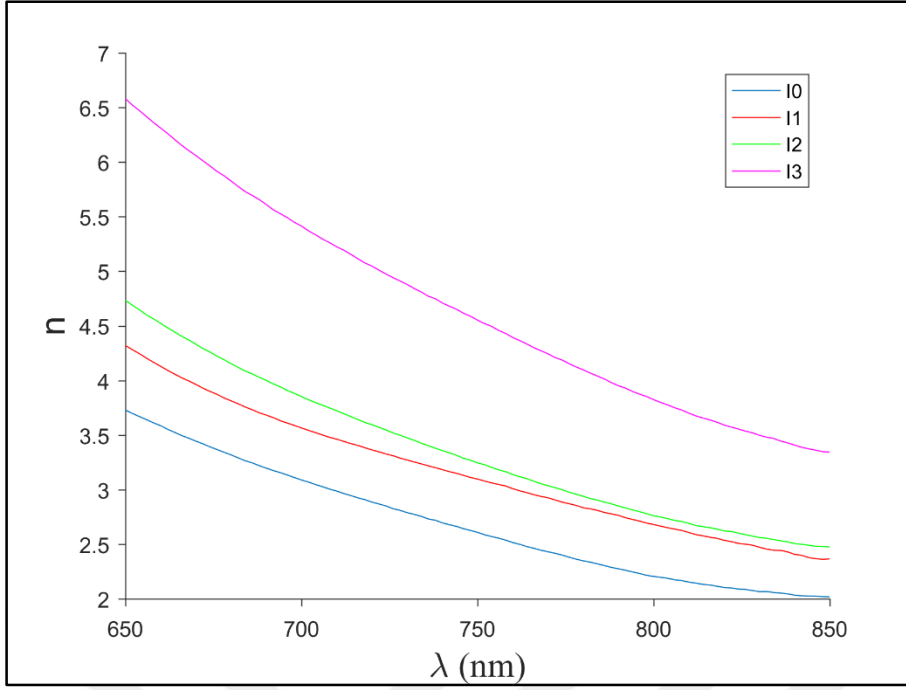
Şekil 4.46. CuO:In filmlerinin optik soğurma spektrumları.

Şekil 4.47.'de verilen CuO:In filmlerinin optik yansımaya değerlerinin dalgaboyuna göre değişimleri incelendiğinde, CuO filmlerinin optik yansımalarının daha kısa dalgaboylarına doğru gidildikçe arttığı görülmektedir. CuO ince filmlerinin In katkılı olan diğer filmlere kıyasla kalınlığının daha az olması tüm dalgaboylarında yansımaya özelliklerinin kalınlığa bağlı olarak daha düşük çıkmasına sebep olduğunu düşünmekteyiz. Özellikle 500nm ve daha uzun dalgaboylarında ki yansımaya değerleri filmleri kalınlıkları ile tam anlamında uyuşmaktadır. Bunun yanı sıra iç saçılmalardan kaynaklı olarak yüzeye gelmiş olan elektronlardan da ekstra yansımaya oluşmasına neden oluşturabilir.



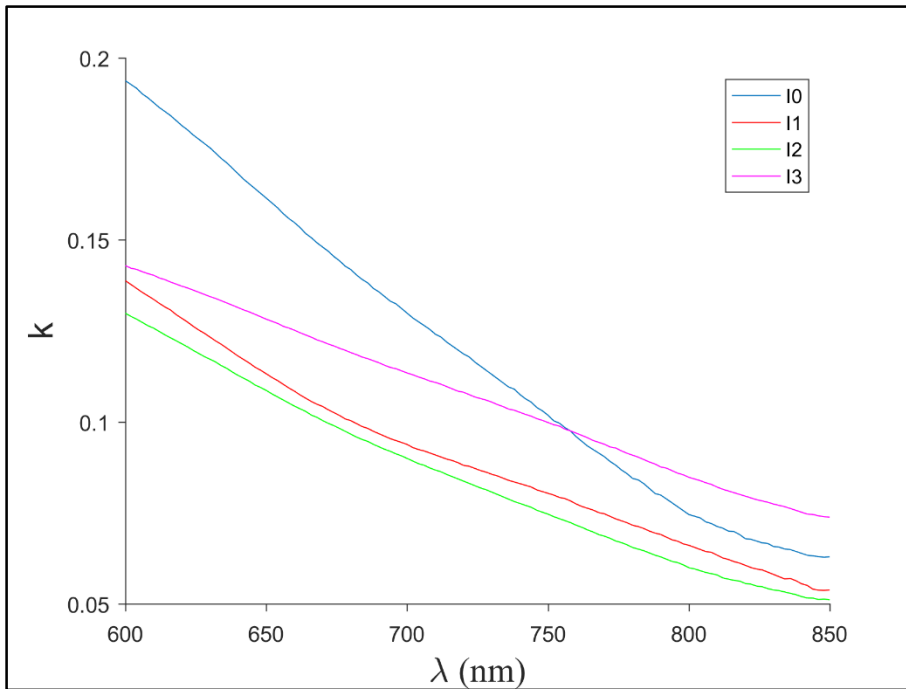
Şekil 4.47. CuO:In filmlerinin optik yansıtma spektrumları.

CuO:In ince filmleri için hesaplanan kırılma indisi değerleri ve dalgaboyuna bağlı değişim grafikleri Şekil 4.48.'de verilmektedir. Bu şekil incelendiğinde, uzun dalgaboylarından daha kısa dalgaboylarına gidildikçe kırılma indislerinin arttığı görülmektedir. CuO filmlerinin kırılma indisi değerinin görünür bölgedeki ortalama değeri ile In katkılı CuO filmleri kıyaslandığında, In miktarı arttıkça filmlerin kırılma indislerinin arttığı belirlenmiştir. Artan In miktarına bağlı olarak kırılma indislerinin artmasını, yapıdaki yüksek atom numarasına sahip In atomlarının sayısının artmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.48. CuO:In filmlerinin kırılma indislerinin dalga boyuna göre değişimi.

Şekil 4.49.'da CuO:In ince filmlerine ait sönüm katsayılarının dalgaboyuna göre değişim grafikleri görülmektedir. CuO:In filmlerinin sönüm katsayılarının kısa dalgaboylarında artmasının, geçirgenliğin o bölgede azalmasına ve dolayısıyla soğurmanın artmasına bağlı olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.49. CuO:In filmlerinin sönüm katsayılarının dalga boyuna göre değişimi.

## BÖLÜM 5

### SONUÇ VE ÖNERİLER

#### 5.1. Tartışma

Bu tez çalışmasında gelişen dünyanın önemli problemlerinden birisi olan enerji sorununun çözümü olabilecek güneş hücrelerinde pencere ve soğurucu katman olarak kullanılan yarıiletken malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine kapsamlı bir deneysel araştırma yapılmıştır. Güneş hücrelerinin oluşturulması, maliyetinin azaltılması ve verimliliklerinin artırılması son dönemlerin teknolojik açıdan en önemli araştırma konuları arasındadır. Bu kapsamda, güneş hücrelerinde sırasıyla pencere ve soğurucu katman olarak kullanılan CdO ve CuO ince filmlerinin üretilmesi, karakterizasyonu ve güneş hücrelerindeki kullanılabilirliklerinin teknolojik ve bilimsel açıdan araştırılması bu tez konusunun amacı olmuştur. Bu tez çalışmasında CdO ve CuO filmlerinin fiziksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerini optimum düzeye getirebilmek ve kullandıkları aygıtların verimliliğini arttırabilmek adına katkılama işlemi uygulanmış ve bunun için sırasıyla, Pb ve In elementleri katkı elementleri olarak tercih edilmiştir. Bu tez çalışmasında CdO:Pb ve CuO:In filmlerinin üretilmesi için, basit ve ekonomik bir teknik olan Ultrasonik Spray Pyrolysis tekniği kullanılmış ve tüm filmlerin elektrik, yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri incelenmiştir.

CdO:Pb ve CuO:In ince filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri dört-uç yöntemi ile belirlenmiştir. Alınan ölçümler sonucunda filmlerin özdirenç değerlerinde katkıyla beraber büyük gelişmeler görülmemiştir. Katkı yapılmasında ana amaç olarak filmlerin fiziksel özelliklerinde düzelme gözlenmesi olsa da burada Pb ve In katkısı sonucunda olumlu sonuçlar alınamamıştır. Katkısız halde  $1,09 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  değerlerinde olan CdO ince filmlerinin özdirençleri %12 Pb katkısı ile 10 kat daha artarak  $2,25 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  değerine ulaşmıştır. Diğer katkı oranlarında çok büyük değişiklikler gözlenmemiş ve özdirenç değerleri ilk duruma göre daha yüksek seviyelerde çıkmıştır. Aynı şekilde CuO ince filmlerine In katkısı da benzer sonuçları vermiş ve katkı oranı ile özdirenç değerleri artış göstermiştir. CuO ince filmlerinin katkısız durumdaki özdirenç değerleri  $1,62 \times 10^1 \Omega\text{cm}$  olarak hesaplanmıştır ve %8 In katkısı ile bu değer  $2,72 \times 10^2 \Omega\text{cm}$  değerine kadar artmıştır. %12 In katkılı ince filmlerde ise elektriksel özdirenç değerleri tekrar bir düşüş göstermiş ve katkısız CuO filmlerinin özdirenç değerlerine yakın bir değer olan  $3,26 \times 10^1 \Omega\text{cm}$  değerini almıştır.

CdO:Pb ve CuO:In ince filmlerinin yapısal özelliklerinin incelenmesi için, x-ışını kırınım desenleri alınmıştır. CdO:Pb filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinin analizleri

sonucunda bütün filmlerin kübik yapıda CdO'e ait olduğu ve polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir. Aynı zamanda desen üzerindeki piklerin şiddetli olması ve yarı pik genişliklerinin dar olması genel olarak filmlerin kristalleşme düzeylerinin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Bununla beraber Pb katkısıyla beraber XRD desenleri üzerinde bulunan piklerin şiddetlerinin biraz azalmış olması örgü yapısının biraz bozulduğunu ifade etmektedir. Ayrıca, %8 Pb katkılı CdO ince filmlerinin en büyük tane büyüklüğüne ve en düşük yarı pik genişliğine sahip olduğu görülmektedir. Bu değerler ışığında Pb katkısı için yapısal olarak %8 katkı oranının en ideal olduğunu düşünmekteyiz. CuO:In filmlerinin X-ışını desenlerinin analizleri sonucunda ise, bütün filmlerin polikristal yapıda ve monoklinik CuO kristal fazında oldukları belirlenmiştir. CuO:In ince filmlerine ait X-ışını kırınım desenlerinin kötü kristalleşme düzeylerine ve düşük pik şiddetlerine sahip oldukları söylenebilir. Bunun yanı sıra, In katkısının CuO ince filmleri için yapıyı önemli oranda bozduğu ve örgü diziliminde bir takım kusurlara yol açtığını söyleyebiliriz.

CdO:Pb ince filmlerinin SEM ve AFM ile incelenen yüzey fotoğraflarından; CdO ve CuO filmlerinin özellikle katkısız hallerinin hemen hemen homojen bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Bunun yanı sıra CdO ince filmleri için Pb katkısının yüzey analizleri açısından çok olumlu sonuçlar verdiğini söyleyebiliriz. Pb katkı oranı arttıkça elde edilen yüzey görüntülerinde önemli oranda gelişme gözlenmiştir. AFM analizleri sonucunda elde edilen pürüzlülük değerleri de bu görüntüleri doğrulamış ve pürüzlük değerleri Pb katkısı ile beraber oldukça düşmüştür. CuO ince filmlerinin yüzey görüntüleri incelendiğinde ise başlangıçta daha homojen bir yüzeye sahip olduğu görülen CuO yapılarının özellikle %8 oranında In katkısından sonra giderek bozulduğu ve kötüleştiği görülmektedir. Buradan In katkısının CuO ince filmlerinin yüzey görüntülerini olumsuz anlamda etkilediği sonucu çıkarılabilir. Bu sonuç CuO ince filmleri için alınan AFM ölçümlerinde de gözlenmiştir. Belirlenen pürüzlülük değerleri In katkısı ile beraber pürüzlülük değerlerinin arttığını göstermektedir. %12 In katkısı sonucu film pürüzlülüğü başlangıç değeri üzerinden 5 kat daha fazla bir değere ulaşmıştır. SEM yüzey analizlerinde gözlenen durum da AFM görüntüleriyle örtüşmektedir. Her film için ayrı yapılar oluştuğu gözlenmiş olsa da malzeme yüzeyleri incelendiğinde görülen büyük beyaz tanecikler In katkısının yapıya girmesinden sonra artmış ve yüzey görüntüsünü oldukça değiştirmiştir.

CdO:Pb ve CuO:In ince filmlerinin optik özelliklerini inceleyebilmek için, UV-VIS bölgede, filmlerin geçirgenlik ve soğurma spektrumları alınmıştır. Alınan geçirgenlik ve soğurma spektrumlarından faydalanılarak, filmlerin optik yansıma değerleri, kırılma indisleri, sönüm katsayıları ve yasak enerji aralığı gibi optiksel parametreleri hesaplanmış



ve katkılama işleminin filmlerin optiksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. CdO:Pb filmleri için, %4 Pb katkılı filmlerin en yüksek geçirgenlik değerine sahip oldukları tespit edilmiştir. CdO:Pb filmlerinin direkt bant yapısına sahip oldukları ve Pb katkısına bağlı olarak yasak enerji değerlerinin arttığı belirlenmiştir. CdO:Pb filmlerinin kırılma indisinin yaklaşık olarak 2 civarında olduğu, artan Pb katkı oranına bağlı olarak filmlerin kırılma indislerinin %4 için biraz azaldığı tespit edilirken daha yüksek katkı oranları için değişmediği belirlenmiştir. CuO:In ince filmlerine ait yüzde geçirgenlik spektrumları incelendiğinde ise; görünür bölgede CuO filmlerinin geçirgenliklerinin ortalama olarak %50 civarında olduğu ve In katkısının artmasına bağlı olarak filmlerin geçirgenlik değerlerinde düzenli ve belirgin bir azalışın olduğu tespit edilmiştir. CuO:In filmlerinin direkt bant yapısına sahip oldukları belirlenmiş olup, In katkısının CuO ince filmlerin yasak enerji değerlerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. CuO filmlerinin kırılma indisi değerinin görünür bölgedeki ortalama değeri ile In katkılı CuO filmleri kıyaslandığında, In miktarı arttıkça filmlerin kırılma indislerinin arttığı belirlenmiştir.

## 5.2. Sonuçlar ve Öneriler

Yapılan bu tez çalışmasında, CdO ve CuO ince filmlerinin güneş hücrelerinde pencere ve soğurucu katman olarak kullanılabilmesi amacıyla çeşitli fiziksel özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, filmlerin fiziksel özelliklerinin katkısız duruma göre daha iyi hale getirilebilmesi için, kapsamlı bir literatür taramasından sonra Pb ve In elementleri, sırasıyla CdO ve CuO için katkı elementleri olarak tercih edilmiştir. Katkılama sonucunda oluşan filmlerin fiziksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin katkılama etkisiyle değişimleri incelenmiş ve katkılama işleminin filmlerin özelliklerinde önemli değişimlere sebep oldukları tespit edilmiştir.

CuO ince filmlerine uygulanan In katkısı sonucunda özellikle filmlerin elektriksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinde olumsuz etkiler saptanmıştır. Bu problemi çözmek adına katkı oranlarının düşük tutularak filmlerin üretilmesi veya üretim sonrası filmlere sıcaklıkta veya vakum ortamında tavlama işlemlerinin uygulanması bundan sonraki aşamada önerilebileceğimiz bir çalışma konusudur. Aynı zamanda CuO:In filmlerinin farklı taban sıcaklıklarında üretimlerin yapılması da, daha kaliteli krsital yapıda filmlerin elde edilmesine ve filmlerin optimum özelliklere sahip olabilmesi adına faydalı bir çalışma olabilir. Üretimi yapılan bir diğer ince film CdO:Pb ince filmlerinin ise katkı ile beraber daha kaliteli yüzeylere sahip olduğu görülmüştür. Yüzey analizleri sonuçlarından AFM ve SEM görüntüleri, Pb katkısının CdO ince filmleri için ideal bir katkı malzemesi olabileceğini

göstermiştir. Aynı zamanda Pb katkısı ile CdO filmlerin yasak enerji aralıkları artmış ve bu durum da kullanıldıkları güneş hücrelerinin verimliliklerini arttırmada olumlu bir sonuç olarak değerlendirilebilir. Fakat bunun yanı sıra filmlerin elektriksel özdirençleri Pb katkısı ile artmış ve istenilen bir sonuca ulaşamamıştır. Filmlerin elektriksel özelliklerinin iyileştirilebilmesi adına Pb ile aynı anda farklı bir element kullanılarak ikili katkılama işlemi uygulanabilir.

Sonuç olarak, CdO ve CuO filmleri için detaylı bir şekilde yapılan bu tez çalışmalarının olumlu ve olumsuz sonuçları da dikkate alınarak; gerek katkı elementleri, gerek katkı oranları ve gerekse Ultrasonik spray pyrolysis sisteminin diğer deneysel parametrelerinin değiştirilmesi ile yapılacak bundan sonraki çalışmaların da fotovoltaik güneş hücreleri üzerine yapılabilecek ve literatüre zenginlik katabilecek kıymetli çalışmalar olabileceğine ve bu alandaki düşük verimlilik ve yüksek maliyet sorunlarına bir nebze de olsa çözüm konusunda katkı sunacağını söyleyebiliriz.

## KAYNAKLAR

- Abdelmounaïm C., Amara Z., Maha A., Mustapha D., 2016. Effects of molarity on structural , optical , morphological and CO<sub>2</sub> gas sensing properties of nanostructured copper oxide fi lms deposited by spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 43, 214–221
- Adachi G., Imanaka N., and Chuan Z., 2004, *Binary Rare Earth Oxides*, 146-159.
- Akyüz İ., 2005, CdO Filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Ammar A.H., 2002. Studies on some structural and optical properties of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te thin films. *Applied Surface Science*. 201, 9-19.
- Asbrink S., Norrby L.J., 1953. A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s. *Acta Cryst.*, 26, 8–15.
- Askeland D.R., 1998. *Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri*, Cilt 2. Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti. Ankara. 572-575.
- Baret C.S., Massalski T.B., 1980. *Structure of Metals, Third Edition: Crystallographic Methods, Principles and Data (International Series on Materials Science and Technology)* .Oxford: Pergamon Press.
- Bayansal F., Yüksel M., Sahin B., 2016. Facile fabrication and characterization of Sn<sub>x</sub>Cu<sub>(1-x)</sub>O composite films by the SILAR method on glass substrates. *Journal of Alloys and Compounds*. 664: 38-44
- Bhuvaneshwari S., Gopalakrishnan N., 2016. Enhanced ammonia sensing characteristics of Cr doped CuO nanoboats. *Journal of Alloys and Compounds*. 654(2):202–208.
- Blakemore J.S., 1969. *Solid state physics*. W.B. Saunders Company. USA. 305p.
- Bragg W.L., 1912. The Specular Reflexion of X-rays. *Nature*. 2250: 410.
- Bragg W.L., 1913. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **17**: 43.
- Bragg W.L., 1913. The Structure of Some Crystals as Indicated by their Diffraction of X-

- rays. Proc. R. Soc. Lond. 610: 248–277.
- Castro H., Galvis J., Castro S., 2011. Automated Setup for Van Der Pauw Hall Measurements. Ieee Transactions On Instrumentation And Measurement. 60 (1).
- Chang H., Jwo C.S., Lo C.H., Tsung, T.T., Kao M.J., Lin H.M., 2005. Rheology of CuO nanoparticle suspension prepared by ASNSS. Rev. Adv. Mater. Sci. 10:128–132.
- Chuai M., Zhao Q., Yang T., Luo Y., Zhang M., 2015. Synthesis and ferromagnetism study of Ce doped CuO dilute magnetic semiconductor. Mater. Lett. 161, 205–207.
- Cruz J.S., Delgado G.T., Perez R.C., Sandoval S.J., Sandoval O.J., Romero C.I.Z., Marin J.M., Angel O.Z., 2005. Dependence of electrical and optical properties of sol-gel prepared undoped cadmium oxide thin films on annealing temperature, Thin Solid Films. 493,83.
- Cruz J.S., Delgado, G.T., Perez, R.C., Romero, C.I.Z., Angel, O.Z., 2007, Optical and electrical characterization of fluorine doped cadmium oxide thin films prepared by the sol-gel method, Thin Solid Films. 515:5381.
- Cullity B.D., 1966. X-ışınlarının Difraksiyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları. İstanbul. 546p.
- Derraz H.T., Benramdane N., Nacer D., Bouzidi A., Medles M., 2002. Investigations on  $Zn_x Cd_{1-x}O$  thin films obtained by spray pyrolysis, Solar Energy Materials & Solar Cells. 73, 249-259.
- Demirselçuk B., 2010. ZnO İnce Filmleri: Co Katkısının Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye.
- Ferro R., Rodriguez J.A., 2000. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 64:363.
- Galván J.G.Q., Morales L.R., Sandoval S.J., Camps E., Sánchez V.H.C., González E.C., Torresh M.Z., Centeno A.P., Aranda M.A.S., 2016. Physical properties of a non-transparent cadmium oxide thick film deposited at low fluence by pulsed laser deposition. Materials Research Bulletin. 76, 376-383.
- Gençyılmaz O., 2013. ZnO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Co Katkısının Etkisi. Doktora Tezi. Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir Türkiye.

- Gevorkian P., 2007. Sustainable energy systems engineering: the complete green building design resource. McGraw Hill Professional, New York, 568p.
- Goldstein J.I., Yakowitz H., 1975. Practical scanning electron microscope, Plenum Press, New York, 582 p.
- Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., 2010. Solar cell efficiency tables (version 35). Prog. Photovolt: Res. Appl. 8, 144-150.
- Gupta R.K., Ghosh K., Patel R., Mishra S.R., Kahol P.K., 2008. Highly conducting and transparent tin-doped CdO thin films for optoelectronic applications. Materials Letters. 62:4103-4105.
- Hammond C., 1997. The Basics Of Crystallography And Diffraction, School Of Materials. University of Leeds, England. 249p.
- Helen S.J., Suganthi D., Mahalingam T., 2016. Improved physical properties of spray pyrolysed Al : CdO nanocrystalline thin films. J Mater Sci Mater Electron. 27(5):4426–4432.
- Hernández B.A., González R., Viesca J.L., Fernández J.E., Díaz Fernández, J.M., Machado A., Chou R., Riba J., 2008. CuO, ZrO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. Wear. 265:422–428.
- Huang H.H., Hon M.H., 2001. Effect of H<sub>2</sub> addition on characteristics of TiN films deposited by APCVD, Journal of Crystal Growth. 225: 540-543.
- Hymavathi B., Kumar B.R., Rao T.S., 2014. Temperature Dependent Structural and Optical Properties of Nanostructured Cr Doped CdO Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering. Procedia Materials Science. 6, 1668-1673.
- Hymavathi B., Kumar B.R., Rao T.S., 2015. Investigations on Physical Properties of Nanostructured Cr Doped CdO Thin Films for Optoelectronic. Applications Procedia Materials Science. 10, 285-291.
- Jan T., Iqbal J., Farooq U., Gul A., Abbasi R., Ahmad I., 2015. Structural , Raman and optical characteristics of Sn doped CuO nanostructures : A novel anticancer agent. Ceram Int. 41(10):13074–13079.
- Jayaprakash J., Srinivasan N., Chandrasekaran P., Girija E.K., 2015. Molecular and

- Biomolecular Spectroscopy Synthesis and characterization of cluster of grapes like pure and Zinc-doped CuO nanoparticles by sol – gel method. *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 136:1803–1806.
- Joseph B., Gopchandran K.G., Thomas, P.V., Koshy P., Vaidyan V.K., 1999. A study on the chemical spray deposition of zinc oxide thin films and their structural and electrical properties, *Materials Chemistry and Physics.* 58, 71-77.
- Ketenci E., 2010. CdO: F Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Kılınç T., 2006. Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S İnce Filmlerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye.
- Kumar G.A., Reddy M.V.R., Reddy K.N., Reddy K.N., 2016. Growth of highly transparent and conductive CdO thin films deposited at different thicknesses by RF reactive magnetron sputtering Growth of highly transparent and conductive CdO thin films deposited at different thicknesses by RF reactive magnetron sputtering. 8917.
- Lanje A.S., Ningthoujam R.S., Sharma S.J., Pode R.B., 2011. Luminescence and electrical resistivity properties of cadmium oxide nanoparticles. 49:234–238.
- Lashkaryov V.E., 1941. Investigation of a barrier layer by the thermoprobe method. *Ukr. J. Phys.* 53, 53-56.
- Lee S., Schneider K., Schumann J., Mogalicherla A.K., Pfeifer P., Dittmeyer R., 2015. Effect of metal precursor on Cu / ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized by flame spray pyrolysis for direct DME production. *Chem Eng Sci.* 138:194–202.
- Light sensitive device, 1946. Retrieved 2016, from <https://www.google.com/patents/US2443542?hl=tr>
- Lokhande B.J., Uplane M.D., 2001. Effect of deposition temperature on spray deposited cadmium oxide films. *Materials Research Bulletin.* 36, 439-447.
- Ma D., Ye Z., Wang L., 2003. Deposition and characteristics of CdO films with absolutely (200)-preferred orientation. *Materials Letters,* 58:128-131.
- Madelung O., 1996. *Semiconductor- Basic Data.* Springer,Verlang,Berlin.

- Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D., 2016. Solar cell efficiency tables (version 47). *Progress in Photovoltaics*, 24(1), 3-11.
- Mamazza Jr.R., Morel D.L., Ferekides C.S., 2005, Transparent conducting oxide thin films of Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> prepared by RF magnetron co-sputtering of the constituent binary oxides, *Thin Solid Films*, 484, 26-33.
- Morales J., Sanchez L., Martin F., Ramos-Barrado J.R., Sanchez M., 2004. Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis : a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells. 49:4589–4597.
- Murakami K., Nakajima K., Kaneko S., 2007. Initial growth of SnO<sub>2</sub> thin film on the glass substrate deposited by the spray pyrolysis technique. *Thin Solid Films*. 515(24), 8632–8636.
- Naser G.Y., Raja W.N., Faris A.S., Rahem Z.J., Salih M.A., Ahmed A.H., 2013. Some optical properties of CdO thin films. *Energy Procedia*. 36, 42-49.
- Oh S.W., Bang H.J., Bae Y.C., Sun Y.K., 2007. Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*. 173, 502-509.
- Özbaş Ö., 1993. Spray-Pyrolysis Yöntemiyle Elde Edilen Cd<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Filmlerinin. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Palache C., Berman H., Frondel C., 1944. Dana's system of mineralogy (7th edition). John Wiley & Sons, New York. 507–510.
- Pankove J.J., 1971. Optical process in semiconductors. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Paraguay D.F., Estrada L.W., Acosta N.D.R., Andrade E., Yoshida M.M., 1999. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 350, 192-202.
- Patil P.S., 1999. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*. 59:185-198.
- Polat M., 2012. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Mn Katkılı CdS

Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.

- Quiñones-galván J.G., Lozada-morales R., Jiménez-sandoval S., 2016. Physical properties of a non-transparent cadmium oxide thick film deposited at low fluence by pulsed laser deposition. *Mater Res Bull.* 76:376–383.
- Ramamurthy M., Balaji M., Thirunavukkarasu P., 2016. Characterization of jet nebulizer sprayed CdO thin films for solar cell application. *Opt - Int J Light Electron Opt.* 127(8):3809–3819.
- Ravichandran A.T., Xavier A.R., Pushpanathan K., Nagabhushana B.M., Chandramohan R., 2016. Structural and optical properties of Zn doped CdO nanoparticles synthesized by chemical precipitation method. *J. Mater Sci: Mater. Electron.* 27, 2693-2700.
- Scanning Electron Microscope. (n.d.). Retrieved 2016, from <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>
- Salunkhe R.R., Lokhande, C.D., 2008. Effect of film thickness on liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of SILAR deposited CdO thin films. *Sensors and Actuators B.* 129, 345-351.
- Sankarasubramanian K., Sampath M., Archana J., Sethuraman K., Ramamurthi K., Hayakawa Y., 2015. Influence of substrate temperature on ethanol sensing properties of CdO thin films prepared by facile spray pyrolysis method. *J Mater Sci: Mater. Electron.* 26, 955-961.
- Sankarasubramanian K., Soundarrajan P., Sethuraman K., Ramamurthi K., 2015. Chemical spray pyrolysis deposition of transparent and conducting Fe doped CdO thin films for ethanol sensor. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 40, 879-884.
- Siefert W., 1984. Properties of thin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process. *Thin solid films.* 120(4):275-282.
- Singh I., Bedi R.K., 2011. Studies and correlation among the structural , electrical and gas response properties of aerosol spray deposited self assembled nanocrystalline CuO. *Appl Surf Sci.* 257(17):7592–7599.



- Singh I., Kaur G., Bedi R.K., 2011. CTAB assisted growth and characterization of nanocrystalline CuO films by ultrasonic spray pyrolysis technique. *Appl Surf Sci.* 257(22):9546–9554.
- Solar Cells, (n.d.). Retrieved December 5, 2016, from <http://www.chemistryexplained.com/Ru-Sp/Solar-Cells.html>
- Sonia S., Annsi I.J., Kumar P.S., Mangalaraj D., Viswanathan C., Ponpandian N., 2015. Hydrothermal synthesis of novel Zn doped CuO nano fl owers as an ef fi cient photodegradation material for textile dyes. 144:127–130.
- Söyleyici M., 2011. Ir katkılı ZnO filmlerinin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Subramanyam T.K., Uthanna S., Naidu, B.S., 1998. Preparation and characterization of CdO films deposited by dc magnetron reactive sputtering. *Materials Letters.* 35: 214.
- Tang J., Hinds S., Kelley S.O., Sargent E.H., 2008. *Chem. Mater.*, 20:690.
- Terasako T., Murakami T., Hyodou A., Shirakata S., 2015. Structural and electrical properties of CuO fi lms and n -ZnO / p -CuO heterojunctions prepared by chemical bath deposition based technique. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 132:74–79.
- The Nobel Prize in Physics 1921, (n.d.). Retrieved 2014, from [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1921/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/)
- Tsokos K. A., 2010. *Physics for the IB Diploma Full Colour.* Cambridge University Press. 848p.
- Usharani K., Balu A.R., 2015. Structural , Optical , and Electrical Properties of Zn-Doped CdO Thin Films Fabricated by a Simplified Spray Pyrolysis Technique. *Acta Metallurgica Sinica.* 28(1):64–71.
- Usharani K., Balu A.R., 2016. Properties of spray deposited Zn, Mg incorporated CdO thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 27, 2071-2078
- Usharani K., Balu A.R., Nagarethinam V.S., Suganya M., 2015. Characteristic analysis on the physical properties of nanostructured Mg-doped CdO thin films-Doping concentration effect. *Progress in Natural Science: Materials International.* 25, 251-257.

- Vigil O., Cruz F., Morales-Acevedo A., Contreras-puente G., Vaillant L., Santana G., 2001, Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*. 68:249.
- Von Laue M., 1914. Concerning the detection of x-ray interferences. *Nobel Lectures, Physics*.
- Wongcharoena N., Gaewdanga T., Wongcharoenb T., 2012. Electrical Properties of Al-Doped CdO Thin Films Prepared by Thermal Evaporation in Vacuum. *Energy Procedia*. 15, 361-370.
- Yildiz A., Serin N., Serin T., 2014. Hopping conduction in In-doped CuO thin films. *Appl Surf Sci*. 318:105–107.
- Zhao Z., Morel D.L., Ferekides C.S., 2002. *Thin Solid Films*. 413:203.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Barbaros DEMİRSELÇUK

Doğum Yeri: Üsküdar

Doğum Tarihi: 1983

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

#### a) Yayınlar -SCI –Diğer

1. F. Ozutok, B. Demirselcuk, E. Sarica, S. Turkyilmaz and V. Bilgin, Study of Ultrasonically Sprayed ZnO Films: Thermal Annealing Effect, Acta Physica Polonica A, 121(1), 2012
2. Demirselcuk, B. and Bilgin, V., “Ultrasonically sprayed ZnO:Co thin films: Growth and Characterization”, Applied Surface Science, 273, 478-483 (2013).

#### b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

1. E.SARICA, B.DEMİRSELÇUK, V. BİLGİN, E. GÜR, ‘Preparation of Undoped and Nickel Doped Zinc Oxide Films and Their Photoluminescence’ Türk Fizik Derneği 27.Uluslararası Fizik Derneği (TFD-27) 14-17 Eylül 2010 İstanbul Üniversitesi İSTANBUL
2. Barbaros DEMİRSELÇUK, Emrah SARICA, Emre GÜR ve Vildan BİLGİN, ‘ZnO:Co İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Fotoluminesans Özellikleri’17. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı(YMF-17) 5 Kasım 2010 Ankara Üniversitesi ANKARA
3. F. OZUTOK, B. DEMİRSELÇUK, E. SARICA, S. TURKYILMAZ, V. BİLGİN, ‘Study of Ultrasonically Sprayed ZnO films: Termal Annealing Effect’ Advances in Applied Physics & Materials Science Congress 12-15 May 2011 ANTALYA
4. Sarica, E., Demirselcuk, B., Bilgin, V., “Growth and characterization of ZnO thin films doped with vanadium”, 7th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR-VII), Sabancı University, ISTANBUL, June 27-July 01, 2011.
5. Demirselcuk, B., Sarica, E., Ozutok, F., Turkyilmaz, S., Bilgin, V., “Thermal annealing effects on the morphology and electrical properties of ZnO thin

- films”, 7th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR-VII), Sabancı University, ISTANBUL, June 27-July 01, 2011
6. Bilgin, V., Demirselcuk, B., Sarica, E., “Vanadium oxide films grown by ultrasonic spray pyrolysis”, Turkish Physical Society 28th International Physics Congress (TPS-28), 06-09 September, 2011, Bodrum, TURKEY.
  7. Demirselcuk, B., Sarica, E., Bilgin, V., “Effect of thermal annealing on the electrical and morphological properties of indium tin oxide (ITO) films”, Turkish Physical Society 28th International Physics Congress (TPS-28), 06-09 September, 2011, Bodrum, TURKEY.
  8. Sarica, E., Bilgin, V., Demirselcuk, B., “Structural and morphological study of  $Zn_{1-x}V_xO$  thin films”, Turkish Physical Society 28th International Physics Congress (TPS-28), 06-09 September, 2011, Bodrum, TURKEY.
  9. Emrah Sarıca, Vildan Bilgin ve Barbaros Demirselçuk, “ITO İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Optik Özellikleri Üzerine ısı Tavlamanın Etkisi”, 18. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (YMF-18) 25 Kasım 2011, ODTÜ, ANKARA
  10. Emrah Sarıca, Vildan Bilgin ve Barbaros Demirselçuk, “Katkısız ve V Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Manyetik Karakterizasyonu”, 18. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (YMF-18) 25 Kasım 2011, ODTÜ, ANKARA
  11. Kadir ERTURK, Vildan BILGIN, Barbaros DEMİRSELÇUK, Emrah SARICA, “Optical and AFM Study of Ultrasonic Sprayed CdS Films on p-Si Substrates” 19th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2012) 18-22 June 2012 Moscow (Submitted)
  12. Barbaros DEMİRSELÇUK, Vildan BILGIN, Salih KÖSE, Ferhunde ATAY, İdris AKYÜZ, Elif KETENCİ “ZnO:Ni İnce Filmleri: Elektrik ve Optik Özellikler” I. Ulusal Metal, Yarıiletken ve Oksit Materyallerin Üretiminde Kullanılan Sistemler ve Analiz Teknikleri Kongresi 15-16 Haziran 2009, Eskişehir, Türkiye
  13. Barbaros DEMİRSELÇUK ve Vildan BILGIN, “Co Katkılı ZnO Filmlerinin Optik ve Elektrik Özellikleri” I. Ulusal Metal, Yarıiletken ve Oksit Materyallerin Üretiminde Kullanılan Sistemler ve Analiz Teknikleri Kongresi 15-16 Haziran 2009, Eskişehir, Türkiye
  14. Barbaros Demirselçuk ve Vildan Bilgin “ZnO:Co Filmleri: Yapısal ve Yüzeysel Özellikler”, 16. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (YMF-16) 6 Kasım 2009, Gazi Üniversitesi, ANKARA

c) Katıldığı Projeler

1. 2010-2011, Fotovoltaik uygulamalar için ITO ve n-ZnO ince filmlerin üretimi ve tavlama işlemi ile karakteristiklerinin iyileştirilmesi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi.
2. 2011-2012, Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile Vanadyum katkılı ZnO ince filmlerinin büyütülmesi ve Karakterizasyonu. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi.
3. 2011-2012, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Hazırlanan N-Cds:Al/P-Si Hetero-Ekleminin Yapısal, Optiksel Ve Elektriksel Özellikleri, TÜBİTAK.

## **İŞ DENEYİMİ**

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

## **İLETİŞİM**

E-posta Adresi: b.demirselcuk@hotmail.com

