



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**



**FOTOVOLTAİK GÜNEŞ HÜCRELERİNDE**

**KULLANILABİLECEK**

**n-CdS:F VE p-PbS:Ag İNCE FİLMLEİNİN**

**ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Emrah SARICA**

**Fizik Anabilim Dalı**

**ÇANAKKALE**

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

**FOTOVOLTAİK GÜNEŞ HÜCRELERİNDE**  
**KULLANILABİLECEK**  
**n-CdS:F VE p-PbS:Ag İNCE FİLMLEİNİN**  
**ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Emrah SARICA**

**Fizik Anabilim Dalı**

Tezin Sunulduğu Tarih: **03/02/2017**

**Tez Danışmanı:**

**Prof. Dr. Vildan BİLGİN**

**ÇANAKKALE**

Emrah SARICA tarafından Prof. Dr. Vildan BİLGİN yönetiminde hazırlanan ve **03/02/2017** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Fotovoltaik Güneş Hücrelerinde Kullanılabilecek n-CdS:F Ve p-PbS:Ag İnce Filmlerinin Üretimi Ve 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. İlker KÜÇÜK

.....

**Üye**

Prof. Dr. İdris AKYÜZ

.....

**Üye**

Prof. Dr. Osman DAYAN

.....

**Üye**

Doç. Dr. Kıvanç SEL

.....

**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.**

Emrah SARICA

## TEŞEKKÜR

Lisansüstü öğrenimim boyunca ve bu tezin gerçekleştirilmesi sürecinde, sahip olduğu değerli bilgi ve deneyimlerini paylaşarak akademik anlamda gelişimime ve bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesine büyük katkı sağlayan, hem akademik hem de sosyal alanda desteğini her zaman hissettiren değerli danışmanım Prof. Dr. Vildan BİLGİN'e en samimi teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmaları sürecinde değerli bilgi birikimlerini ve laboratuvar olanaklarını esirgemeyen değerli hocalarım Doç Dr. Kıvanç SEL ve Prof. Dr. Osman DAYAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Optik ölçümler konusunda yardımlarını esirgemeyen Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ ve Arş. Gör. Yunus Emre FIRAT'a teşekkür ederim

Optik, AFM ve spektroskopik elipsometre ölçümlerinin alınması için laboratuvar olanaklarını paylaşan ve ölçümlerin alınması için değerli vakitlerini ayıran Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi değerli hocalarım Prof Dr. İdris AKYÜZ, Prof Dr. Ferhunde ATAY ve Yrd. Doç. Dr. Sema KURTARAN'a teşekkür ederim.

Varlığı, güler yüzü ve sonsuz desteği ile tanıdığım günden bu yana hayatımın her alanında moral kaynağı olan ve hayatımın her anına anlam katan kıymetli eşim Hatice ÇIRALI SARICA'ya sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Manevi ve maddi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve aldığım kararlarda her zaman yanımda olan biricik annem Ayşe SARICA'ya babam Hüseyin SARICA'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi, kardeşlerim Hatice SARICA KIRLI ve Emir SARICA'ya sevgilerimi sunarım.

Şüphesiz bugünlere gelmemde en büyük katkıyı sağlayan, tecrübe ve nasihatleri ile yoluma ışık tutan, adım attığım ilk günden beri elimi hiçbir zaman bırakmayan biricik dedem Ahmet FİLİZ ve anneannem Şekibe FİLİZ'e sonsuz minnet ve saygılarımı sunarım.

Emrah SARICA

Çanakkale, Şubat 2017

## SİMGELER VE KISALTMALAR

$a$	Örgü sabiti, ivme
$b$	Örgü sabiti
$c$	Örgü sabiti
$A$	Yüzey alanı, soğurma, sabit
$\text{Å}$	Angstrom
$\alpha$	Soğurma katsayısı
$\beta$	Yarı pik genişliği
$\theta$	Bragg açısı
$\lambda$	Dalgaboyu
$h$	Planck sabiti
$hkl$	Miller indisleri
$f$	Frekans
$\nu$	Frekans
$c$	Işık hızı
$d$	Kalınlık, düzlemler arası mesafe
$D$	Ortalama kristal büyüklüğü
$D_d$	Damlacık boyutu
$D_n$	Elektron difüzyon sabiti
$D_p$	Hol difüzyon sabiti
$E_0$	Urbach parametresi
$E_A$	Akseptör enerji seviyesi
$E_D$	Donör enerji seviyesi
$E_f$	Fonon enerjisi
$E_g$	Yasak enerji aralığı
$E_i$	İyonizasyon enerjisi
$\varepsilon$	Mikrogerilme
$\varepsilon_r$	Ortamın dielektrik sabiti
$I$	Akım, ışık şiddeti
$I_d$	Diyot akımı
$I_m$	Maksimum akım
$I_{Ph}$	Foton akımı

$I_s$	Doyum akımı
$I_{SC}$	Kısa devre akımı
$J$	Akım yoğunluğu
$q$	Elektron yükü
$\phi_m$	Metalin iş fonksiyonu
$\phi_{ph}$	Foton akı yoğunluğu
$\phi_s$	Yarıiletkenin iş fonksiyonu
$k$	Sönüm katsayısı
$\mathbf{k}$	Elektrona eşlik eden dalga vektörü
$k_B$	Boltzman sabiti
$l$	Kontak uzunluğu
$L$	Kontaklar arası mesafe
$m_e^*$	Elektron etkin kütlesi
$m_p^*$	Hol etkin kütlesi
$\mu$	Mikron
$\mu_e$	Elektron mobilitesi
$\mu_h$	Hol mobilitesi
$n$	Diyot idealite faktörü, kırılma indisi, sabit
$nm$	Nanometre
$n_e$	Elektron konsantrasyonu
$n_h$	Hol konsantrasyonu
$\eta$	Dönüştürme verimliliği
$N_A$	Akseptör konsantrasyonu
$N_C$	İletim bandı içerisindeki elektron durum yoğunluğu
$N_D$	Donör konsantrasyonu
$N_V$	Valans bandı içerisindeki hol durum yoğunluğu
$P$	Güç, basınç
$R$	Yansımaya
$R_s$	Seri direnç
$R_{sh}$	Şönt direnci
$\tau_n$	Elektron ömrü
$\tau_p$	Hol ömrü
$T$	Sıcaklık, Geçirgenlik

$V$	Gerilim, birim hücre hacmi
$V_m$	Maksimum gerilim
$V_{OC}$	Açık devre gerilimi
$\Omega_{cm}$	Ohm santimetre
$\rho$	Yoğunluk, öz direnç
$\sigma$	Yüzey gerilimi, iletkenlik
$^{\circ}C$	Santigrat derece
<i>AFM</i>	Atomik kuvvet mikroskobu
<i>ALD</i>	Atomik katman çöktürme
<i>AM</i>	Hava kütlesi
<i>CBD</i>	Kimyasal banyo çöktürme
<i>CVD</i>	Kimyasal buhar çöktürme
<i>EDX</i>	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
<i>ESP</i>	Elektrostatik spray pyrolysis
<i>FF</i>	Doluluk faktörü
<i>MBE</i>	Moleküler demet epitaksi
<i>NREL</i>	Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
<i>SiO</i>	Saydam iletken oksit
<i>SP</i>	Spray pyrolysis
<i>STM</i>	Taramalı tünelleme mikroskobu
<i>TC</i>	Yapılanma katsayısı
<i>TEM</i>	Geçirmeli elektron mikroskobu
<i>USP</i>	Ultrasonik spray pyrolysis
<i>UV</i>	Morötesi (ultraviolet)
<i>XRD</i>	X-ışını kırınım deseni



## ÖZET

# FOTOVOLTAİK GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILABİLECEK n-CdS:F VE p-PbS:Ag İNCE FİMLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Emrah SARICA

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman : Prof. Dr. Vildan BİLGİN

03/02/2017, 128

Bu tez çalışmasında ince film güneş hücrelerinde pencere/tampon katmanı olarak sıkça kullanılan CdS ve soğurucu katman olarak kullanılabilir PbS ince filmleri ultrasonik spray pyrolysis tekniği ile elde edilerek ince film güneş hücrelerinde kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

Bu amaçla katkısız ve farklı oranlarda (%2, 4, 6 ve 8) F katkılı CdS ince filmler 350°C sıcaklıkta cam alttaşlar üzerine çöktürülerek F katkısının CdS ince filmlerinin yapısal, morfolojik, elemental, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yapısal analizleri sonucunda bütün CdS:F ince filmlerinin hekzagonal kristal yapısına sahip oldukları, F katkısı ile birlikte ortalama kristal büyüklüklerinin arttığı belirlenmiştir. Optik analizleri gerçekleştirildiğinde ince filmlerin geçirgenliğinin F katkısıyla birlikte %55'ten %70'e arttığı görülmüş ve optik metot kullanılarak yasak enerji aralıklarının 2.39–2.42 eV aralığında olduğu tespit edilmiştir. Elektriksel analizler, n-tipi iletkenliğe sahip CdS:F ince filmlerinin elektriksel özdirençlerinin F katkılanması sonucunda arttığını ortaya koymuştur.

Çalışmanın diğer aşamasında ise PbS ince filmler, farklı Pb:S derişim oranı içeren başlangıç püskürtme çözeltisi kullanılarak 225°C sıcaklıkta cam alttaşlar üzerine çöktürülmüştür. Yapısal analizleri, artan thiourea derişiminin filmlerin yapısal özelliklerini iyileştirdiği ve ortalama kristal büyüklüğünün 11 nm'den 24 nm'ye yükseldiği belirlenmiştir. Optik özellikleri incelendiğinde PbS ince filmlerinin görünür bölge içerisinde oldukça düşük geçirgenliğe sahip olduğu görülmüş ve yasak enerji aralıklarının 1.18-1.37 eV aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, p-tipi iletkenliğe sahip

olan PbS ince filmlerinin, artan thiourea derişimi ile birlikte elektriksel özdirencinin  $4.78 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 'den  $3.08 \times 10^1 \Omega \text{cm}$ 'ye düştüğü belirlenmiştir. Çalışmanın son aşaması olarak başlangıç püskürtme çözeltileri içerisine farklı oranlarda (%1, 2, 3 ve 4) Ag eklenerek, PbS ince filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde Ag katkısının etkisi incelenmiştir. Yapısal analizler, Ag katkısının filmlerin ortalama kristal büyüklüğünde artışa neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca Ag katkısının filmlerin morfolojileri üzerinde önemli bir iyileştirme gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Elektriksel özellikleri incelendiğinde bütün PbS:Ag ince filmlerinin p-tipi iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir.

**Anahtar sözcükler:** CdS:F, PbS:Ag, Pencere Katmanı, Soğurucu Katman, Ultrasonik Spray Pyrolysis, Elektriksel ve Optiksel özellikler, XRD, SEM, AFM.

## ABSTRACT

### FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF n-CdS:F AND p-PbS:Ag THIN FILMS WHICH CAN BE UTILIZED IN THIN FILM SOLAR CELLS

Emrah SARICA

Canakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Doctoral Dissertation in Physics

Advisor : Prof. Dr. Vildan BİLGİN

03/02/2017, 128

In this study, CdS thin films which are frequently used as window/buffer layer and PbS thin films which can be used as absorber layer in thin film solar cells, were obtained by using ultrasonic spray pyrolysis technique and their usability in thin film solar cells was investigated.

For this purpose, undoped and F doped CdS thin films at different doping concentrations (2, 4, 6 and 8 at. %) were deposited onto glass substrates at 350°C and after that, influence of F doping on structural, morphological, elemental, optical and electrical properties of CdS thin films was examined. As a result of structural analyses, it was determined that all CdS:F thin films have hexagonal structure and average crystal size increased with the doping of F. When the optical analysis performed, it was seen that transmittance of CdS:F thin films increased from 55 at.% to 70 at.% and the optical band gap of the films was found to be within the range of 2.39-2.42 eV. Electrical analyses have revealed that, electrical resistivity of CdS:F thin films which have n-type conductivity increased as a consequence of F doping.

At the other stage of the study, PbS thin films were deposited onto glass substrate at 225°C by using precursor solution containing different Pb:S molar ratio. Structural analyses have shown that increasing thiourea concentration in precursor solution improved the structural properties of deposited films and average crystal size increased from 11 nm to 24 nm. When the optical properties examined, it was seen that all deposited PbS thin films have low transmittance in the visible region and the band gap energies of films found to be within the range of 1.18-1.37 eV. Besides, it was determined that electrical resistivity of PbS thin films with p-type resistivity decreased with increasing thiourea concentration

in the precursor solution. In the last step of the study, the effect of Ag doping on the physical properties of PbS thin films were investigated by incorporating Ag at different concentrations (1, 2, 3 and 4 at. %) into the precursor solution. Structural analyses have shown that Ag doping led to increase in the average crystal size of the films. It was also found that the Ag doping made significant improvement in the morphology of the films. When electrical properties were investigated, it was observed that all deposited PbS:Ag thin films have p-type conductivity.

**Keywords:** CdS:F, PbS:Ag, Window Layer, Absorber Layer, 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 .....	viii
ABSTRACT.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Güneş Enerjisi .....	2
1.3. Fotovoltaik Güneş Hücreleri .....	5
1.3.1. Giriş .....	5
1.3.2. Yarıiletkenler ve Yarıiletken İnce Filmler .....	5
1.3.3. Güneş Hücresinin Çalışma Prensibi .....	6
1.4. Yarıiletken İnce Film Güneş Hücreleri .....	13
1.5. Yarıiletken İnce Film Güneş Hücrelerini Oluşturan Tabakalar .....	15
1.5.1. Alttaş.....	15
1.5.2. Saydam İletken Oksit (SİO) .....	16
1.5.3. Pencere/Tampon Katmanı .....	16
1.5.4. Soğurucu Katman .....	17
1.5.5. Arka Metal Kontak .....	19
1.6. İnce Film Çöktürme Teknikleri.....	20
1.6.1. Fiziksel İnce Film Çöktürme Teknikleri .....	20
1.6.1.1. Termal Buharlaştırma Tekniği.....	20
1.6.1.2. Moleküler Demet Epitaksi (MBE).....	21
1.6.1.3. Sıçratma Tekniği.....	22
1.6.2. Kimyasal İnce Film Çöktürme Teknikleri.....	23
1.6.2.1. Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD) .....	23
1.6.2.2. Atomik Katman Biriktirme (ALD) .....	24
1.6.2.3. Spray Pyrolysis (SP) .....	24
1.6.2.4. Kimyasal Banyo Çöktürme (CBD).....	24

BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	26
2.1. Giriş.....	26
2.2. CdS İnce Filmleri Üzerine Yapılan Önceki Çalışmalar .....	26
2.3. PbS İnce Filmleri Üzerine Yapılan Önceki Çalışmalar .....	30
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE METOT .....	35
3.1. Giriş.....	35
3.2. Ultrasonik Spray Pyrolysis Tekniği (USPT).....	35
3.2.1. Çözeltinin Atomizasyonu .....	35
3.2.2. Damlacıkların Taşınımı .....	37
3.2.3. Damlacık Formdaki Çözeltinin Ayrışması .....	38
3.2.4. Spray Pyrolysis Deney Parametreleri .....	39
3.3. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi .....	40
3.3.1. Yapısal Özelliklerinin Deneysel Olarak İncelenmesi.....	41
3.3.2. X-ışınlarının Oluşturulması .....	42
3.3.3. X-ışınları İle Kristal Yapı Analizi .....	44
3.4. Filmlerin Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi.....	47
3.4.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) .....	48
3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	49
3.5. Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi .....	51
3.5.1. Yarıiletkenlerde Soğurma Olayları.....	53
3.6. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi .....	58
3.6.1. Elektriksel İletkenliğin Deneysel Olarak Belirlenmesi .....	60
3.6.1.1. İki Uç Tekniği.....	60
3.6.1.2. Sıcak Uç Tekniği .....	61
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	63
4.1. CdS:F İnce Filmleri.....	63
4.1.1. CdS:F İnce Filmlerinin Çöktürülmesi .....	63
4.1.2. CdS:F İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri.....	64
4.1.3. CdS:F İnce Filmlerinin Morfolojik ve Elemental Analizi.....	68
4.1.4. CdS:F İnce Filmlerinin Optik Analizi .....	72
4.1.5. CdS:F İnce Filmlerinin Elektriksel Analizi.....	78

4.2. PbS ve PbS:Ag İnce Filmleri .....	80
4.2.1. PbS ve PbS:Ag İnce Filmlerinin Çöktürülmesi.....	80
4.2.2. PbS ve PbS:Ag İnce Filmlerinin Yapısal Analizi.....	81
4.2.3. PbS ve PbS:Ag İnce Filmlerinin Morfolojik ve Elemental Analizi .....	90
4.2.4. PbS ve PbS:Ag İnce Filmlerinin Optik Analizleri .....	97
4.2.5. PbS ve PbS:Ag İnce Filmlerinin Elektriksel Analizleri .....	107
<b>BÖLÜM 5</b>	
<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>113</b>
5.1. Giriş.....	113
5.2. CdS:F İnce Filmleri.....	113
5.3. PbS ve PbS:Ag İnce Filmleri .....	116
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>120</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>I</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.1.	Yıllara göre elektrik üretim ve tüketim değerlerinin değişimi ve elektrik üretimi içerisinde rüzgâr ve güneş enerjisinin oranı.....	1
Şekil 1.2.	Yıllara bağlı olarak CO <sub>2</sub> salınım değerlerinin değişimi .....	2
Şekil 1.3.	Atmosfere girmeden önce (AM0) ve dünya yüzeyine düşen spektral ışımaya gücünün dalgaboyuna göre değişimi.....	3
Şekil 1.4.	Hava kütleli kavramını gösteren şematik diyagram (Karaman, 2011) .....	4
Şekil 1.5.	(a) p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin enerji bant diyagramı ve (b) termal dengedeki bir p-n eklemine serbest taşıyıcı oluşumu .....	7
Şekil 1.6.	a) İdeal bir p-n eklem güneş hücresinin eşdeğer devresi b) gerçek p-n eklem güneş hücresi eşdeğer devresi .....	8
Şekil 1.7.	Güneş hücresinin karanlık ve aydınlık ortamlar altında alınan I-V karakteristiği .....	9
Şekil 1.8.	a) Artan R <sub>s</sub> direncine b) azalan R <sub>sh</sub> direncine bağlı olarak I-V eğrisinin değişimi .....	12
Şekil 1.9.	Schokley-Queisser modeline göre a) açık devre geriliminin b) kısa devre akımının c) hücre verimliliğinin yasak enerji aralığına göre değişimi .....	13
Şekil 1.10.	NREL tarafından yayınlanan verimlilik çizelgesi .....	14
Şekil 1.11.	Yarıiletken ince film güneş hücresini oluşturan katmanların a) alttaban dizilimi b) üst katman dizilimi.....	15
Şekil 1.12.	Kısa devre akım yoğunluğunun yasak enerji aralığına ve dalgaboyuna bağlı olarak değişimi (Dharmadasa ve ark., 2015) .....	17
Şekil 3.1.	Spray pyrolysis sisteminin şematik diyagramı (Filipovic ve ark., 2013) .....	36
Şekil 3.2.	Damlacıkların a) artan taban sıcaklığına b) azalan damlacık boyutuna göre taşınım süreçleri (Filipovic ve ark., 2013) .....	38
Şekil 3.3.	X-ışını tüpünün şematik gösterimi .....	42
Şekil 3.4.	a) Hedef metal atomlarının enerji seviyelerinde K <sub>α</sub> ve K <sub>β</sub> geçişleri b) Cu metaline ait x-ışını spektrumu.....	43
Şekil 3.5.	Kristal düzlemlerinden x-ışınlarının yansımaları.....	44
Şekil 3.6.	AFM çalışma prensibi şematik gösterimi.....	48
Şekil 3.7.	Örneğin elektron demeti ile bombardımanı sonucu oluşan elektron ve foton salınımları.....	50
Şekil 3.8.	InSb için safsızlıklar tarafından soğurulma süreci (T~10 K) (Pankove, 1971). .....	55
Şekil 3.9.	a) Direkt b) İndirekt geçişli malzemeler için optik bant geçişleri .....	56
Şekil 3.10.	Yasak enerji aralığı içerisinde yer alan eksiton enerji seviyeleri .....	58
Şekil 3.11.	İki uç tekniğinin şematik gösterimi .....	61
Şekil 3.12.	Sıcak uç tekniği şematik gösterimi .....	61
Şekil 4.1.	CdS:F ince filmlerinin XRD desenleri .....	64
Şekil 4.2.	CdS:F ince filmlerin katkı konsantrasyonuna bağlı olarak ortalama kristal büyüklüğü ve mikrogerilme değerlerinin değişimi .....	66
Şekil 4.3.	CdS:F ince filmlerin örgü sabitlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi.....	67
Şekil 4.4.	CdS:F ince filmlerine ait AFM görüntüleri .....	69
Şekil 4.5.	CdS:F ince filmlerine ait SEM görüntüleri.....	70
Şekil 4.6.	Cam altaş ve CdS:F ince filmlerine ait EDX spektrumları .....	71
Şekil 4.7.	CdS:F ince filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.....	73
Şekil 4.8.	CdS:F ince filmlerinin soğurma spektrumları .....	74
Şekil 4.9.	CdS:F ince filmlerine ait yansıma spektrumları .....	75
Şekil 4.10.	CdS:F ince filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği .....	76



Şekil 4.11. CdS:F ince filmlerinin $\ln \alpha \sim h\nu$ değişim grafiği .....	77
Şekil 4.12. CdS:F ince filmlerine ait I-V karakteristikleri.....	78
Şekil 4.13. CdS:F ince filmlerinin özdirençlerinin değişimi .....	79
Şekil 4.14. PbS ince filmlerine ait XRD desenleri .....	82
Şekil 4.15. Ortalama kristal büyüklüğü ve mikro gerilme değerlerinin Pb:S oranına bağlı değişimi .....	85
Şekil 4.16. PbS:Ag ince filmlerine ait XRD desenleri .....	86
Şekil 4.17. Ortalama kristal büyüklüğü ve mikro gerilme değerlerinin Ag katkı oranına bağlı değişimi .....	88
Şekil 4.18. PbS ince filmlerine ait AFM görüntüleri .....	90
Şekil 4.19. PbS ince filmlerine ait $\times 6000$ ve $\times 7000$ büyütme SEM görüntüleri.....	91
Şekil 4.20. 0.075 ve 0.125 M thiourea kullanılarak çöktürülen PbS ince filmlerine ait $\times 50$ büyütme SEM görüntüleri.....	92
Şekil 4.21. PbS ince filmlerine ait $\times 30000$ büyütme SEM görüntüleri .....	92
Şekil 4.22. PbS ince filmlerine ait EDX spektrumları .....	93
Şekil 4.23. PbS:Ag ince filmlerine ait AFM görüntüleri .....	94
Şekil 4.24. PbS:Ag ince filmlerine ait $\times 250$ ve $\times 500$ büyütme SEM görüntüleri .....	95
Şekil 4.25. PbS:Ag ince filmlerine ait $\times 20000$ büyütme SEM görüntüleri .....	96
Şekil 4.26. PbS:Ag ince filmlerine ait EDX spektrumları .....	97
Şekil 4.27. PbS ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumları .....	98
Şekil 4.28. PbS ince filmlerine ait soğurma spektrumları .....	99
Şekil 4.29. PbS ince filmlerine ait yansıma spektrumları .....	100
Şekil 4.30. PbS ince filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği .....	101
Şekil 4.31. PbS:Ag ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumları .....	103
Şekil 4.32. PbS:Ag ince filmlerine ait soğurma spektrumları .....	104
Şekil 4.33. PbS:Ag ince filmlerine ait yansıma spektrumları.....	104
Şekil 4.34. PbS:Ag ince filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği .....	106
Şekil 4.35. PbS ince filmlerine ait I-V grafiği .....	108
Şekil 4.36. PbS ince filmleri içerisinde yer alan Pb/S oranının ve filmlerin özdirençlerinin değişimi .....	109
Şekil 4.37. PbS:Ag ince filmlerine ait I-V grafiği .....	110
Şekil 4.38. Ag katkı konsantrasyonuna bağlı olarak PbS:Ag ince filmlerinde görülen elektriksel özdirenç değişimi.....	111

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. CdS:F filmlerinin kalınlık değerleri .....	64
Çizelge 4.2. CdS:F ince filmlerine ait XRD desenlerinden elde edilen yapısal parametreler.....	65
Çizelge 4.3. CdS:F ince filmlerine ait düzlemler arası mesafe ve örgü sabitinin referans değerleri.....	67
Çizelge 4.4. CdS:F ince filmlerinin elemental bileşimleri.....	72
Çizelge 4.5. CdS:F filmlerine ait soğurma katsayıları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, yasak enerji aralıkları ve Urbach parametreleri .....	77
Çizelge 4.6. Farklı derişimlerde thioure sulu çözeltisi kullanılarak çöktürülen PbS ince filmlerine ve farklı oranlarda Ag katkılı PbS ince filmlerine ait kalınlık değerleri.....	81
Çizelge 4.7. PbS filmlerine ait XRD piklerinin kısmi şiddetleri ve yapılanma katsayıları.....	83
Çizelge 4.8. PbS filmlerine ait XRD verileri, ortalama kristal büyüklüğü ve mikro gerilme değerleri.....	84
Çizelge 4.9. PbS ince filmlerine ait düzlemler arası mesafe ve örgü sabitinin referans değerleri.....	85
Çizelge 4.10. PbS:Ag filmlerine ait XRD piklerinin kısmi şiddetleri ve yapılanma katsayıları .....	87
Çizelge 4.11. PbS:Ag ince filmlerine ait XRD verileri, ortalama kristal büyüklüğü ve mikro gerilme değerleri .....	87
Çizelge 4.12. PbS:Ag ince filmlerine ait düzlemler arası mesafe ve örgü sabitinin referans değerleri.....	89
Çizelge 4.13. PbS ince filmlerinin elemental bileşimleri .....	94
Çizelge 4.14. PbS:Ag ince filmlerinin elemental bileşimleri .....	97
Çizelge 4.15. PbS ince filmlerine ait optik parametreler ve yasak enerji aralığı değerleri .....	102
Çizelge 4.16. PbS:Ag ince filmlerine ait optik parametreler ve yasak enerji aralığı değerleri .....	107
Çizelge 4.17. PbS ve PbS:Ag ince filmlerine ait elektriksel özdirenç değerleri ve film yüzeyine yapılan metal kontak uzunlukları ve kontaklar arası mesafe değerleri.....	112

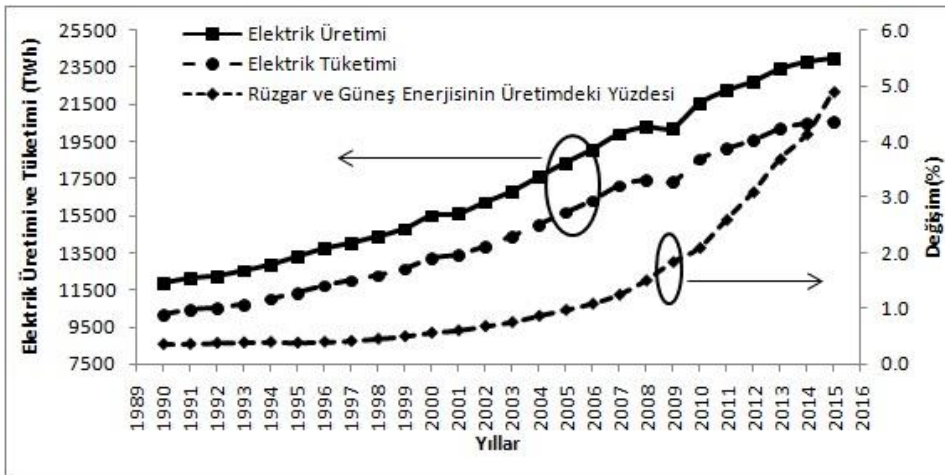
# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

### 1.1. Giriş

Sanayi devrimini takip eden dönemlerden günümüze kadar enerji gereksinimi insanlığın yüzleşmekte olduğu büyük bir sorun olarak ortada durmaktadır. Özellikle günümüzde, teknolojiye yaşanan hızlı gelişmeler ve artan dünya nüfusu ile orantılı olarak artan enerji gereksinimi ve bu enerji gereksiniminin büyük bir kısmının fosil yakıtlardan karşılanması, atmosfere CO<sub>2</sub> (karbondioksit) salınımını ivmelendirmekte ve dünyadaki canlı yaşamı üzerinde yıkıcı bir etkiye neden olan iklim değişikliklerine yol açmaktadır. Çevresel bağlamda yıkıcı etkiyi sınırlandırmak için fosil yakıt kullanımının sınırlandırılması ayrıca ekonomik sorunlar getirmektedir. Tüm bunlar göz önüne alındığında karşılaşılan sorunlara çözümler aranırken Enerji-Ekonomi-Çevre olgularının bir bütün olarak ele alınması gerekmektedir.

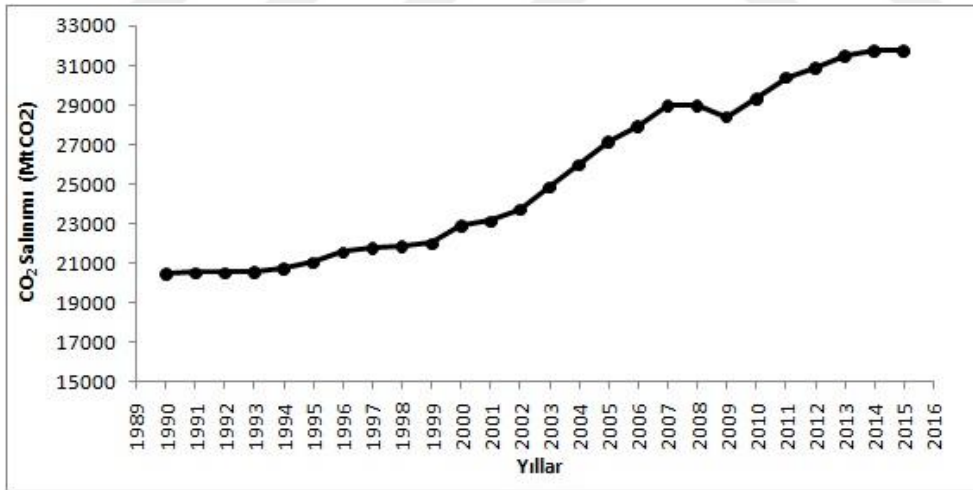
Şekil 1.1’de küresel enerji sanayisinde uzmanlaşmış bilgi ve danışmanlık firması olan Enerdata verileri kullanılarak hazırlanan yıllara bağlı olarak küresel ölçekte enerji üretimi ve tüketimi değerleri ile yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımındaki değişim gösterilmektedir. Şekil 1.1 incelendiğinde, dünya genelinde 2000 yılında 15477 TWh olan elektrik üretimi 2015 yılında 23950 TWh olup enerji üretiminde her yıl ortalama %3.6’lık bir artış meydana gelmiştir. Bunun yanı sıra elektrik tüketim değerleri ise 2000 yılında 13172 TWh iken 2015 yılında ise 20568 TWh’lik değere ulaşmış ve elektrik tüketim değerleri her yıl ortalama %3.7 civarında bir artış sergilemiştir.



Şekil 1.1. Yıllara göre elektrik üretim ve tüketim değerlerinin değişimi ve elektrik üretimi içerisinde rüzgâr ve güneş enerjisinin oranı

Elektrik üretimi içerisinde yenilenebilir enerji kaynaklarının oranı ise 2000 yılında %19.1 iken her yıl ortalama %1.4 artış göstererek 2015 yılında %23.4 oranında paya sahip olmuştur. Bu yenilenebilir enerji kaynakları, rüzgâr ve güneş enerjisi özelinde incelendiğinde ise 2000 yılında toplam elektrik üretiminin %0.6'sını oluşturan rüzgâr ve güneş enerjisi her yıl ortalama %15.6'lık bir artış sergileyerek 2015 yılında %4.9 seviyesine ulaşmıştır. Buna rağmen, Şekil 1.2'den görüleceği gibi, fosil yakıt yakılması sonucu ortaya çıkan CO<sub>2</sub> salınımı yıllık ortalama %2.2 artış ile 2000 yılında 22873 MtCO<sub>2</sub> değerinden 2015 yılında 31761 MtCO<sub>2</sub> değerine ulaşmıştır. Tüm bu sonuçlar doğrultusunda enerji kaynaklarının kullanımında doğru seçimler yapmanın dünya geleceği açısından hayati önem taşıdığı görülmektedir. Enerji-ekonomi-çevre üçgeninde aranan çözümler, insanoğlunu temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru bir arayışa itmektedir.

Bu açılardan bakıldığında güneş enerjisi, sonsuz bir enerji kaynağı olarak ele alınmakta olup, daha düşük maliyetli ve çevre dostu üretim teknolojileri ile yüksek verimlilikli fotovoltaik güneş hücresi üzerindeki araştırma geliştirme çalışmaları önem kazanmaktadır.



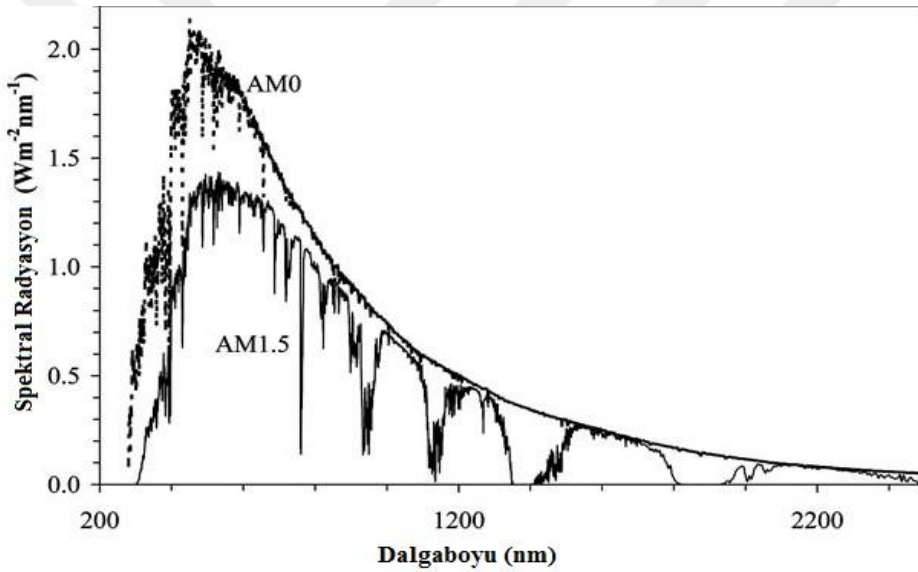
Şekil 1.2. Yıllara bağlı olarak CO<sub>2</sub> salınım değerlerinin değişimi

## 1.2. Güneş Enerjisi

Günümüzdeki mevcut teoriler, güneşten yayılan enerjinin milyarlarca yıl boyunca değişmeden dünyamıza ulaşacağını öngörmektedir. Bu nedenle Güneş, sonsuz bir enerji kaynağı olarak ele alınmaktadır. Güneş, çekirdeğinde meydana gelen hidrojenin nükleer füzyonu sonucunda büyük miktarda ısı yaymaktadır. Güneşi çevreleyen ve çoğunlukla

hidrojen atomları içeren fotosfer yayılan bu ısıyı emerek uzaya elektromanyetik ışımaya yayar. Bu ışımaya yüksek sıcaklıkta termal dengedeki siyah cisim ışınmasıyla hemen hemen aynı spektruma sahiptir. Planck bağıntısına göre, 5772 K sıcaklığına sahip fotosferden yayınlanan ve birim alana dik olarak gelen elektromanyetik ışımının toplam gücü  $13608 \text{ W/m}^2$ 'dir. NASA'nın Güneş Işınım ve İklim Deney Uydusundan da son zamanlarda ölçülen bu değer ayrıca solar sabiti olarak da bilinir.

Şekil 1.3'ten görüleceği üzere güneşten yayılan elektromanyetik ışımaya dünya atmosferine girmeden önce ve atmosferi geçerek yeryüzüne ulaştıktan sonra farklılık göstermektedir. Bu farklılık, atmosfere girdikten sonra, hava koşullarından ve atmosfer içerisindeki su buharı, oksijen molekülleri ve diğer atmosferik bileşenler tarafından fotonların soğurulmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.3. Atmosfere girmeden önce (AM0) ve dünya yüzeyine düşen spektral ışımaya gücünün dalgaboyuna göre değişimi

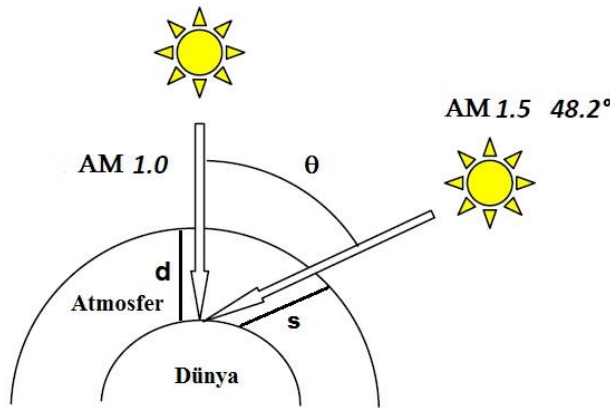
Örneğin, Şekil 1.3'te 760 nm civarında görülen dar bant, atmosferdeki oksijen molekülleri tarafından meydana gelen soğurulmadan kaynaklanmaktadır. Su moleküllerinde ise H-O-H şeklinde iki kimyasal bağ bulunur ve bu bağların titreşimleri soğurulan fotonlar tarafından uyarılacak çok sayıda kuantum durumları içerir. Bu durum 740 nm ile 2700 nm dalgaboyu aralığında güçlü ve daha geniş soğurma bantları oluşmasına neden olur. (Neville, 1995; Ito, 2015).

Güneş ışınının atmosferden geçerken izlediği yola bağlı olarak şiddetinde meydana gelen azalma hava kütlesi (Air Mass, AM) terimi ile ifade edilir. Şekil 1.4'te şematik

diyagramı verilen hava kütlesi, güneşin atmosferden geçerken izlediği yolun, güneşin dik olduğu durumda izleyeceği yola oranı olarak tanımlanır ve basitçe

$$AM = \frac{s}{d} \approx \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (1.1)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada s, ışığın atmosferden geçerken izlediği yol, d ise atmosferin kalınlığıdır.



Şekil 1.4. Hava kütlesi kavramını gösteren şematik diyagram (Karaman, 2011)

Atmosferin hemen dışındaki noktada ışınma gücü AM0 ile, güneş ışınları yüzeye dik geldiği anda ( $\theta=0$ ) ve zenit açısı  $48,2^\circ$  ile geldiği durumda, deniz seviyesindeki ışınma gücü ise sırasıyla AM1 ve AM1.5 ile temsil edilmektedir. Standart bir güneş hücresi test ölçümleri AM1.5 şartları altında gerçekleştirilir. Bu da deniz seviyesinde yaklaşık olarak  $1000\text{W}/\text{m}^2$ 'lik bir ışınma gücüne karşılık gelmektedir (İbrahim, 2006; Karaman, 2011; Ito, 2015).

Geleneksel olarak, güneşten yayılan bu enerjiden yararlanmanın iki yolu vardır. Bunlardan ilki, termal güneş enerjisi olarak bilinen, ısı enerjisini (IR ışınma) soğurarak enerji elde edilmesi, diğeri ise fotovoltaik güneş hücreleri aracılığı ile güneşten gelen elektromanyetik ışınmanın doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Bu çalışmanın konusunu, fotovoltaik güneş hücreleri ve güneş hücrelerini oluşturan yarıiletken malzemeler oluşturmaktadır.

### **1.3. Fotovoltaik Güneş Hücreleri**

#### **1.3.1. Giriş**

Güneş hücrelerinin tarihsel gelişimine bakıldığında, ilk olarak 1839 yılında Edmond Becquerel, elektrolit içerisine daldırılmış iki farklı bakır levhanın, güneş ışığı ile aydınlatıldığında sürekli bir akım oluşturduğunu gözlemlemiştir. Edmond Becquerel'in bu deneyde bakır-bakır oksit ince film güneş hücresi yaptığına inanılmaktadır. 1870'lerde ise W. Smith, W.G. Adams ve R.E. Day Selenyum da fotovoltaik etkiyi keşfettiler. Bu çalışmadan birkaç yıl sonra ise C.E. Fritts, metal üzerine yerleştirilmiş amorf selenyum üzerine altın yaprak film kaplayarak oluşturduğu dizilimin güneş ışığına maruz bırakılmasıyla sürekli ve sabit akım oluşturduğu rapor edilmiştir. 1954 yılına gelindiğinde, Chapin ve ark., Bell Laboratuvarlarında yaptıkları çalışmada %6 verimliliğe sahip tek kristal Si güneş hücresinin icadını gerçekleştirmiştir. Güneş hücreleri üzerine gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar sonunda ise günümüzde kristal Si güneş hücrelerinde %25.6 verimliliğe ulaşılmıştır (Fraas ve Partain, 2010; Green ve ark., 2016).

Tüm bu gelişmeler birlikte değerlendirildiğinde, yarıiletken ve yarıiletken ince film malzemelerinin teknolojik ve bilimsel açıdan sahip oldukları önem açıkça görülmektedir.

#### **1.3.2. Yarıiletkenler ve Yarıiletken İnce Filmler**

Güneş hücrelerinin yanı sıra, elektronik teknolojisinin kilit taşı olan yarıiletken malzemeler, kendine has özellikleri ile katılardan ayrılmaktadır. Elektriksel özellikleri açısından bakıldığında, oda sıcaklığında  $10^{-2}$ - $10^9$   $\Omega$ cm arasında değişen elektriksel özdirence sahip yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği, yalıtkanlar ile iletkenler arasında yer almaktadır. Ayrıca, mutlak sıfırda yalıtkan gibi davranan yarıiletken malzemelerin, elektriksel iletkenliğinde sıcaklığa bağlı olarak görülen artış bu malzemeleri iletkenlerden ayıran en belirgin özelliktir (Bilgin, 2003; Kittel, 2005; Peter ve Cardona, 2010).

Yarıiletken malzemeler enerji bant dizilimleri ve bu bantlardaki durumların doluluğu ile de sınıflandırılabilir. Enerji bantları açısından bakıldığında ise iletkenler, tamamen dolu bantlar üzerinde kısmen dolu enerji bandına sahip iken yalıtkanlar ve yarıiletkenler ise tamamen boş bir enerji bandına sahiptir. Bu anlamda yarıiletkenler ve yalıtkanlar birbirinden, mutlak sıfırda tamamen dolu olan valans bandının en yüksek enerji seviyesi ile tamamen boş olan iletim bandının en alt seviyesi arasındaki enerji farkı olan yasak enerji aralığı ile birbirinden farklılaşmaktadır. Yalıtkanlara kıyasla daha dar (tipik olarak  $<3$  eV) yasak enerji aralığına sahip olan yarıiletkenlerde, valans elektronları termal ya da optik yolla yerinde hol olarak adlandırılan bir boşluk bırakarak iletim bandına

uyarılırlar. Bu durumda, valans bandında serbest durumda bulunan hol ile iletim bandında serbest durumda bulunan elektron elektriksel iletme katkı sağlar (Bilgin, 2003).

Has yarıiletkenlerde valans elektronlarının iletim bandına uyarılması yüksek enerji gerektirmektedir. Ayrıca bu tür yarıiletkenlerde oluşturulan elektron ve hollerin sayıları birbirine eşit olduğu için diyot, transistör, güneş hücresi gibi uygulamalarda pek tercih edilmezler. Bu tür malzemeler elektriksel olarak aktif olan safsızlıklar ile katkılanarak yarıiletken malzeme içerisinde serbest elektron ya da serbest hol sayısı artırılabilir. Katkılama sonucunda safsızlık atomlarının, iletim bandına elektron vermesiyle veya valans bandından elektron almasıyla elde edilen yarıiletken malzeme sırasıyla n-tipi ve p-tipi yarıiletken olarak isimlendirilir. Katkılanmasıyla n-tipi ve p-tipi yarıiletken elde edilmesine olanak sağlayan bu safsızlıklar sırasıyla donör (verici) ve akseptör (alıcı) atomları olarak isimlendirilirler (Ibach ve Lüth, 2009).

Yarıiletken malzemeler Si, Ge gibi elemental yarıiletken olabileceği gibi, GaAs gibi ikili bileşik yarıiletkenler,  $Al_xGa_{1-x}As$  gibi üçlü bileşik yarıiletkenler de olabilmektedir. Bunlara ek olarak, ince film güneş hücresi uygulamalarında ilgi odağı olan CuInGa(S,Se) ve CuZnSnS gibi dördü bileşik yarıiletkenler mevcuttur (Neamen, 2003).

İnce filmler ise kalınlıkları birkaç nanometreden  $\sim 1\mu m$ 'ye kadar olan ve kendine özgü elektriksel özelliklerinin yanı sıra diğer fiziksel özellikleri ile birlikte katıhal elektroniği ve optoelektronik uygulamalar açısından büyük öneme sahiptirler (Morasanu, 2013).

İnce filmler, üretilme yöntemlerine bağlı olarak epitaksiyel ve polikristal filmler olarak gruplandırılabilir. Yüksek maliyetli epitaksiyel büyütme teknikleri ile hazırlanan epitaksiyel ince filmler, aynı malzemedan yapılmış alttaş üzerine büyütüldüğünde homoepitaksiyel, farklı malzemedan yapılmış alttaş üzerine büyütüldüğünde ise heteroepitaksiyel filmler olarak adlandırılırlar. Cam, kuvars gibi nispeten ucuz maliyetli amorf tabanlar üzerine çöktürülen ince filmler ise polikristal ince filmler olarak adlandırılır (Bilgin, 2003).

### **1.3.3. Güneş Hücresinin Çalışma Prensipleri**

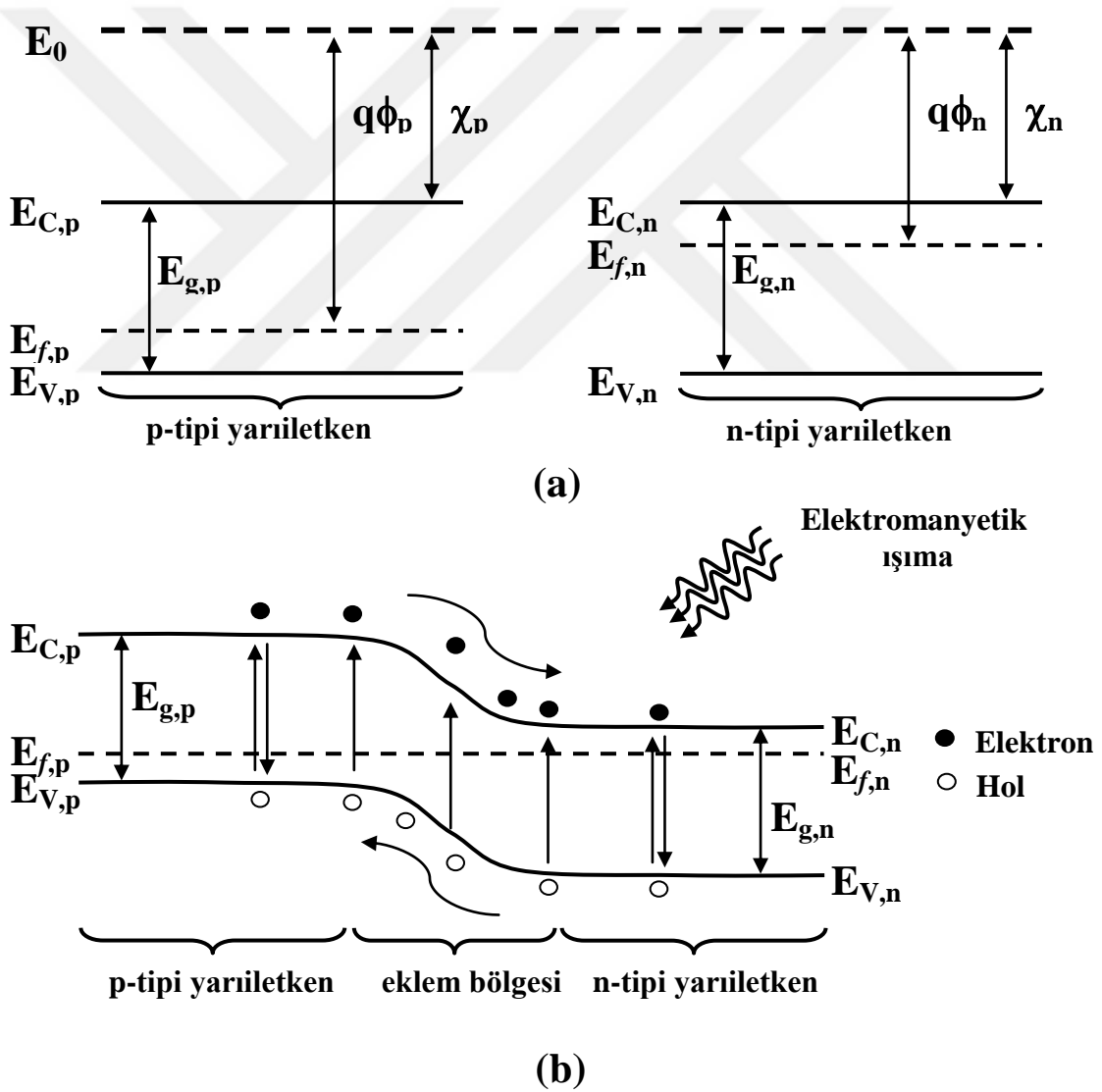
Fotovoltaik güneş hücreleri ile ışık enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmek için aşağıda verilen dört temel sürecin eş zamanlı olarak gerçekleşmesi gerekmektedir.

- i. Fotonların uygun malzemeler ile soğurulması



- ii. Atomlar arasındaki bağların kopması ile taşıyıcı yük olan elektron-hol çiftlerinin oluşması
- iii. Zıt yüklü serbest taşıyıcıların tekrar birleşmeden ayrılması
- iv. Elektriksel kontaklar ile yük taşıyıcılarının toplanması ve iletilmesi sonucunda bir dış elektrik devresinden geçerek kullanılabilir elektrik akımının oluşturulması (Dharmadasa, 2012)

Günümüzde ticari anlamda kullanılan güneş hücreleri yarıiletken p-n ekleminden oluşmaktadır. Şekil 1.5'te gösterildiği gibi, bir p-n eklemde, eklemi oluşturan tabakaların iş fonksiyonlarının farklı olması nedeniyle p-n eklemının termal dengeye ulaşması ile eklem ara yüzeyinde bant süreksizliği ve bunun sonucunda bir iç elektrik alan oluşur.

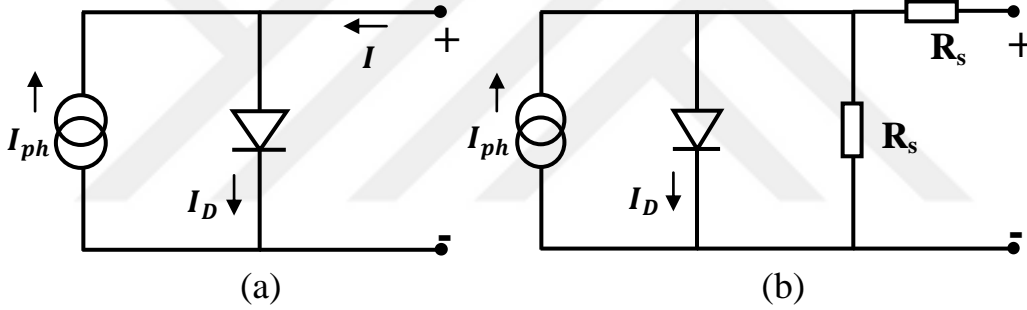


Şekil 1.5. (a) p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin enerji bant diyagramı ve (b) termal dengedeki bir p-n eklemde serbest taşıyıcı oluşumu

Bu iç elektrik alan fotonların soğurulması tarafından oluşturulan elektron-hol çiftlerinin birbirinden ayrılması için önemlidir.

Geleneksel güneş hücresi, tipik p-n eklemi, tek bir bant aralığına sahiptir. Güneş hücresi, güneş spektrumuna maruz bırakıldığında, enerjisi bant aralığından küçük olan fotonlar ( $h\nu < E_g$ ), hücrede enerji üretimine katkıda bulunmazlar. Enerjisi bant aralığına eşit ve büyük enerjili fotonlar ise valans bandından iletim bandına elektron uyararak elektron-hol çifti oluşturur ve enerji üretimine katkıda bulunurlar. Fazla enerji ise ısı olarak atılır. Oluşan elektron-hol çiftleri ise eklem bölgesinde meydana gelen iç elektrik alan yardımı ile birbirinden ayrılarak elektrotlar yardımıyla dış elektrik devresinde bir akım meydana getirirler.

İdeal bir güneş hücresi, Şekil 1.6a'da gösterildiği gibi doğrultucu bir diyota paralel bağlanmış bir akım kaynağı ile temsil edilebilir. Burada  $I_{ph}$ , hücreyi aydınlatan güneş ışınması sonucunda oluşan taşıyıcıların oluşturduğu foton akımı,  $I_d$  ise diyot akımıdır.



Şekil 1.6. a) İdeal bir p-n eklem güneş hücresinin eşdeğer devresi b) gerçek p-n eklem güneş hücresi eşdeğer devresi

Hücre yüzeyine çarpan fotonların oluşturduğu akımı elde etmek için, güneş spektrumunun ilgili kesiminin altında kalan toplam alanın integre edilmesi gerekmektedir.

$$I_{ph}(E_g) = Aq \int_{h\nu=E_g}^{\infty} \frac{d\phi_{ph}}{dh\nu} d(h\nu) \quad (1.2)$$

burada  $A$ , aydınlatılan yüzey alanı,  $q$  elektron yükü,  $\phi_{ph}$  foton akı yoğunluğu,  $h$  Planck sabiti,  $\nu$  ise frekanstır. Bu eşitlik bize düşük bant aralığına sahip malzemelerin daha fazla foton soğuracağı için daha yüksek foto-akım elde edilmesine olanak sağlayacağını göstermektedir.

İdeal bir diyot için uygulanan gerilime bağlı olarak elde edilen akım aşağıdaki

eşitlikle verilmektedir.

$$I_D = I_s(e^{qV/nk_B T} - 1) \quad (1.3)$$

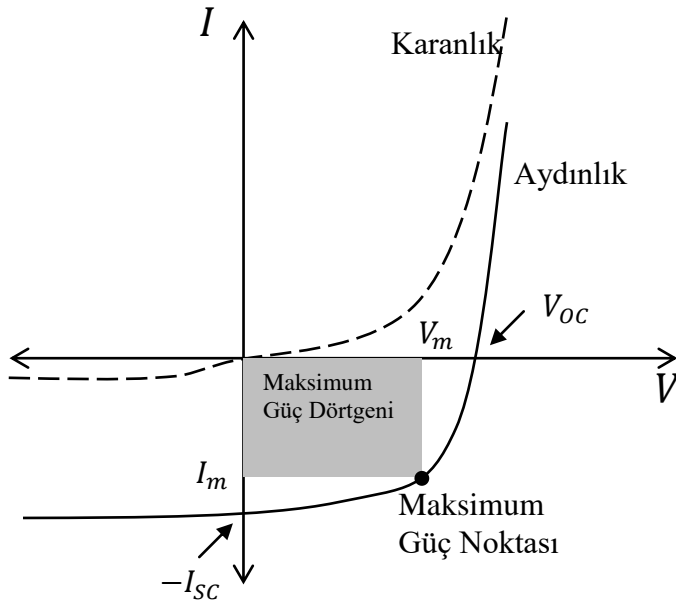
burada  $I_s$  doyum akımı,  $n$  diyotun idealite faktörü,  $k_B$  boltzman sabiti,  $T$  ise sıcaklıktır. Bu durumda Şekil 1.6a'da gösterilen bir ideal güneş hücresinden elde edilen akım

$$I = I_D - I_{ph} \quad (1.4)$$

ve dolayısıyla

$$I = I_s(e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1) - I_{ph} \quad (1.5)$$

şeklinde yazılabilir (Soga, 2006; Sze ve Ng, 2006). Şekil 1.7.'de bir güneş hücresinin karanlık ve üzerine ışık düşürüldüğü ortamda elde edilen I-V karakteristiklerine ait değişim grafikleri görülmektedir.



Şekil 1.7. Güneş hücresinin karanlık ve aydınlık ortamlar altında alınan I-V karakteristiği

Bir güneş hücresinin dönüştürme verimliliği, kısa devre akımı ( $I_{SC}$ ), açık devre gerilimi ( $V_{OC}$ ) ve doluluk faktörü (FF) gibi fotovoltaik parametrelere bağlı olarak ifade

edilmektedir. Şekil 1.6a'da gösterilen ideal bir p-n eklemi güneş hücresinin terminalleri kısa devre yapıldığında geçen akım kısa devre akımı olarak adlandırılır ve  $I_{SC}$  ile gösterilir. Bu durumda terminaller arasında potansiyel fark oluşmayacağı için (1.5) eşitliğinde  $V=0$  olur ve

$$I_{SC} = -I_{ph} \quad (1.6)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik (1.2) ve (1.6) göz önüne alındığında, kullanılan malzemenin bant aralığının düşük olmasının, foton akımını dolayısıyla kısa devre akımını artıracığı görülmektedir. Ayrıca soğurucu tabaka, üzerine düşen fotonların tamamını soğurması için mümkün olduğunca kalın olmalıdır. Bunun yanı sıra kısa devre akımı, hücrenin yüzey alanına, hücre üzerine düşen ışığın şiddetine, malzemenin yansıtırlığına, taşıyıcıların difüzyon uzunluğu ve rekombinasyon hızlarına büyük ölçüde bağlıdır (Soga, 2006; Karaman 2011).

Diğer bir fotovoltajik parametre olan açık devre gerilimi ise, güneş hücresinin terminallerinin izole edilmesi durumunda terminaller arasında oluşan gerilim değeridir. Terminaller izole edildiğinde, akım değeri sıfır ve potansiyel fark maksimum değere ulaşacaktır. Bu durumda (1.5) eşitliği düzenlenerek açık devre gerilimi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$V_{OC} = \left( \frac{k_B T}{q} \right) \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (1.7)$$

Yukarıdaki eşitlikten görüldüğü üzere doyum akımı azaldıkça, açık devre gerilimi logaritmik olarak artmaktadır. İdeal bir p-n eklemde doyum akımı

$$I_s = AqN_C N_V \left( \frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) e^{\left( \frac{-E_g}{k_B T} \right)} \quad (1.8)$$

bağıntısıyla verilir. Burada  $A$  ara yüzey alanını,  $q$  elektron yükünü,  $N_C$  iletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğunu,  $N_V$  valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğunu,  $D_n$  elektron difüzyon sabitini,  $D_p$  hol difüzyon sabitini,  $\tau_n$  ve  $\tau_p$  sırasıyla azınlık taşıyıcı elektron ve hol ömürlerini,  $N_A$  ve  $N_D$  ise sırasıyla alıcı (akseptör) ve verici (donör) konsantrasyonunu temsil etmektedir. Yukarıdaki bağıntıdan görüleceği üzere bant

aralığı arttıkça doyum akımı üstel olarak azalmaktadır. Bu nedenle yüksek açık devre gerilimi elde etmek için geniş bant aralığı gerekmektedir. Bunun yanı sıra doyum akımını düşürmek için azınlık taşıyıcıların ömürleri uzun ve taşıyıcı konsantrasyonlarının yüksek olması gerekmektedir. Bu gereklilikler ise yüksek kristal düzeyine sahip malzemeler seçilerek gerçekleştirilebilir (Soga, 2006; Sze ve Ng, 2006).

Diğer yandan bakıldığında açık devre gerilimi  $E_g/q$  değerinden daha büyük olamaz. Gerçek uygulamalarda ise açık devre gerilimi, rekombinasyon kayıpları nedeniyle bu değerden biraz daha küçük olup, birleşme kayıpları minimize edildiğinde limit değeri olan  $E_g/q$  değerine oldukça yaklaşmaktadır (Shah ve ark., 1999).

Doluluk faktörü ise güneş hücresinden alınan I-V eğrisinin kareselliği veya keskinliği olarak tanımlanabilir ve güneş hücresinden elde edilebilecek maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımının çarpımına oranı olup

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{OC} I_{SC}} \quad (1.9)$$

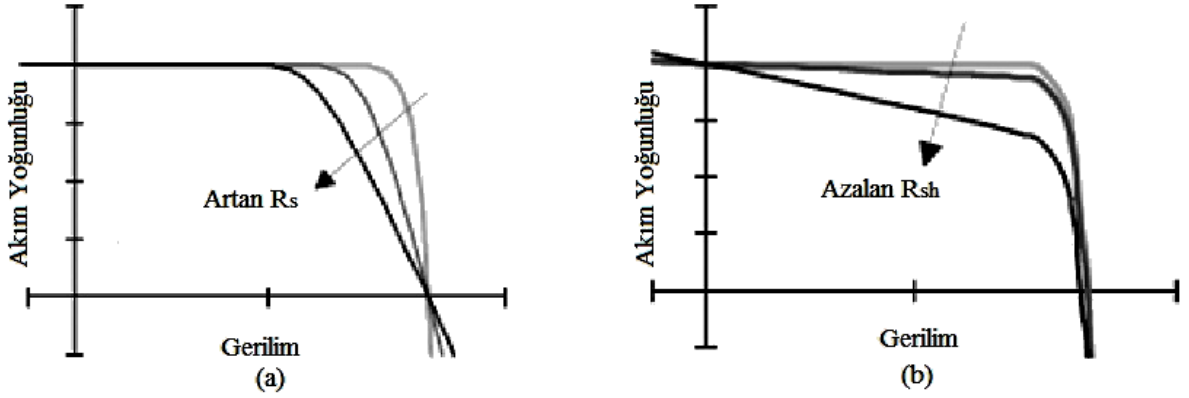
bağıntısıyla verilmektedir (Sze ve Ng, 2006).

Bir güneş hücresinin ürettiği güç, maksimum güç noktasında en yüksek değerine ulaşmaktadır. Güneş hücresinin ürettiği gücün, hücreyi aydınlatan ışığın gücüne ( $P_{in}$ ) oranı, hücrenin dönüştürme verimliliğini vermektedir. Buna göre dönüştürme verimliliği

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{FF V_{OC} I_{SC}}{P_{in}} \quad (1.10)$$

bağıntısı ile verilmektedir (Sze ve Ng, 2006).

Gerçek uygulamalarda, güneş hücresinin dönüştürme verimliliği, ideal bir güneş hücresinden daha düşük olmaktadır. İdeal güneş hücresi ile gerçek güneş hücresinin dönüştürme verimliliğinde görülen bu fark, gerçek güneş hücrelerinde var olan kontak dirençleri ve hücre kenarları civarında meydana gelen sızıntı akımlarından kaynaklanmaktadır. Elektriksel olarak bu etkiler, Şekil 1.6b'de gösterildiği gibi, paralel ve seri bağlı parazit dirençler ile ilişkilidir. Bu seri ve paralel dirençler doluluk faktörünün düşmesine neden olduğu için, Şekil 1.8'den de görüleceği üzere seri direncin mümkün olduğunca düşük, paralel direncin ise mümkün olduğunca yüksek olması hücre verimliliği için önemlidir.



Şekil 1.8. a) Artan  $R_s$  direncine b) azalan  $R_{sh}$  direncine bağlı olarak I-V eğrisinin değişimi

Pratikte  $R_s=0$  ve  $R_{sh}=\infty$  olmasına rağmen, hücreyi oluşturan malzemelerin, özellikle de ön yüzeydeki metal kontakların sahip olduğu dirence, eklem genişliğine, p-tipi ve n-tipi bölgelerin safsızlık konsantrasyonlarına bağlı olarak seri direnç ortaya çıkmaktadır.

Ayrıca, hücre kenarlarındaki sızıntı akımlarından kaynaklanan ve p-n eklemının doğrultucu özelliğinin azalmasına neden olan paralel, ya da şönt direnç değerinde azalma meydana gelmektedir. Bu durumda, seri ve paralel dirençli, gerçek bir inorganik güneş hücresi için Shockley diiyot bağıntısı

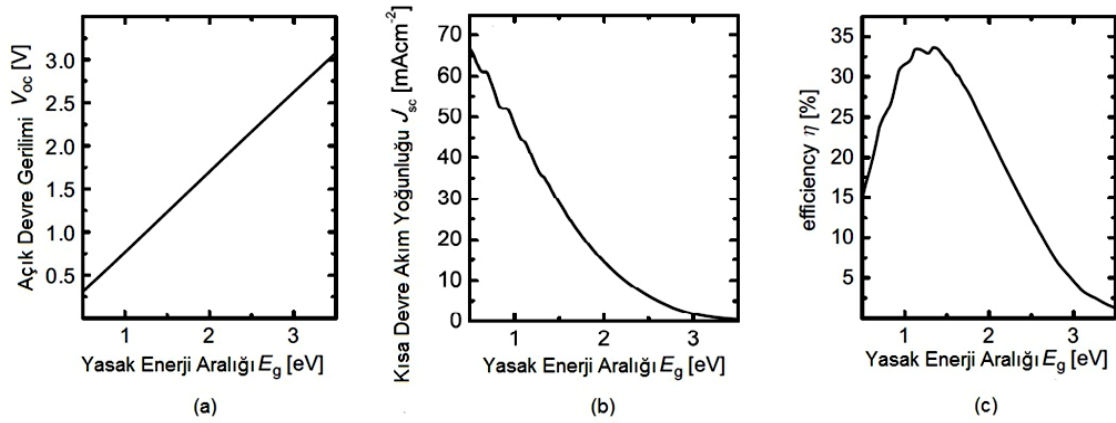
$$I = I_s \left( e^{\frac{q(V-IR_s)}{nk_B T}} - 1 \right) - \frac{V-IR_s}{R_{sh}} - I_{ph} \quad (1.11)$$

şeklinde yazılır (Sze ve Ng, 2006; Pagliaro ve ark., 2008; Karaman, 2011).

Aynı zamanda, 1963 yılında Schokley ve Queisser tarafından, güneş spektrumu altında bir güneş hücresi tarafından elde edilebilecek açık devre geriliminin, kısa devre akımının ve dönüştürme verimliliğinin yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Şekil 1.9'da Schokley-Queisser modeline göre, yasak enerji aralığına bağlı olarak açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve dönüştürme verimliliğinin değişimi verilmektedir.

Şekil 1.9 incelendiğinde, hücrenin açık devre geriliminin yasak enerji aralığına bağlı olarak arttığı (Şekil 1.9a) fakat kısa devre akımının ise yasak enerji aralığına bağlı olarak (Şekil 1.9b) azaldığı ifade edilmiştir. Ayrıca Şekil 1.9c'de verilen dönüştürme verimliliğinin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, en yüksek dönüştürme verimliliğinin %33 civarında olduğu ve 1.1 eV ile 1.4 eV aralığında yasak

enerji aralığına sahip yarıiletken malzemeler ile elde edilebileceği rapor edilmiştir (Rau ve ark. 2011;Adachi, 2015).



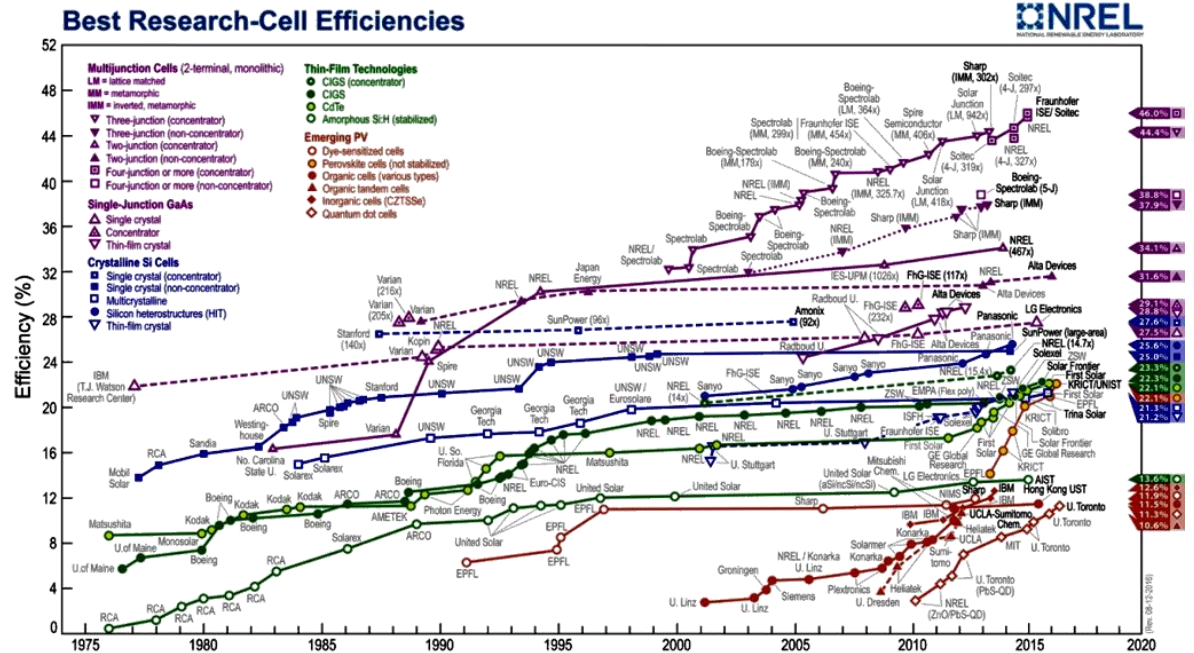
Şekil 1.9. Schokley-Queisser modeline göre a) açık devre geriliminin b) kısa devre akımının c) hücre verimliliğinin yasak enerji aralığına göre değişimi

#### 1.4. Yarıiletken İnce Film Güneş Hücreleri

Ticari anlamda bakıldığında küresel fotovoltaik güneş hücresi pazarının önemli bir kısmında kristal silisyum (c-Si) güneş hücreleri yer almaktadır. c-Si güneş hücreleri, sahip oldukları  $\sim 1,1\text{eV}$  civarındaki yasak enerji aralığı nedeniyle güneş spektrumuna uyumlu olmasının yanı sıra, bol bulunması, temiz ve toksik içermemesi ve dış çevreyle yalıtımı olmadan bile oldukça kararlı olması gibi avantajlara sahiptir. Fakat kırılgen olması gibi mekanik kısıtlamalar ve nispeten düşük soğurma katsayısına sahip olması gibi optik kısıtlamalar, c-Si güneş hücrelerinin nispeten kalın ( $\sim 100\ \mu\text{m}$ ) olmasını gerektirmektedir. Bu durumda serbest yük taşıyıcılarının daha fazla yol alması gerekmektedir. Bu hareket boyunca taşıyıcıların kristal kusurları gibi safsızlıklar tarafından yakalanarak birleşmeye uğramaması için yüksek kaliteli c-Si malzemelerin üretilmesi gerekmektedir. Bu da yüksek maliyetli üretim sistemlerinin gerekliliği anlamına gelmektedir. Yüksek kalınlık ve fazla ham malzeme gereksinimi, üretim maliyetlerinin düşürülmesinin önündeki en büyük engel olarak görülmektedir. Ayrıca fotovoltaik güneş hücreleri çalışma sırasında  $\text{CO}_2$  üretmeseler bile, üretimleri sırasında önemli miktarda enerji tüketerek,  $\text{CO}_2$  ve diğer kirleticilerin oluşmasına neden olurlar. Bu nedenle ekolojik dengenin korunması ve üretim maliyetlerinin geri dönüşü, gelecek teknolojilerinin seçilmesinde oldukça önemlidir (Shah ve ark., 1999; Luque ve Hegedus, 2011).

c-Si fotovoltaik güneş hücresi teknolojisi halen ticari anlamda fazla tercih edilmesine rağmen, daha büyük ölçeklerde gelişmiş üretilebilirlik ve düşük maliyet çözümleri için arayışlar, fotovoltaik teknoloji için yeni yarıiletken malzemelerin araştırılmasına yol açmaktadır. Yüksek soğurma katsayısına sahip olan yarıiletken ince filmler, güneş ışığını güçlü bir şekilde soğurabildiği için, güneş hücrelerinin oldukça ince (1–3µm) yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Bu da kullanılan sarf malzemeden büyük oranda tasarruf edilmesi anlamını taşımaktadır. Bunun yanı sıra yarıiletken ince filmlerin cam, metal folyo, plastik gibi daha ucuz geniş alanlar üzerine büyütülebilmesi, ince film güneş hücrelerine maliyet açısından büyük avantaj sağlamaktadır.

Ayrıca güneş hücresinde oluşan serbest taşıyıcıların metal kontaklara ulaşması için daha kısa mesafe kat etmeleri anlamına gelmektedir ki bu malzemenin yüksek saflık ve kristalleşme gereksinimini azaltmaktadır. Ayrıca ince film güneş hücreleri, hücreler olarak üretilen ve daha sonra modül olarak montajı yapılan c-Si güneş hücrelerin aksine, doğrudan modül olarak üretilebilmesi avantajı nedeniyle ticari anlamda gerçek bir üstünlük sağlamaktadır. Şekil 1.10.'da Amerikanın Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından yayınlanan, çeşitli türdeki güneş hücrelerine ait verimlilik değerlerinin yıllara göre değişimi verilmektedir.



Şekil 1.10. NREL tarafından yayınlanan verimlilik çizelgesi



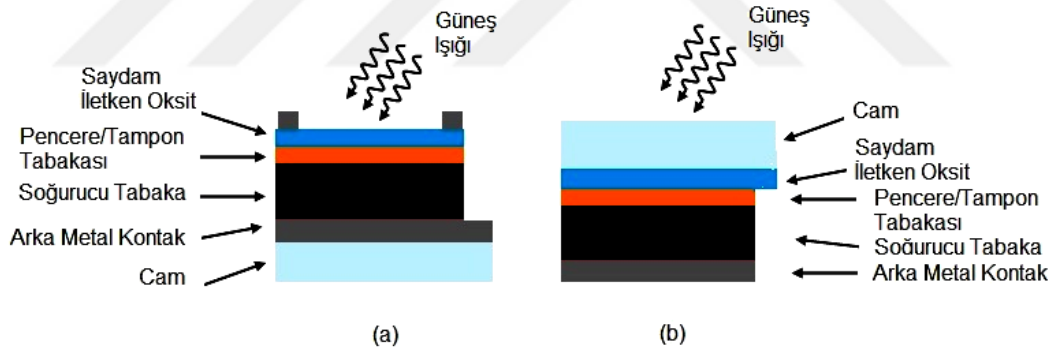
Şekil 1.10'dan görüleceği üzere inorganik ve organik ince film güneş hücreleri %20'nin üzerinde verimliliğe sahiptir ve amorf silisyum (a-Si), Cu(InGa)Se<sub>2</sub>/CdS, CdTe/CdS ince film güneş hücresi modülleri ticari olarak erişilebilir durumdadır (Luque ve Hegedus, 2011).

Tüm bu gelişmelerin yanı sıra yüksek dönüştürme verimliliğine sahip, dış ortam uygulamalarında yüksek kararlılık gösteren, bolca bulunan ve çevreye daha az zararlı olan malzemelerin kullanıldığı ince film güneş hücreleri üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir.

## 1.5. Yarıiletken İnce Film Güneş Hücrelerini Oluşturan Tabakalar

### 1.5.1. Alttaş

Yarıiletken ince film güneş hücreleri, mekanik destek olarak alttaşların, alttaban (substrate) veya üst katman (superstrate) olarak kullanılması ile iki farklı dizilimde üretilebilirler. Bu dizilimlere ait şematik diyagramlar Şekil 1.11a ve Şekil 1.11b'de sırasıyla verilmektedir.



Şekil 1.11. Yarıiletken ince film güneş hücresini oluşturan katmanların a) alttaban dizilimi b) üst katman dizilimi

Alttaban diziliminde, mekanik destek için kullanılan alttaş en altta yer alır ve ışık en üst katmandan hücreye girer ve sırasıyla saydam iletken oksit ve pencere/tampon katmanlarını geçerek soğurucu katmana ulaşır. Bu dizilimde kullanılacak alttaşın geçirgen olmasına gerek yoktur ve güneş hücresinin üretilmesi sırasında izlenecek süreçlere uygun olarak, cam, esnek plastik ya da metal folyo olarak seçilebilir.

Üst katman diziliminde ise, güneş ışığı mekanik destek olarak kullanılan alttaştan geçerek sırasıyla saydam iletken oksit ve pencere/tampon tabakasına ve oradan soğurucu

katmana ulaşır. Bu dizilimde, güneş ışığının alttaştan geçerek hücreyi oluşturan katmanlara ulaşabilmesi için, alttaşın geçirgen özelliğe sahip olması gerekmektedir. Genellikle saydam iletken oksit kaplanmış cam alttaşlar bu dizilim için seçilmektedir. Cam alttaşlar, çevresel etkilere karşı iyi bir koruyucu olması, güneş ışığına maruz bırakıldığında ve aşırı iklim koşullarına uygun olarak tasarlandığında uzun süre kararlılık göstermesi gibi avantajlara sahiptir (McEvoy ve ark. 2012).

### **1.5.2. Saydam İletken Oksit (SİO)**

Saydam iletken oksit katmanı, ince film güneş hücrelerinde ön kontak malzemesi olarak işlev görmektedir. Ayrıca birçok çalışmada ışığın ilk olarak geçtiği tabaka olması nedeniyle pencere katmanı olarak da isimlendirilmektedir (bu durumda SİO'den sonra yer alan n-tipi tabaka tampon tabakası olarak isimlendirilmektedir). Burada ışığın soğurulmadan güneş hücresi içerisinde aktif bölgeye iletilebilmesi için bu tabakanın oldukça geçirgen ve yasak enerji aralığının yeterince geniş olması, ayrıca fotonların hücre içerisinde soğurulması sonucu oluşan taşıyıcıların dış devreye kayıp olmaksızın iletilmesi için ise elektriksel direncinin oldukça düşük ( $<10\Omega$ ) olması gerekmektedir. Ayrıca alttaştan kaynaklanan ve arzu edilmeyen safsızlıkların hücre içerisine difüzyonunu engellemek için yeterli kalınlığa sahip olmalıdır. En çok bilinen saydam iletken oksitler In katkılı  $\text{SnO}_2$  (ITO), F katkılı  $\text{SnO}_2$  (FTO) ya da Sb katkılı  $\text{SnO}_2$ , Al katkılı ZnO (AZO) ya da B katkılı ZnO ince filmlerdir (Poortmans ve Arkhipov, 2006).

### **1.5.3. Pencere/Tampon Katmanı**

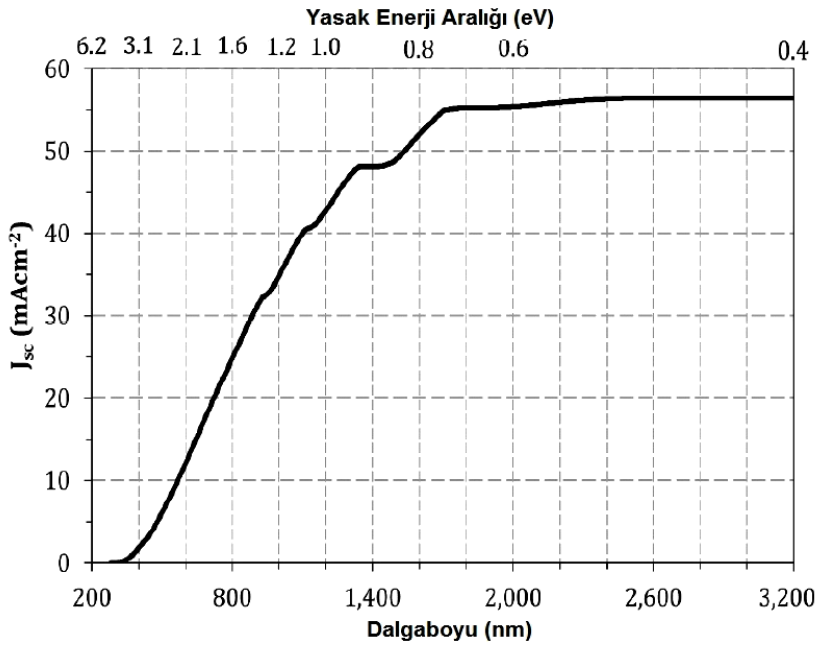
Soğurucu katman ile eklem oluşturarak, aktif bölge içerisinde oluşan elektron-hol çiftlerini ayıran eklem potansiyelini oluşturmak için, saydam iletken oksit katmanı ile soğurucu katman arasına yerleştirilen bu katman birçok çalışmada pencere katmanı veya tampon katmanı olarak isimlendirilmektedir. Bu tez çalışmasında terim karmaşasını önlemek için pencere katmanı olarak isimlendirilecektir.

İnce film güneş hücrelerinde kullanılan pencere katmanının, yüksek enerjili fotonları ileterek, yüksek akım elde edilebilmesi için oldukça ince olması gerekmektedir. Yüksek sıcaklık süreçlerinde soğurucu katman ile SİO katmanı arasında kaçak akım mekanizmalarının oluşma olasılığı yüksek olduğu için, pencere malzemesinin çok ince üretilmesini kısıtlamaktadır. Fakat SİO katman ile pencere katmanı arasına yüksek öz dirençli saydam oksit katmanı yerleştirilerek eklem homojenliği artırılabilir ve böylelikle bu kısıtlama aşılabilmektedir.

Ayrıca, güneş hücresine gelen ışığın bu katman tarafından soğurularak fazla kayıplara uğramadan soğurucu katmana ulaşabilmesi için, yasak enerji aralığı yeterince geniş olmalıdır. Aynı zamanda eklem ara yüzeyindeki kusurlardan kaynaklanan rekombinasyonları minimize etmek için, soğurucu katman ile olan örgü uyumsuzluğu oldukça küçük ve elektron ilgileri ise birbirine oldukça yakın olacak şekilde seçilmelidir. Birçok çalışmada, CdTe, Cu(InGa)Se<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> gibi iyi bilinen p-tipi soğurucu katmanları için en yaygın olarak kullanılan pencere katmanı n-tipi CdS'dür (Luque ve Hegedus, 2011; Ito, 2015).

#### 1.5.4. Soğurucu Katman

Güneş hücrelerinde kullanılan soğurucu katmanın, güneş spektrumunun mümkün olduğunca büyük bir bölümünü soğurması ve bunun neticesinde güneş hücresinden yüksek akım elde edilmesi istenmektedir. Bu nedenle, tercih edilen soğurucu katmanın yasak enerji aralığı bu amaca uygun olmalıdır. Güneş hücresi üzerine düşen ışığın, her bir fotonunun herhangi bir kayıp yaşamadan bir e-h çifti oluşturduğu durumda elde edilecek kısa devre akımının yasak enerji aralığına (eV) ve dalgaboyuna bağlı olarak değişimi Şekil 1.12'de verilmektedir.



Şekil 1.12. Kısa devre akım yoğunluğunun yasak enerji aralığına ve dalgaboyuna bağlı olarak değişimi (Dharmadasa ve ark., 2015)

Şekil 1.12’de görüleceği üzere, seçilen malzemenin yasak enerji aralığının mümkün olduğunca dar seçilmesi daha yüksek kısa devre akımı yoğunluğu elde edilmesine olanak sağlayacaktır. Fakat daha önce anlatıldığı üzere yasak enerji aralığının çok dar seçilmesi açık devre geriliminin önemli ölçüde düşmesine sebep olacak ve bunun sonucunda eşitlik (1.10)’da verildiği gibi dönüştürme verimliliğinin düşük çıkmasına yol açacaktır. Bu nedenle yüksek kısa devre akımı ve açık devre gerilimi elde edebilmek için yasak enerji aralığının optimum değerinin belirlenmesi önemli bir adımdır. Yasak enerji aralığının optimizasyonu, atmosferik etkiler göz önünde bulundurularak daha önce de değinilen Schokley-Queisser limiti altında incelenmiştir.

Soğurucu katmanın yasak enerji aralığına uygun olarak, güneş spektrumunun ilgili bölümünün tamamının malzeme tarafından soğurulması istenmektedir. Bu nedenle malzemenin soğurma katsayısının oldukça yüksek olması gerekir. Yine bununla ilişkili olarak soğurma katsayısının bu değeri, soğurucu katmanın kalınlığının belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. c-Si güneş hücrelerinde Si, düşük soğurma katsayısına sahip olması nedeniyle üzerine düşen ışığın tamamını soğurabilmesi için yaklaşık 1 cm, %95’ini soğurabilmesi için ise yaklaşık 300 µm kalınlığa sahip olması gerekir. Daha fazla soğurma, hücrenin arka yüzeyinin tamamının metal kaplanması vasıtasıyla, arka yüzeyden ışığın yansıtılması sağlanarak gerçekleştirilebilir. Arka yüzeye ulaşan ışığın tamamının geri yansıtıldığı ideal durumda, ışık malzeme kalınlığının iki katı yol aldığı için seçilen malzeme kalınlığı yarıya düşecektir. Bu gibi durumda 150 µm kalınlıklı soğurucu tabaka ile ışığın %95’i soğurulabilir.

Yüksek optik soğurma katsayısına sahip direkt bant geçişli yarıiletken malzemeler c-Si malzemesine kıyasla daha düşük kalınlıkta güneş ışığının büyük bir kısmını soğurabilmektedir. Örneğin 30–60 µm kalınlığa sahip amorf silisyum (a-Si) malzemesi, güneş spektrumunun yasak enerji aralığının üstünde kalan bölgesinin hemen hemen hepsini soğurabilmektedir. Yaklaşık ~2–6 µm kalınlıkta ise ilgili enerji aralığında kalan ışığın %95’ini soğurabilmektedir. İyi bilinen soğurucu malzemelerden biri olan CdTe ise, 20–30 µm kalınlıkta ışığın hemen hemen tamamını, ~1 µm kalınlıkta ise %95’ini soğurabilmektedir. CuInSe<sub>2</sub> ve CuGaSe<sub>2</sub> malzemeleri için ise gerekli kalınlık değerleri daha düşüktür. 3–4 µm aralığında kalınlıkta ilgili enerji aralığındaki ışığın neredeyse tamamı, ~0.4–0.5 µm kalınlıkta ise %95’ soğurulabilmektedir. Güneş ışınımının büyük bir kısmını soğurabilmesi için soğurucu malzemenin soğurma katsayısı ( $\alpha$ ) ile kalınlığı ( $d_{soğurucu}$ ) arasındaki ilişki

$$d_{soğurucu} \sim 1/\alpha \quad (1.12)$$

şeklinde olmalıdır (Fahrenbruch ve Bube, 1983; Kosyachenko, 2011; Dharmadasa ve ark., 2015).

Daha önce bahsedildiği üzere düşük malzeme kalınlığı, güneş hücresinde oluşan serbest taşıyıcıların metal kontaklara ulaşması için daha kısa yol almaları anlamına gelmektedir. Bu da, serbest taşıyıcıların difüzyon uzunluğunu ve ortalama ömürlerini artırmak için yüksek saflık ve kristalleşmeye sahip soğurucu malzeme elde edilmesi gereksinimini ortadan kaldırarak daha düşük maliyetli üretim sistemlerinin tercih edilmesine imkân sağlamaktadır.

Yukarıda sözü edilen yarıiletken malzemelere alternatif olarak çevresel şartlara karşı daha kararlı, çevre açısından tehdit oluşturmayan ve maliyet açısından avantaj sağlaması için bol bulunabilir yeni malzemelerin araştırılması ince film güneş hücresi teknolojisinin gelişiminde önemli rol oynamaktadır.

#### **1.5.5. Arka Metal Kontak**

Güneş ışığına maruz bırakılan bir güneş hücresinden elde edilen akım ve gerilim, ön ve arka kontaklar aracılığı ile iletilir. Daha önce değinildiği gibi SİO'ler ön kontak olarak bilimsel araştırmalarda ve ticari kullanımlarda büyük oranda kabul görmektedirler.

Hücreyi tamamlayan arka metal kontak olarak ise, herhangi bir gerilim kayıpları yaşanmaması için soğurucu tabaka ile omik iletim yapan ve düşük dirence sahip bir malzeme olması gerekmektedir. Sahip oldukları düşük dirençleri nedeniyle, metaller arka kontak olarak tercih edilmektedir. Seçilecek metalin, organik veya inorganik olsun, p-tipi soğurucu katman ile omik kontak oluşturabilmesi için metalin iş fonksiyonunun soğurucu katmanın iş fonksiyonundan büyük olması ( $\phi_m > \phi_s$ ) gerekmektedir. Aksi durumda p-tipi soğurucu bölge içerisinde hollerin hareketini engelleyen bir elektrostatik bariyer meydana gelir. N-tipi soğurucu katman ile metal kontakın arasında omik iletim meydana gelebilmesi için ise metalin iş fonksiyonunun soğurucu malzemenin iş fonksiyonundan küçük olması ( $\phi_m < \phi_s$ ) gerekmektedir. Buna ek olarak p-tipi soğurucu katman ile soğurucu malzemenin daha düşük iş fonksiyonuna sahip metal arasında omik iletim oluşturmanın bir farklı yolu daha mevcuttur. Eğer p-tipi soğurucu katman aşırı katkılanırsa, metal yarıiletken arasında oluşacak elektrostatik bariyer hollerin tünellemesine olanak sağlayacak kadar oldukça ince olacak ve omik iletim sağlanmış olacaktır. Bu durum, düşük maliyet ve kimyasal

uyumluluk açısından arka metal kontak seçiminde oldukça avantaj sağlayacaktır (Fonash, 2012).

### **1.6. İnce Film Çöktürme Teknikleri**

İnce film teknolojisi, katıhal elektronisindeki sıra dışı gelişmenin temelini oluşturmaktadır. Metal filmlerin optik özelliklerinin sağladığı faydalar ve iki boyutlu katıların davranışlarına olan merak, ince film bilimi ve teknolojisindeki çalışmalara olan ilginin artmasına neden olmuştur. Özellikle manyetik, fotonik ve optoelektronik cihazların gelişmesinde ince film malzemeler önemli rol oynamaktadır.

Malzemelerin özellikleri, ince film formunda incelendiklerinde önemli derecede farklılaşmaktadır. Özellikle, kendine özgü elektriksel, manyetik, optik özelliklerinin yanı sıra aşınma dayanımından dolayı fonksiyonel malzemeler ince film formunda uygulanmaktadır. Bu nedenle hem kristal hem de amorf ince filmler ileri teknoloji çağında önemli bir yer tutmaktadırlar.

İnce film çöktürme süreci üç adımda gerçekleşir. Bunlardan ilki, atomik, moleküler ya da iyonik türlerin oluşturulması, ikincisi bir ortam içerisinde bu türlerin taşınımı ve sonuncusu alttaş üzerinde bu türlerin yoğunlaşmasıdır. Birkaç nanometreden birkaç mikrometre aralığında kalınlığa sahip olan ince filmlerin çöktürülmesi için çok sayıda farklı teknikler bulunmaktadır. Bu teknikler, en temelde fiziksel ve kimyasal ince film çöktürme teknikleri olarak iki başlık altında toplanabilir (Chopra ve Das, 1983; Prednis, 2003).

#### **1.6.1. Fiziksel İnce Film Çöktürme Teknikleri**

Fiziksel çöktürme teknikleri, alttaş üzerine çöktürülecek olan malzemeye ait buhar türlerinin bir kaynaktan, termal buharlaştırma, sıçratma, lazer aşındırma, moleküler demet epitaksi gibi fiziksel süreçler ile elde edilmesi esasına dayanır.

##### **1.6.1.1. Termal Buharlaştırma Tekniği**

Termal buharlaştırma tekniği, çöktürülmek istenen malzemenin buhar fazında elde edilmesi ve sonrasında çöktürülmek istenen alttaş üzerinde yoğunlaştırılması süreçlerini içerir. Bir malzemenin buharlaşması, arzu edilen buhar basıncını oluşturmak için yeterince yüksek sıcaklıkta ısıtılmasını gerektirmektedir. Vakum altında temiz bir yüzeyin birim alanından atomların serbest buharlaşma oranı Langmuir-Drushman kinetik teori denklemi ile;

$$N_e = 3,513 \times 10^{22} \frac{P_e}{(MT)^{1/2}} \quad [\text{molekül cm}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (1.13)$$

şeklinde verilir. Burada  $P_e$ ,  $T$  sıcaklığında kararlı buhar şartları altında buharlaşan malzemenin denge buhar basıncı (Torr cinsinden),  $M$  buhar türünün moleküler ağırlığıdır. Buhar atomları, ortam içerisinde her iki yönde de hareket ederek, ince film oluşturmak için alttaş yüzeyinde yoğunlaşırlar. Buhar atomları, vakum ortamı içerisinde yer alan artık gaz atomları ile çarpışmalar tarafından saçılmaya uğrar. Bu saçılma olasılığı,  $e^{-d/\lambda}$  şeklindedir. Burada  $d$ , alttaş ile kaynak arasındaki mesafe,  $\lambda$  ise gaz atomları için ortalama serbest yoldur. Ayrıca bu artık gaz atomları, benzer şekilde alttaş yüzeyine çarparak (1.13) bağıntısına uygun olarak çöktürülen film üzerinde olumsuz etkilere sebep olabilmektedir. Bu durumda, eşitlik (1.13)'teki  $P_e$ , ve  $M$  terimleri  $T$  sıcaklığındaki gaz atomlarına aittir. Bu nedenle çöktürülmek istenen malzemeye bağlı olarak vakum basıncının doğru seçilmesi ve ortamın vakumunun iyi olması kaliteli ve yüksek saflıkta ince filmlerin üretimi için önem taşımaktadır. Termal buharlaştırma tekniği için sıcak duvar buharlaştırma, reaktif buharlaştırma, aktive edilmiş reaktif buharlaştırma gibi bir takım modifikasyonlar mevcuttur.

Bu modifikasyonlardan sıcak duvar buharlaştırma (HWVE), buhar atomlarının alttaş yüzeyine akışını artırmak için ve çöktürme işlemini termal denge durumuna yaklaştırmak için, vakum odası içerisine, buhar akış bölgesini saran sıcak duvarların (450-600 °C) eklenmesi ile gerçekleştirilir.

Reaktif buharlaştırma tekniğinde, çöktürülmek istenilen malzeme bileşimini oluşturan elementlerden birinin vakum altındaki gaz ortamı içerisine eklenmesiyle yapılan termal buhar çöktürme tekniğidir. Örneğin, ZnO oluşturmak için Zn kısmı bir O<sub>2</sub> basıncı altında buharlaştırılabilir.

Aktive edilmiş reaktif buharlaştırma tekniğinde ise, çarpışma yapan atomlara daha fazla enerji aktarmak ve kimyasal reaktifliği artırmak amacıyla vakum odası içerisine RF plazma ya da elektron demeti oluşturmak için gerekli aparatların eklenmesiyle modifikasyon gerçekleştirilir (Chopra ve Das, 1983; Fahrenbruch ve Bube, 2012).

### 1.6.1.2. Moleküler Demet Epitaksi (MBE)

Moleküler demet epitaksi sistemi, her birinin ayrı ayrı kontrol edildiği çok kaynaklı bir vakum buharlaştırma sistemidir. Bu teknik ile ultra yüksek vakum altında

( $10^{-11}$ - $10^{-9}$  Torr), efüzyon kaynağından yönlendirilmiş bir ya da daha fazla atom ya da molekül demetlerinin yoğunlaşmasıyla, tek kristal alttaş üzerine epitaksiyel büyütme işlemi gerçekleştirilir. Çok yavaş çöktürme hızı, MBE tekniğinin yaklaşık 10 Å'dan birkaç mikrometre aralığında kalınlığa sahip, dizilimi önceden belirlenmiş değişken katmanlı yapıların oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. MBE tekniği,  $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$  türü güneş hücrelerinin üretilmesinde tercih edilmektedir. Fakat MBE, fotovoltaik araştırmaları için önemli bir cihaz olmasına rağmen, seri üretim güneş hücreleri için çok yavaş ve çok maliyetli bir tekniktir (Chopra ve Das, 1983; Fahrenbruch ve Bube, 2012).

### 1.6.1.3. Sıçratma Tekniği

Sıçratma tekniği, hedef (ya da katot) malzemesi yüzeyinin, yüksek enerjili ve reaktif olmayan iyonlar ile bombardıman edilmesi sonucunda buhar türlerinin elde edilmesine dayanmaktadır. Hedef malzeme yüzeyinde sıçratmaya uğratılan atomlar, bir alttaş yüzeyinde yoğunlaşarak ince film oluşturur. Sıçratma sonucu oluşan türlerin büyük bir kısmı atomiktir ve elektriksel olarak nötrdür. Küçük bir kısmı (<%1) hem pozitif hem de negatif olarak yüklenebilir. Sıçratma verimi ise hedef metale çarpan iyon başına oluşturulan buhar türünün sayısı olarak tanımlanır ve hedef metal yüzeyini bombardıman eden iyonların kütlesi ve enerjisi ile birlikte artar. Sıçratma verimi ayrıca hedef metal yüzeyine çarpan iyonların açısına bağlıdır ve  $(\cos\theta)^{-1}$  ile birlikte artar. Burada  $\theta$ , iyonun hedef metal yüzeyinin normali ile yaptığı açıdır. Sıçratma tekniğinin en bilinen yöntemleri, ışımaya deşarjlı sıçratma (Glow Discharged Sputtering), magnetron sıçratma ve radyo frekanslı (RF) sıçratma yöntemleridir.

Işımaya deşarjlı sıçratma tekniği, hedef metali bombardıman etmek için gerekli iyonları oluşturmak için en basit dizilime sahiptir. Bu teknikte, aralarında yaklaşık 5 cm uzaklık bulunan hedef metalin bulunduğu katot ile alttaşın yerleştirildiği anot arasına 1-3 kV dc gerilim uygulanarak,  $10^{-2}$  torr kısmi basınçta gerekli gazın (genellikle Ar) ışımaya deşarjı ile iyonlar oluşturulur.

Magnetron sıçratma tekniğinde, birbirine dik elektrik ve manyetik alan mevcuttur. Birincil elektronun hareketini katot civarında sınırlayarak hedef metali bombardıman edecek iyonların oluşma verimini artırmak ve filmin elektronlar tarafından bombardıman edilmesini engellemek amacıyla, hedef metalin yer aldığı katoda paralel bir manyetik alan uygulanır. Bu teknikte katot yüzeyine paralel bir manyetik alan oluşturmak için, kalıcı mıknatıslar çeşitli geometrilerde katot arkasına yerleştirilirler. Böylece deşarj plazması katot yüzeyine yakın bir bölgede sınırlandırılır.



Eğer hedef malzeme (katot) yalıtkan bir malzeme ise, pozitif yüzey yüklerinin ( $Ar^+$ ) oluşması nedeniyle, dc sıçratma sürecinin meydana gelmesi mümkün değildir. Bu yüzden, yalıtkan hedef malzemenin yüzeyini periyodik olarak pozitif iyonlardan daha yüksek bir mobiliteye sahip plazma elektronları ile nötralize etmek için, yüksek frekanslı değişken potansiyel kullanılır. Bu teknik radyo frekans (RF) sıçratma tekniği olarak bilinir ve ışımalı deşarj veya magnetron sıçratma tekniği ile entegre olarak kullanılabilir. Bu teknik yarıiletken ve yalıtkan ince filmlerin çöktürülmesi için sıklıkla kullanılan bir tekniktir (Chopra ve Das, 1983).

### **1.6.2. Kimyasal İnce Film Çöktürme Teknikleri**

Kimyasal ince film çöktürme teknikleri kendi arasında gaz fazı ve sıvı (çözelti) fazı kimyasal çöktürme teknikleri olarak iki ayrılabilir. En bilinen gaz fazı kimyasal ince film çöktürme teknikleri, kimyasal buhar çöktürme (CVD) ve atomik katman biriktirme (ALD) yöntemidir. Spray pyrolysis (SP), döndürmeli (spin) kaplama, kimyasal banyo çöktürme (CBD) ise en iyi bilinen sıvı faz kimyasal çöktürme teknikleridir (Chopra ve Das, 1983; Prednis, 2003).

#### **1.6.2.1. Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD)**

Kimyasal buhar çöktürme tekniğinde, alttaş, bir kısmı ya da tamamı çöktürülmek istenen malzemenin bileşenlerini içeren, bir ya da birden fazla buharlaştırılmış bileşikler veya reaktif gazlara maruz bırakılır. Kimyasal reaksiyon, alttaş yüzeyinde veya yakınında, ısı, RF alanı, ışık ya da X-ışını, elektrik arkı, ışıma deşarjı, elektron bombardıman uygulanmasıyla aktive edilir. Kimyasal reaksiyon ve aktivasyon mekanizması, çöktürülen filmin morfolojisini önemli ölçüde etkilemektedir (Chopra ve Das, 1983).

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme tekniği, bilimsel araştırmalarda sıklıkla karşılaşılan bir tekniktir. Bu teknikte, daha düşük sıcaklık ve istenilen hızda ince film çöktürme işleminin gerçekleşmesi için sisteme giren gazların aktifleştirilme işlemi, oluşturulan plazma ortamı ile elektronların sahip olduğu enerji ile gerçekleştirilir. Sisteme yüksek gerilim uygulandığı zaman, oluşan plazma buhar türlerinin iyonize olmasına neden olur. Böylece alttaş üzerinde ve çevresinde meydana gelen heterojen kimyasal reaksiyonlar sonucunda ince film çöktürme işlemi gerçekleşir (Erbaş, 2009).

### **1.6.2.2. Atomik Katman Biriktirme (ALD)**

Atomik katman biriktirme tekniği, ardışık kendi kendine sonlanan gaz-katı reaksiyonları ile ilerleyen, kimyasal buhar çöktürme tekniğinin özel bir türüdür. Atomik katman biriktirme döngüsel olarak gerçekleşir ve bir döngü aşağıdaki dört adımı içerir;

- Birinci öncülün gönderilmesi süreci; öncül reaktif bölgeler üzerine tutunur ve reaksiyon ürünleri oluşur.
- Temizleme ve/veya boşaltma süreci; çöktürme alanından reaksiyona girmemiş öncül moleküller ve gazlar uzaklaştırılır.
- İkinci öncülün gönderilmesi (bazen reaktan olarak isimlendirilir).
- Temizleme ve/veya boşaltma süreci; çöktürme alanından reaksiyona girmemiş öncül moleküller ve gaz içeren yan ürünleri uzaklaştırılır.

Altaş yüzeyine gelen ilk öncül gaz, altaş yüzeyi ile reaksiyona girerek ilk katmanı oluşturur. Bütün reaktif yüzey bölgeleri işgal edildiğinde, daha fazla reaksiyon gerçekleşmez ve böylece kendi kendini sonlandıran bir ince film çöktürme mekanizması elde edilir (1. ve 3. adım). İkinci aşamada yüzeyin reaksiyona girmemiş öncül moleküllerinin ve gazlardan arındırılmasıyla yüzey tekrar aktif halde gelmektedir (2. ve 4. adım). Bu şekilde döngüsel olarak ince film çöktürme süreci devam eder. Çöktürme oranı ise, çevrim başına film kalınlığının artışı ile ifade edilir (Güngör, 2013; Akgün, 2014).

### **1.6.2.3. Spray Pyrolysis (SP)**

Spray pyrolysis tekniği ile çöktürölmek istenilen malzemeye uygun olarak seçilmiş kimyasal tuzların sulu çözeltilerinin hazırlanarak, önceden ısıtılmış altaşlar üzerine püskürtölmesi ile ince film çöktürme işlemleri gerçekleştirilir. Püskürtölmesiyle atomize edilen çözelti damlacıkları sıcak yüzey üzerine yakın bölgede endotermik ayrışmaya uğrar ve böylece altaş yüzeyinde kristalleşme başlayarak ince film çöktürme işlemleri gerçekleşir. Spray pyrolysis tekniği genel olarak, sıvı çözeltiliyi atomize etmek için kullanılan başlığın türüne göre, hava basınçlı, ultrasonik veya elektrostatik spray pyrolysis olarak isimlendirilmektedir (Chopra ve Das, 1983; Prednis, 2003).

### **1.6.2.4. Kimyasal Banyo Çöktürme (CBD)**

Kimyasal banyo çöktürme yöntemi, çeşitli kimyasal tuzları içeren sulu çözeltiler içerisine, önceden temizliği sağlanmış altaşların belirli süre boyunca daldırılmasıyla, altaş yüzeyinde ince film çöktürölmesi esasına dayanır. Çözeltiyeye uygun bir sıcaklık uygulanması ile çözelti içerisindeki iyonlara belirli bir enerji kazandırılmasıyla altaş

yüzeyine tutunması daha kolay olmaktadır. Hazırlanan çözeltinin pH değeri, çözeltinin sıcaklığı, çözelti derişimleri çöktürölmek istenilen filmlerin fiziksel özelliklerini belirleyen önemli parametrelerdir (Göde, 2007; Bozdoğan Ö, 2009; Sakaoğlu, 2014; Urfa, 2014) . Kimyasal banyo çöktürme tekniği, geniş yüzeylere kaplama olanağı sağlaması nedeniyle, hem bilimsel araştırmalar hem de seri üretim uygulamaları için dikkat çeken bir tekniktir.



## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Giriş

Çöktürülen filmlerin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve yorumlanması aşamasında literatürde yer alan benzer çalışmalardan yararlanılmıştır. Bu bölümde CdS ince filmlerine ve PbS ince filmlerine ait literatürde yer alan bazı çalışmalar ve sonuçları verilmektedir.

#### 2.2. CdS İnce Filmleri Üzerine Yapılan Önceki Çalışmalar

Ravichandran ve Philominathan (2008) tarafından yapılan çalışmada, CdS ince filmleri, 300°C sıcaklıkta önceden ısıtılmış cam alttaşlar üzerine püskürtülerek çöktürülmüştür. Başlangıç püskürtme çözeltileri, 0.01 M, 0.02 M, 0.04 M ve 0.06 M derişimlere sahip CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ve CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> tuzlarının sulu çözeltilerinin 1:1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Çöktürülen filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için alınan XRD desenleri incelendiğinde bütün filmlerin hegzagonal yapıya sahip oldukları, düşük derişime sahip başlangıç püskürtme çözeltisi (<0.04M) ile hazırlanan filmlerin (002) tercihli yönelimine sahip iken daha yüksek derişimlerde (≥0.04M) tercihli yönelimin (101) olduğu belirlenmiştir. Ortalama kristal büyüklükleri ise 30 nm ile 59 nm arasında hesaplanmış ve başlangıç püskürtme çözeltilisinin derişimi arttırıldığında kristal büyüklüğünün azaldığı tespit edilmiştir. SEM görüntülerinden çöktürülen filmlerin yüzeylerinin tekdüze ve homojen oldukları görülmüştür. Farklı derişimlere sahip başlangıç püskürtme çözeltisi ile hazırlanan filmlerin optik metot ile belirlenen yasak enerji aralıklarının sırasıyla 2.48 eV, 2.44 eV, 2.52 eV ve 2.50 eV olduğu ifade edilmiştir. Filmlerin 500–800 nm aralığında %80 civarında optik geçirgenliğe sahip oldukları görülmüştür. Çöktürülen filmlerin, geniş yasak enerji aralığına sahip olmaları ve yüksek optik geçirgenlik sergilemeleri nedeniyle güneş hücrelerinde pencere tabakası olarak kullanılabilecekleri ileri sürülmüştür.

Santiago Tepantlán ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada CdS ince filmler spray pyrolysis tekniği ile 200, 300 ve 400°C sıcaklıkta cam alttaşlar üzerine çöktürülmüştür. Film kalınlıkları ölçüldüğünde 500 nm civarında olan film kalınlığının artan taban sıcaklığı ile birlikte 250 nm'ye düştüğü belirlenmiştir. XRD desenleri incelendiğinde filmlerin hegzagonal yapıya sahip oldukları ve artan sıcaklıkla birlikte

kırınım piklerinin daha şiddetli ve keskin olduğu görülmektedir. Ayrıca, Debye-Scherrer bağıntısına uygun olarak hesaplanan ortalama kristal büyüklüğü ~7 nm'den ~44 nm'ye artmıştır. 200, 300 ve 400°C sıcaklıkta çöktürülen filmlerin yasak enerji aralıkları sırasıyla 2.38 eV, 2.41 eV ve 2.42 eV olarak belirlenmiştir. Oda sıcaklığında karanlık ortamda ölçülen öz direnç değerlerinin  $10^3-10^5 \Omega\text{cm}$  arasında olduğu ve artan taban sıcaklığı ile birlikte azaldığı belirtilmiştir.

Köse ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada katkısız ve %1-3-5 oranlarında Cu katkılı CdS ince filmler ultrasonik spray pyrolysis tekniği ile 350°C sıcaklığında cam alttaşlar üzerine çöktürülmüştür.  $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  ve  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  kimyasal tuzları sırasıyla Cd, S ve Cu kaynağı olarak kullanılmıştır. Spektroskopik elipsometre yardımı ile katkısız, %1-3 ve 5 oranında Cu katkılı CdS ince filmlerinin kalınlıkları sırasıyla 143.56 nm, 304.25 nm, 182.42 nm ve 152.77 nm olarak belirlenmiştir. UV-Vis spektrofotometre ile alınan geçirgenlik spektrumundan filmlerin görünür bölge içerisinde ortalama %70 geçirgenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Optik metot ile hesaplanan yasak enerji aralıklarının 2.39 eV ile 2.26 eV arasında değiştiği ve güneş hücresi uygulamaları için uygun olduğu ifade edilmiştir. Mott-Schotky ölçümleri ile filmlerin iletkenlik türleri ve taşıyıcı konsantrasyonları belirlenmiş, bütün filmlerin n-tipi iletkenliğe sahip olduğu ve taşıyıcı konsantrasyonunun Cu katkısı ile birlikte  $1.19\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ten  $5.39\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e düştüğü görülmüştür. Daha yüksek oranlarda Cu katkılanması sonucu filmlerin sahip olduğu n-tipi iletkenlik türünün p-tipi iletkenliğe dönebileceği ileri sürülmüştür.

Kimyasal banyo çöktürme tekniği kullanılarak, kimyasal reaksiyon çözeltisinin pH değerinin CdS ince filmlerinin yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisi, Ortuño-López ve ark. (2013) tarafından incelenmiştir. CdS ince filmlerin çöktürülmesi amacıyla hazırlanan iki farklı çözeltiden ilkinde (A çözeltisi) başlangıçta pH'ı 11.6 olup süreç sonunda 10'a azalmıştır. Diğer çözeltide (B çözeltisi) ise pH değeri süreç boyunca sabit olup 10'a eşittir. Hazırlanan A ve B çözeltileri kullanılarak, çöktürme süreleri 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika olmak üzere beş farklı CdS ince filmler elde edilmiştir. Çöktürülen filmlerin kalınlıkları incelendiğinde 15 dakika boyunca çöktürme işlemi gerçekleştirilen CdS ince filmlerin ~40 nm civarında olan film kalınlığı çöktürme süresi ile birlikte artmış ve 120 dakika çöktürme süresine sahip CdS ince filmler için ~290 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Yapısal analizler göstermiştir ki, A çözeltisi ile hazırlanan ve çöktürme süresi 15 dakika olan filmlerin amorf yapıda oldukları, çöktürme süresi arttıkça (100), (002) ve (101) yönelimlerinde piklerin gözlenmeye başladığı, (002) pikinin tercihli yönelim olduğu

görülmüştür. B çözeltisi ile hazırlanan filmlerin XRD desenleri incelendiğinde, benzer şekilde 15 dakika süresince çöktürülen filmlere ait XRD desenlerinde herhangi bir pik oluşumu görülmemektedir. Fakat çöktürme süresi arttığında (002) yönelimine sahip pikin şiddetli bir şekilde oluştuğu görülmüştür. Ayrıca çöktürülen bütün CdS ince filmlerin hekzagonal kristal yapıya sahip oldukları ve B çözeltisi ile hazırlanan filmlerin kristalleşme seviyelerinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Optik özelliklerine bakıldığında, bütün çöktürülen filmlerin ~2.58 eV civarında yasak enerji aralığına sahip oldukları belirlenmiş ve çözelti pH'nın filmlerin optik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadıkları ifade edilmiştir.

Butt ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada yakın mesafeli süblimasyon (close spaced sublimation) tekniği ile farklı kalınlık ve farklı oranlarda In katkılı CdS ince filmleri cam alttaşlar üzerine çöktürülmüştür. Filmlerin çöktürülmesi sırasında, buharın kaynaktan alttaş yüzeyine taşınmasını gerçekleştirmek için kaynak sıcaklığı 550°C iken alttaş 450°C sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Alttaş ile kaynak arasındaki mesafe 15 mm olarak belirlenmiştir. In katkısı için 40 nm kalınlığında, ince bir katmanı termal buharlaştırma ile CdS filmlerinin yüzeyine buharlaştırılmıştır. Hazırlanan filmler, yüzeyde biriken In tabakasının CdS katmanı içerisine difüzyonunun sağlanması için, 300, 350, 400, 450 ve 500°C sıcaklıkta bir saat boyunca tavlansmıştır. Hazırlanan filmlerin elektriksel ölçümlerinin gerçekleştirilmesi için, yüzeydeki In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katmanı seyreltik HNO<sub>3</sub> çözeltisi içerisine 30 s den daha az olacak şekilde daldırılarak kaldırılmıştır. Yapısal incelemeleri gerçekleştirmek için alınan katkısız CdS ince filmlerinin XRD desenlerinden, kübik ve hekzagonal yapıya ait üç pik içerdiği, tercihli yönelimin (111) yöneliminde ve kübik fazında olduğu görülmüştür.

Garcia ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada CdS ince filmler darbeli lazer destekli kimyasal banyo çöktürme tekniği ile cam tabanlar üzerine çöktürülmüştür. Farklı enerjilerde darbeli lazer ışığı kullanılarak, farklı sürelerde çöktürülen CdS ince filmlerin yapısal, morfolojik, elemental ve fotoiletkenlik özellikleri incelenmiştir. 80-243 nm aralığında değişen kalınlıklara sahip CdS ince filmlerinin XRD desenleri incelendiğinde, filmlerin (002) tercihli yöneliminde ve hekzagonal yapıda oldukları belirlenmiştir. AFM görüntülerinden artan lazer enerjisi ile birlikte film yüzeyinde görülen tanelerin daha küresel şekilde oluştuğu ve filmlerin daha kompakt ve yoğun bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Optik özellikleri incelendiğinde %80 civarında optik geçirgenliğe sahip olan filmlerin yasak enerji aralıklarınının 2.44–2.6 eV aralığında olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada geleneksel CBD tekniği ile çöktürülen filmlerin elektriksel özellikleri incelendiğinde artan çöktürme süresi ile birlikte elektriksel iletkenliğin  $10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$  den  $10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$  e arttığı görülmüştür. Ayrıca lazer destekli CBD tekniği ile maksimum  $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$  civarında elektriksel iletkenlik elde edilmiştir. Ayrıca aydınlık şartlar altında elektriksel iletkenliğin ~10 kat civarında arttığı görülmüştür. Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde lazer destekli CBD tekniğinin çeşitli opto-elektronik -özellikle de güneş hücresi- uygulamaları için CdS ince filmlerinin çöktürülmesi amacıyla kullanılabilmesi ifade edilmiştir.

CdS ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine F katkısının etkisinin incelendiği literatürde yer alan çalışmalar araştırıldığında yapılan çalışmaların oldukça az olduğu görülmüştür. Bosio ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada CdS/CdTe heteroeklem güneş hücrelerinde hücre verimliliklerinin yüksek ters doyum akımı nedeniyle düşük olduğu, bu ters doyum akımının CdS tabakasındaki tane sınırlarının ters doyum akımının artmasına neden olduğu ifade edilmiştir. RF sıçratma tekniği ile üretilen CdS ince filmlerinde sıçratma odası içerisindeki inert gaz içerisine %3 oranında CHF<sub>3</sub> eklenerek tane sınırlarının pasivize edilebildiği ve verimliliğin artırıldığı ileri sürülmüştür. Buna ek olarak F elementinin CdS içerisinde etkin olmadığı ve elektriksel özdirenç değerlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmediği belirtilmiştir. Geçirgenlik spektrumundan, F elementinin CdS ince filmlerinin soğurma kenarında maviye doğru kaymaya neden olduğu, ayrıca F katkısı ile hazırlanan CdS/CdTe heteroeklem güneş hücresinin verimliliğinde önemli bir artış olduğu görülmüştür.

Omran Alkhayatt ve Hussein Al-Haddad (2016) tarafından yapılan çalışmada %5, 10 ve 15 oranında F katkılı CdS ince filmler döndürmeli kaplama tekniği ile cam tabanlar üzerine çöktürülmüştür. Yapısal özellikleri incelendiğinde, XRD desenleri üzerinde hegzagonal CdS fazının yanı sıra kübik CdS ve CdO fazları da görülmüştür. 53.4 nm civarında olan CdS ince filmlerinin ortalama kristal büyüklüğünün F katkısı ile birlikte arttığı ve 97.3 nm civarında olduğu ve F katkısının filmlerin kristal faz yapısını değiştirmedeği belirtilmiştir.

Sivaraman ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada katkısız ve %2, 4, 6 ve 8 oranında Mg ve F (ikili katkı) katkılı CdS ince filmler spray pyrolysis tekniği ile 400°C sıcaklıkta cam tabanlar üzerine çöktürülmüştür. Alınan XRD desenlerinden filmlerin hegzagonal yapıda oldukları ve MgS veya MgO gibi herhangi farklı fazlara ait kırınım piklerinin görülmediği belirlenmiştir. Filmlere ait örgü sabitleri hesaplandığında Mg ve F

katkısı ile birlikte örgü sabitlerinin azaldığı ve bu azalmanın katkılanan  $Mg^{2+}$  (0.72Å) ve  $F^-$  (1.33Å) iyon yarıçaplarının  $Cd^{2+}$  (0.97Å) ve  $S^{2-}$  (1.84Å) iyonlarından küçük olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Ayrıca Debye-Scherrer bağıntısı ile hesaplanan ve 33.19 nm olan ortalama kristal büyüklüğünün katkı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte azaldığı ve 23.71 nm'ye düştüğü görülmüştür. Optik özelliklerini incelemek için alınan geçirgenlik spektrumları incelendiğinde CdS ince filmlerinin %70 civarında olan geçirgenliğin katkı ile birlikte arttığı ve %80'in üzerinde olduğu görülmüştür. Ayrıca soğurma kenarının maviye doğru kaydığı ve yasak enerji aralığının 2.48 eV'tan 2.75 eV'a arttığı belirtilmiştir. Yasak enerji aralığında görülen bu genişleme, malzemelerin serbest taşıyıcı konsantrasyonları ile ilişkili olarak Burstein-Moss etkisi ile açıklanmıştır. Elektriksel özellikleri incelendiğinde katkısız ve %2, 4, 6 ve 8 oranında Mg ve F katkılı CdS ince filmlerinin sırasıyla  $10.232 \times 10^{-2} \Omega cm$ ,  $0.602 \times 10^{-2} \Omega cm$ ,  $0.414 \times 10^{-2} \Omega cm$ ,  $0.024 \times 10^{-2} \Omega cm$  ve  $0.392 \times 10^{-2} \Omega cm$  olduğu görülmüştür.  $Mg^{2+}$  ve  $F^-$  iyonlarının CdS örgü atomları ile yer değiştirmesi sonucunda serbest taşıyıcı konsantrasyonunun artmış olabileceği, ayrıca yapı içerisindeki S boşluklarının da serbest taşıyıcı konsantrasyonunun artmasına neden olabileceği ileri sürülmüştür.

### 2.3. PbS İnce Filmleri Üzerine Yapılan Önceki Çalışmalar

Thangaraju ve Kaliannan (2000) tarafından yapılan çalışmada PbS ince filmler spray pyrolysis tekniği ile 275 ve 325°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta cam alttaşlar ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine çöktürülmüştür. Çöktürülen ince filmlerin yapısal özellikleri incelendiğinde bütün filmlerin kübik yapıda oldukları, ortalama kristal büyüklükleri hesaplandığında ise 14.7 nm ile 38.6 nm arasında ortalama kristal büyüklüğüne sahip olduğu görülmüştür. İnce filmlerin elektriksel özellikleri incelendiğinde bütün filmlerin n-tipi iletkenlik türüne ve  $10^{-4} (\Omega cm)^{-1}$  elektriksel iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. İnce film yüzeyleri aydınlatıldığında ise iletkenliğin üç kat arttığı ifade edilmiştir. Sülfür kurşundan daha düşük erime noktasına sahip olduğu için, sülfür atomlarının alttaş yüzeyinden daha kolay buharlaşmasının olası olduğu ve bu durumun da filmlerin n-tipi iletkenliğe sahip olmasına neden olduğu ileri sürülmüştür.

Ji ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, PbS ince filmler, Pb kaynağı olarak kurşun nitrat [ $Pb(NO_3)_2$ ], S kaynağı olarak amonyum sülfür [( $NH_4$ )<sub>2</sub>S] kullanılarak kimyasal reaksiyon süreci ile oda sıcaklığında çöktürülmüştür. Yapılan çalışmada sülfür kaynağı olarak kullanılan amonyum sülfür konsantrasyonunun ve döngü sayısının etkisi



incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle 0.15 M olan  $Pb(NO_3)_2$  derişimi sabit tutularak 0.05 M, 0.075 M, 0.15 M ve 0.3 M derişime sahip  $(NH_4)_2S$  çözeltileri kullanılarak PbS ince filmler çöktürülmüş ve artan  $(NH_4)_2S$  konsantrasyonu ile birlikte film yüzeylerinin pürüzlü hale gelmeye başladığı ve SEM görüntülerinde bazı çatlakların gözleendiği ifade edilmiş, hatta 0.3 M  $(NH_4)_2S$  kullanıldığında bazı delikli bölgelerin oluştuğu görülmüştür. Yapısal analizleri sonucunda bütün filmlerin kübik PbS yapısında oluştuğunu, (200) yönelimli pik kullanılarak hesaplanan ortalama kristal büyüklüğünün artan  $(NH_4)_2S$  konsantrasyonu ile birlikte 24.7 nm'den 27 nm'ye arttığı belirlenmiştir ve yüksek  $S^{2-}$  konsantrasyonunun kristallerin hızlı büyümesini desteklediği ifade edilmiştir. Optik analizler sonucunda, 0.05 M, 0.075 M, 0.15 M ve 0.3 M derişime sahip  $(NH_4)_2S$  çözeltileri kullanılarak çöktürülen PbS ince filmlerin yasak enerji aralıklarının sırasıyla 0.85, 0.84, 0.81 ve 0.76 eV olduğu belirlenmiş ve yasak enerji aralığında görülen daralmanın filmlerin ortalama kristal büyüklüğünde görülen artış ile ilişkili olduğu ileri sürülmüştür. Döngü sayısının etkisini incelemek için 0.05 M konsantrasyonunda  $(NH_4)_2S$  kullanılarak 2, 4, 6 ve 8 farklı döngüde PbS ince filmler elde edilmiş ve SEM görüntüleri incelendiğinde, döngü sayısı arttıkça filmlerin daha düz, yoğun ve homojen kristal büyüklüğüne sahip olduğu söylenmiştir. Ayrıca Debye-Scherrer bağıntısı kullanılarak hesaplanan ortalama kristal büyüklüğünün 2, 4, 6 ve 8 döngüde elde edilen filmler için sırasıyla 26.7 nm, 25.1 nm, 23.6 nm ve 22.4 nm olduğu belirtilmiştir. AFM görüntülerinden, farklı döngü sayıları ile elde edilen filmlerin nispeten eşit yüzeye sahip oldukları ve artan döngü sayısı ile birlikte pürüzlülüğün azaldığı ifade edilmiştir. Ayrıca çalışmada tavlama sıcaklığının PbS ince filmler üzerine etkisi de incelenmiştir. Bunun için  $(NH_4)_2S$  çözeltisi 0.05 M ve döngü sayısı 4 olarak belirlenmiş ve çöktürülen filmler 200°C ve 300°C sıcaklıkta Ar ortamında tavllanmış ve yüzey morfolojilerinin önemli derece değiştiği ve tanelerin neredeyse kübik şekilde oluştuğu görülmüştür. Çöktürülen PbS ince filmlerinin ortalama kristal büyüklüğü 25.1 nm, 200°C ve 300°C sıcaklıkta tavlanan filmlerin ortalama kristal büyüklükleri sırasıyla 56.7 nm ve 92.9 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca elemental analizleri gerçekleştirildiğinde, Pb:S atomik oranların kimyasal stokiyometriye daha çok yaklaştığı ifade edilmiştir. Optik analizleri sonucunda 0.85 eV olan yasak enerji aralığının tavlama işlemi sonrasında artan sıcaklıkla birlikte 0.83 eV ve 0.81 eV olduğu belirtilmiştir.

Veena ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada  $Pb^{2+}$  ve  $S^{2-}$  kaynağı olarak sırasıyla 0.025 M kurşun asetat ve thiourea sulu çözeltileri kullanılarak spray pyrolysis tekniği ile 25°C adımlarla 150°C ile 300°C taban sıcaklığı aralığında PbS ince filmler cam

alttaşlar üzerine çöktürülmüştür. Çöktürülen filmlerin yapısal, elemental ve morfolojik analizlerinin yanı sıra elektriksel analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca filmlerin 500–600 nm aralığında kalınlıklara sahip olduğu ifade edilmiştir. Yapısal analizlerinin gerçekleştirilmesi için alınan XRD desenlerinin PbS filmlerine ait olduğu ifade edilmiş ve artan alttaş sıcaklığına bağlı olarak pik şiddetlerinin keskinleştiği görülmüştür. Tercihli yönelim olan (200) yönelimli pik esas alınarak hesaplanan örgü sabitinin 5.938–6.002 Å aralığında değiştiği ve artan alttaş sıcaklığı ile birlikte azaldığı görülmüştür. Ortalama kristal büyüklüklerinde ise artan alttaş sıcaklığı ile birlikte artışın meydana geldiği görülmektedir. Elemental analizler, 150°C alttaş sıcaklığında Pb:S oranının 0.75 olduğunu ve artan alttaş sıcaklığı ile birlikte 300°C sıcaklıkta 0.93'e yükseldiğini göstermektedir. Alınan SEM görüntülerinden 225°C sıcaklığa kadar çöktürülen bütün filmlerin pürüzsüz ve homojen olduğu ifade edilmiştir. Elektriksel analizleri gerçekleştirmek için öncelikle sıcak uç tekniği ile çoğunluk taşıyıcı türleri belirlenmiş ve 150–225°C alttaş sıcaklığında büyütülen filmlerin p-tipi iletkenlik sergilerken daha yüksek alttaş sıcaklığında filmlerin n-tipi iletkenliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Çöktürülen filmlerin yüzeyine gümüş kontaklar yapılarak I-V karakteristikleri alınmış ve 225°C sıcaklığa kadar artan taban sıcaklığı ile birlikte elektriksel öz direncin azaldığı fakat daha yüksek sıcaklıklarda tekrar arttığı, 225°C alttaş sıcaklığında çöktürülen filmlerin elektriksel iletkenliğinin  $10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$  olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 225°C alttaş sıcaklığında çöktürülen PbS ince filmlerin 0.39 eV yasak enerji aralığına sahip olduğu ifade edilmiştir.

Rajbongshi ve ark. (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, kimyasal banyo çöktürme (CBD) tekniği ile üretilen PbS ince filmleri,  $1 \times 10^{11}$  iyon/cm<sup>2</sup>,  $1 \times 10^{12}$  iyon/cm<sup>2</sup>,  $1 \times 10^{13}$  iyon/cm<sup>2</sup> olmak üzere farklı akış oranlarında 100 MeV Si<sup>8+</sup> enerjili ağır iyonlar ile ışınlanmış ve ışınlamanın filmlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. XRD desenlerinden bütün filmlerin yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğu, ışınlama akısı ile yapıda herhangi bir faz değişimi olmadığı ifade edilmiştir. Debye-Scherrer bağıntısı ile hesaplanan ortalama kristal boyutlarının 8-13 nm arasında değiştiği ve (111) yönelimli pik esas alınarak hesaplanan örgü sabitinin 5.963 Å-5.974 Å aralığında olduğu görülmüştür. AFM görüntülerinden filmlere ait yüzey pürüzlülüğünün ışınlama akısı ile orantılı olarak azaldığı ve 14 nm'den 10 nm'e düştüğü belirlenmiştir. Optik özellikleri incelendiğinde, yarıiletkenler tarafından soğurulan bir elektromanyetik ışımının mikro yapı ile ilişkili olduğu ve yapılan çalışmada ağır iyon ile ışınlama sonucunda PbS ince filmlerin mikro yapısının değişmediği, bu durumun soğurma spektrumlarına yansıdığı ifade edilmiştir.

Yasak enerji aralıkları hesaplandığında, ağır iyonlar ile ışınlanmamış PbS ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının 2.51 eV olduğu,  $1 \times 10^{11}$  iyon/cm<sup>2</sup>,  $1 \times 10^{12}$  iyon/cm<sup>2</sup>,  $1 \times 10^{13}$  iyon/cm<sup>2</sup> akış oranlarında iyonlar ile ışınlanmış PbS ince filmlerinin sırasıyla 2.53 eV, 2.53 eV ve 2.51 eV yasak enerji aralığına sahip olduğu belirtilmiş ve malzemelerin yasak enerji aralıklarının bulk PbS malzemesinin yasak enerji aralığından (0.41 eV) önemli derecede yüksek olduğu ve ince filmler üzerinde güçlü bir kısıtlama etkisi olduğu ve kristal büyüklüğü değişmediği için farklı akış oranlarında ağır iyonlar ile ışınlanan ince filmlerin yasak enerji aralıklarında önemli bir değişim olmadığı ileri sürülmüştür. Fotoluminesans özelliklerini incelemek için oda sıcaklığında 350 nm dalgaboyunda uyarılma ile PL spektrumları alınmıştır. Alınan PL spektrumlarında, merkezi 440 nm civarında ve yaklaşık 100 nm genişliğinde emisyon pikleri gözlenmiştir. İyon ışınlama akısına bağlı olarak pik merkezinde veya genişliğinde herhangi bir değişim meydana gelmediği fakat şiddetlerinin ışınlama akısıyla birlikte önemli oranda arttığı görülmüştür. Bunun sonucunda ağır iyon ışınlaması, ışık yayan diyotlar, lazerler ve ışına bazlı sensörler gibi farklı fotonik cihazlarda kullanılacak PbS ince filmlerinin performanslarının artırılmasında son derece kullanışlı olacağı ileri sürülmüştür.

Beş farklı sıcaklıkta cam tabanlar üzerine kimyasal banyo çöktürme tekniği ile çöktürülen PbS ince filmlerin fiziksel özellikleri Baruah ve ark. (2016) tarafından incelenmiş ve alınan XRD desenlerinde 30 ve 40°C sıcaklıklarda çöktürülen filmlerde  $2\theta \approx 33.9^\circ$  civarında tek bir pik gözlenmiş ve sıcaklık arttıkça (50, 64 ve 70°C) bu pik şiddetinin giderek azaldığı,  $2\theta \approx 25.78^\circ$ ,  $29.89^\circ$ ,  $42.88^\circ$  ve  $50.81^\circ$  civarında görülen piklerin daha şiddetli olduğu belirlenmiş ve yüksek sıcaklıklarda kristalleşmenin daha iyi olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca 50, 64 ve 70°C sıcaklıklarda çöktürülen ince filmlerin Debye-Scherrer bağıntısıyla hesaplanan kristal büyüklüklerinin sırasıyla 35.79 nm, 42.51 nm ve 42.67 nm olduğu belirlenmiştir. Çöktürülen ince filmlerin yasak enerji aralıklarının 1.66-1.74 eV arasında değiştiği ve artan sıcaklıkla beraber yasak enerji aralığının daraldığı görülmüştür. Yasak enerji aralığında görülen bu daralmanın kristal büyüklüğündeki artış ile ilişkili olduğu ayrıca Bohr eksiton yarıçapı 18 nm civarında olan PbS malzemesinde 40 nm kristal büyüklüğüne kadar kuantum kısıtlama etkisinin gözlenmesinin mümkün olduğu ileri sürülmüştür. Elektriksel analizleri gerçekleştirildiğinde, 50°C sıcaklıkta çöktürülen filmlerin  $3.56 \times 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$  olan elektriksel iletkenliğin artan sıcaklıkla birlikte arttığı ve 70°C sıcaklıkta çöktürülen filmlerin  $3.89 \times 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$  civarında olduğu belirtilmiştir.

Lee ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada kimyasal banyo çöktürme tekniği ile çöktürülen PbS ince filmlerin fiziksel özellikleri üzerine Cd ve Cu katkısının etkisi incelenmiştir. Yapısal analizler gerçekleştirildiğinde, Cd katkısının filmlerin kristalleşmesini olumsuz yönde etkilediği ve 30.1–42.2 nm arasında değişen ortalama kristal büyüklüğünün katkı oranının artmasıyla birlikte azaldığı belirlenmiştir. Optik yöntem ile yasak enerji aralığının 1.22 eV'tan 1.64 eV'a yükseldiği görülmüştür. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen elektriksel analizleri katkısız PbS ince filmlerin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu ve taşıyıcı konsantrasyonunun  $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  civarında olduğu ve %20 oranında Cd katkılı olduğunda iletkenlik türünün değiştiği ve n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu görülmüş ve taşıyıcı konsantrasyonunun  $9.36 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  civarında olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca çalışmanın diğer aşamasında  $\text{Pb}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$  ince filmlerine %10-20 ve 30 oranlarında Cu katkılanarak ince filmler çöktürülmüştür. Yapısal özellikleri incelemek için alınan XRD desenleri incelendiğinde Cu katkısıyla birlikte en şiddetli pikin yarı pik genişliğinin arttığı ve pik şiddetinin azaldığı görülmüştür. Yasak enerji aralığının ise katkı konsantrasyonu ile birlikte 1.55 eV'tan 1.78 eV'a yükseldiği belirtilmiştir. Elektriksel özellikleri incelendiğinde n-tipi iletkenlik türüne sahip olan  $\text{Pb}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$  ince filmlerin Cu katkılanması sonucunda bütün filmlerin p-tipi iletkenlik sergiledikleri ve katkı konsantrasyonu ile birlikte  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  den  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  e yükseldiği görülmüş ve Cu katkılanması sonucunda derin akseptör seviyelerinin oluşabileceği ifade edilmiştir. Ayrıca taşıyıcı konsantrasyonu  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  den yüksek olduğunda malzemenin dejenere yarıiletken olarak ele alınacağı ve dejenere yarıiletkenlerin fotovoltaik uygulamalarda soğurucu tabaka olarak kullanılmasının uygun olmadığı ileri sürülmüştür.

Kimyasal banyo çöktürme tekniği ile çöktürülen PbS ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine Li katkısının etkisi Portillo ve ark. (2016) tarafından incelenmiş ve Li katkısıyla birlikte filmlerin kristalleşme seviyelerinin azaldığı, ortalama kristal büyüklüğünün azalarak 36 nm'den 12 nm'ye düştüğü görülmüştür. Yasak enerji aralığının katkı ile birlikte genişlediği ve 1.53 eV'tan 2.3 eV'a arttığı ifade edilmiştir. Çöktürülen bütün filmlerin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu, Li katkısı ile elektriksel iletkenliğin  $1.6 \times 10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$  değerine kadar arttığı belirtilmiştir.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Giriş

Günümüz bilim ve teknolojisinde önemli bir yere sahip olan yarıiletken ince filmler farklı teknikler ile üretilebilmektedir. İnce filmlerin sahip olduğu, yapısal, morfolojik, optiksel, elektriksel, manyetik özellikleri gibi fiziksel özellikleri, ince filmlerin kullanım alanlarının belirlenmesi açısından büyük öneme sahiptir. Ayrıca sahip oldukları fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesiyle, kullandıkları yarıiletken ince film cihazların performansları arttırılabilmektedir. Bu nedenle ince filmlerin yapısal, yüzeysel, optiksel ve elektriksel özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi ve bunun için kullanılan deneysel yöntemler önem arz etmektedir. Bu bölümde, ince film çöktürme sürecinde kullanılan ultrasonik spray pyrolysis tekniği ile birlikte, fiziksel özelliklerinin incelenmesi sürecinde yararlanılan yöntemler sunulmaktadır.

#### 3.2. Ultrasonik Spray Pyrolysis Tekniği (USPT)

Spray pyrolysis tekniği, basit olarak çöktürülmek istenilen ince filmlere uygun olarak, belirli konsantrasyonlarda ve hacimlerde hazırlanan kimyasal tuzların sulu çözeltilerinin önceden ısıtılmış cam tabanlar üzerine belirli hızlarda ve sürelerde püskürtülmesi esasına dayanmaktadır.

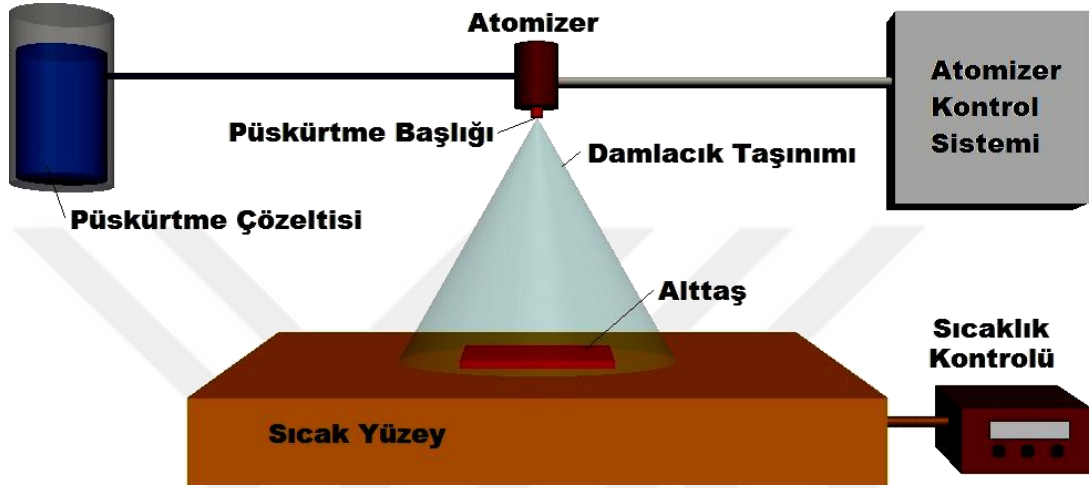
Bu teknik ile çeşitli metal oksit ince filmlerinin yanı sıra, I-VI, II-VI, III-VI, IV-VI, V-VI, VIII-VI grup ikili kalkojenler, I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve V-II-VI grup üçlü kalkojen,  $Cu_2ZnSnS_4/Se_4$ ,  $Cu_2CdSnS_4/Se_4$ ,  $CuGaSnS_4/Se_4$ ,  $Cu_2InSnS_4/Se_4$ ,  $CuIn_5S_4/Se_4$  gibi bakır içeren bileşik ince filmler ve süper iletken oksit ince filmler elde edilebilmektedir (Patil, 1999).

Spray pyrolysis tekniği ile ince film çöktürme süreci üç temel aşama içermektedir. Bunlar sırasıyla, çözeltinin atomizasyonu, oluşan damlacıkların taşınımı ve damlacıkların alttaş üzerinde ayrışma sürecidir (Perednis ve Gauckler, 2005; Filipovic ve ark., 2013).

##### 3.2.1. Çözeltinin Atomizasyonu

Literatürde farklı spray pyrolysis teknikleri ve bu teknikler ile yapılan çalışmalar yer almaktadır. Bu farklılaşma temelde, hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisinin atomize edilmesi için kullanılan atomizer başlıkları ile ortaya çıkmaktadır. Çöktürülmek istenilen ince filmlerin elemental bileşimlerine uygun olarak hazırlanan sulu çözeltilerinin, basınçlı

hava yardımı ile atomizasyonun sağlandığı hava basınçlı (air blast) başlıkların, ultrasonik dalgalar yardımıyla çözeltinin atomize edildiği ultrasonik başlıkların ve elektrostatik kuvvetler yardımıyla çözeltinin atomize edildiği elektrostatik başlıkların kullanıldığı spray pyrolysis teknikleri sırasıyla geleneksel spray pyrolysis tekniği veya spray pyrolysis tekniği, ultrasonik spray pyrolysis tekniği ve elektrostatik spray pyrolysis tekniği olarak isimlendirilmektedir (Perednis ve Gauckler, 2005; Ortel, 2013).



Şekil 3.1. Spray pyrolysis sisteminin şematik diyagramı (Filipovic ve ark., 2013)

Hava basınçlı başlıklar ile çözeltinin atomizasyonu sürecinde, kullanılan havanın basıncındaki artış direkt olarak ortalama damlacık boyutunda azalmaya olanak sağlayacaktır (Filipovic ve ark., 2013).

Elektrostatik spray pyrolysis tekniğinde ise, atomizere yüksek gerilim uygulanmakta olup bu gerilim nedeniyle, sıvı çözelti yüzeyinde oluşan kesme gerilimi çözeltinin damlacıklara ayrışmasına yol açar. Bu yöntem ile oldukça küçük boyutlu damlacıkların elde edilebilmesi ve hatta bazı özel durumlarda nanometre mertebesinde damlacık boyutlarına ulaşmak mümkündür. Damlacıkların boyutları belli bir seviyeye kadar çözelti akış hızının ve atomizer başlığına uygulanan gerilime bağlıdır. Ayrıca taşınım süresi boyunca, yüklü damlacıklar arasında Coulomb itme kuvveti nedeniyle tekrar birleşme meydana gelmez (Jaworek, 2007).

Ultrasonik spray pyrolysis tekniğinde ise, hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisi ultrasonik dalgalar yardımı ile atomize edilmektedir. Bunun için genel olarak üç farklı yöntem mevcuttur. Bunlardan ilki, çözeltinin bir ultrasonik dalga ortamı içerisinde, ikincisi çözelti içeren kabın ultrasonik dönüştürücü üzerine yerleştirilmesi ve üçüncü olarak ise ultrasonik dönüştürücünün çözelti içerisine daldırılmasıdır. Ultrasonik

atomizasyon süresince sulu çözeltinin ayrışmasını açıklayan kavitasyon ve kapilar hipotezi olmak üzere iki temel hipotez bulunmaktadır.

Kavitasyon hipotezi genellikle yüksek frekans (0.1–5 MHz) ve yüksek enerji yoğunluklu durumlar için geçerli iken kapiler hipotezi ise daha düşük frekanslı (20–100 KHz) durumlar için geçerlidir. Kapiler hipotezinde, sadece çözeltinin yüzeyindeki atomlar etkili iken, kavitasyon hipotezinde ise buna ilaveten çözeltinin bulk bölgesindeki atomlarda damlacık oluşumunda rol oynar.

Ultrasonik dalgalar ile atomize edilen damlacıkların ortalama boyutları ise Lang tarafından önerilen

$$D_d = 0,34 \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

eşitliği ile yaklaşık olarak belirlenebilir. Burada,  $\sigma$  yüzey gerilimi (dyne/cm),  $\rho$  yoğunluk (g/ml),  $f$  uyarma frekansı (Hz) ve  $D_d$  cm türünden damlacık boyutudur (Rajan ve Pandit, 2001; Mwakikunga, 2010).

### 3.2.2. Damlacıkların Taşınımı

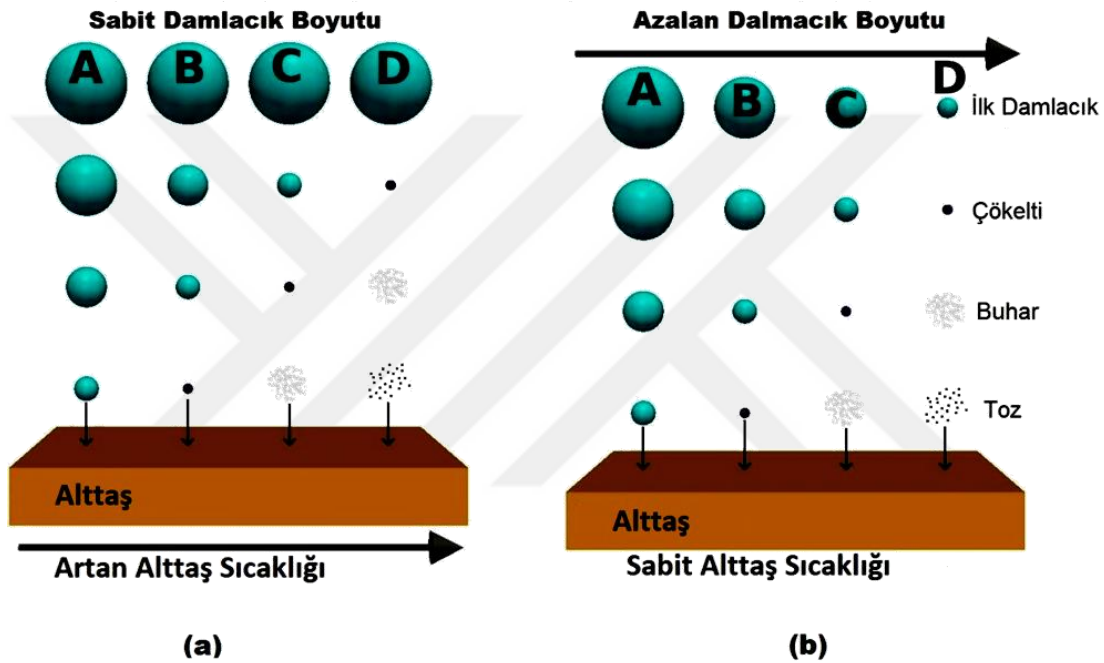
Damlacıklar, atomizeri terk ettikten sonra, atomizerden ayrılırken sahip olduğu ilk hız ve ortamın özelliklerine bağlı olarak alttaşlar üzerine doğru hareketine başlar. Damlacıkların ortam boyunca hareketi sırasında, yerçekimi kuvveti, elektriksel kuvvet, termoforik kuvvet ve stokes kuvvetleri olmak üzere dört farklı kuvvet eş zamanlı olarak damlacıklara etki eder.

Yerçekimi kuvveti, damlacıklara, kütlelerine bağlı olarak aşağı yönlü etki eden kuvvettir. Küçük boyutlu damlacıklar için yerçekimi kuvveti, damlacıkların tamamen buharlaşmadan yüzeye ulaşmalarını sağlaması için oldukça zayıftır. Büyük boyutlu damlacıklar için ise bu kuvvet, damlacıkların taşınımında baskın kuvvettir. Elektriksel kuvvet, damlacıkların izlediği yolu belirleyen ilave bir elektriksel kaynak içeren spray pyrolysis sistemleri için geçerlidir. Stokes kuvveti ise, ortamdaki hava direnci nedeniyle damlacıkların maruz kaldığı sürtünme kuvvetidir. Termoforik kuvvet, damlacıklar sıcak yüzeye yaklaştıkça hızlarının önemli derecede azalmasına neden olan, geciktirici bir kuvvettir. Termoforik kuvvet, sadece sıcaklık değişiminin mevcut olduğu, ısıtıcı taban ile yaklaşık 5–7 mm yükseklikteki bölgeler için söz konusudur. Bu mesafeden daha uzak noktalarda damlacıkların hareketine herhangi bir etkisi yoktur. Elektriksel kuvvetin yer

aldığı sistemlerde ise, elektriksel kuvvet termoforik kuvvetten her zaman daha baskındır (Perednis ve Gauckler, 2005; Filipovic ve ark., 2013).

### 3.2.3. Damlacık Formdaki Çözeltinin Ayrışması

Damlacık formundaki çözelti, ortam içerisindeki hareketi boyunca, ortamın sıcaklığına ve damlacık boyutuna bağlı olarak, çözücünün buharlaşması, çökelti oluşumu, oluşan türlerin buharlaşması gibi çeşitli süreçler meydana gelir. Bu süreçlerin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2. Damlacıkların a) artan taban sıcaklığına b) azalan damlacık boyutuna göre taşınım süreçleri (Filipovic ve ark., 2013)

Şekil 3.2’de verilen süreçler incelendiğinde, düşük alttaş sıcaklığının veya büyük damlacıkların mevcut olduğu A süreçlerinde, damlacık alttaş yüzeyine çarparak sıçrar ve sonrasında ayrışma meydana gelir. Daha yüksek alttaş sıcaklığının ve daha küçük boyutlu damlacıkların mevcut olduğu B sürecinde, çözücü damlacığın taşınımı sırasında tamamen buharlaşır ve kuru tortular alttaş yüzeyine çarpar ve sonrasında ayrışma meydana gelir. Alttaş sıcaklığının biraz daha arttığı veya damlacık boyutunun biraz daha azaldığı C sürecinde çözücü, damlacık tabana ulaşmadan buharlaşır ve sonrasında katı parçacıklar erir ve ayrışma meydana gelmeden buhar oluşur. Sonrasında oluşan buharın alttaş difuz etmesiyle, kimyasal buhar çöktürme benzeri bir süreç ile arzu edilen yoğun ve yüksek



kaliteli ince film çöktürme işlemi gerçekleşir. Çok yüksek alttaş sıcaklığının ve oldukça küçük boyutlu damlacıkların söz konusu olduğu D sürecinde, çözücü ve kimyasal tabana ulaşmadan tamamen buharlaşır.

Yukarıda anlatılan süreçler, özellikle filmlerin morfolojileri, kristalleşmeleri üzerinde etkilidir. A sürecinde, gözenekli, yüzey tutunması zayıf ve amorf ince filmlerin oluşma eğilimi söz konusu iken yüksek sıcaklıkta gerçekleşen D sürecinde ise, yine yüzey tutunmasının zayıf olması, film yüzeyinde katı parçacıkların birikmesi ve toz şeklinde yüzeyin kaplanması söz konusudur. Sözü edilen süreçler içerisinde, heterojen CVD reaksiyonlarının gözlemlendiği C sürecinde ise, yüzey tutunması yüksek, yoğun ve yüksek kaliteli ince filmler elde edilebilmektedir (Choy ve Su, 2001; Prednis, 2003; Prednis ve Gauckler, 2005).

#### **3.2.4. Spray Pyrolysis Deney Parametreleri**

Spray pyrolysis tekniğinde, alttaş sıcaklığı, çözelti akış hızı, püskürtme süresi, başlık ile alttaş arasındaki uzaklık gibi deneysel parametreler, çöktürülmek istenilen filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Uygun alttaş sıcaklığının belirlenmesi, daha önce değinildiği gibi, CVD benzeri reaksiyonların oluşması ve dolayısıyla yüksek kaliteli filmlerin elde edilmesi için büyük önem taşımaktadır.

Ayrıca, düşük alttaş sıcaklığında, damlacıkların çözücü bakımından zengin olduğu durumlarda, çöktürme boyunca filmlerin yüzeyinde ince ıslak bir katman oluşur. Bu katmanın hızlı bir şekilde kuruması sonucunda ince filmlerde gerilmeler ve çatlak oluşumları meydana gelir (Prednis, 2003).

Bunun yanı sıra, alttaş sıcaklığı filmlerin kalınlığını da etkileyen bir parametredir. Düşük alttaş sıcaklığı, daha kalın filmlerin elde edilmesine ve alttaş sıcaklığının artırılması ise, film kalınlıklarında azalmaya sebep olmaktadır (Köse, 1993; Akyüz, 2005).

Çözelti akış hızı da filmlerin morfolojileri üzerinde etkisi olan diğer bir deney parametresidir. Akış hızının, çatlakların oluşmaya başladığı belli bir değeri aşmaması istenir. Bu değer ise atomizerin türüne, alttaş sıcaklığına, başlık ve alttaş arasındaki uzaklığa bağlıdır. Elektrostatik spray pyrolysis tekniğinde, başlık ve alttaş arasındaki mesafenin oldukça kısa olması nedeniyle, 1 ml/sa ile 8 ml/sa aralığında değişen düşük akış hızı söz konusudur. Ultrasonik atomizer başlıkların kullanıldığı ve başlık ile alttaş arasındaki mesafenin yaklaşık 30–40 cm olduğu durumlarda ise akış hızı için uygun değerler ise 2–10 ml/dk arasındadır. Düşük alttaş sıcaklığında gözlenen değişimlere benzer

şekilde, akış hızının çok yüksek olması, çöktürme süresi boyunca ince ıslak bir tabaka oluşumuna ve bu tabakanın hızlı kurumasiyla birlikte gerilme ve çatlaklara yol açmaktadır. Ayrıca bu durum alttaş sıcaklığının kontrolünü de zorlaştırmaktadır. Akış hızının çok düşük olması ise damlacıkların tabana ulaşmadan buharlaşmasına ve film yüzeyinde katı parçacıkların oluşmasına neden olur (Prednis, 2003; Akyüz, 2005).

Püskürtme süresi, elektrostatik spray pyrolysis tekniğinde filmlerin morfolojileri üzerinde önemli etkiye sahip iken diğer Spray pyrolysis ince film çöktürme tekniklerinde bu kadar baskın değildir. ESP tekniğinde, alttaş yüzeyine ulaşan birçok damlacık tamamen kurumuş değildir. Bu nedenle damlacıkların sahip oldukları elektriksel yükler nedeniyle alttaş yüzeyinde damlacıklar yavaşça yayılmaya başlamakta ve film yüzeyinde ayrık şekilde parçacık oluşumları gözlenmektedir. Bu parçacık oluşumları film yüzeyinde kümeleşmeyi artırarak daha pürüzlü filmlerin oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca püskürtme süresi, filmlerin kalınlıkları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Uzun püskürtme süresi daha kalın filmlerin oluşmasına neden olmaktadır (Prednis, 2003; Akyüz, 2005).

Püskürtme başlığı ile alttaş arasındaki uzaklık olan bir diğer deneysel parametre, kullanılan başlığın sahip olduğu püskürtme açısına bağlı olarak, kaplanacak yüzey alanının ve çöktürme hızının belirlenmesinde önemlidir. Aralarındaki mesafe kısa olduğunda, çöktürme hızı artmakta fakat çöktürülecek yüzey alanı küçülmektedir. Bununla birlikte, hava akışının soğutucu etkisi nedeniyle alttaş sıcaklığının kontrolü zorlaşmakta ve istenilen sıcaklığa ulaşmak için daha fazla ısı enerjisi gerekmektedir. Ayrıca Şekil 3.2.'de verilen C sürecinde görüldüğü gibi CVD benzeri ayrışma sürecinin gerçekleşmesi ve başlık ile alttaş arasındaki düşük mesafelerde kaliteli film oluşumu için daha yüksek alttaş sıcaklığına ihtiyaç duyulurken bu mesafe arttıkça, uygulanması gereken taban sıcaklığının değeri de azalmaktadır (Prednis, 2003; Akyüz, 2005).

### **3.3. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi**

Bir katıyı oluşturan atom ya da atom grupları, belirli bir dizilim içerisinde ve kendini tekrar eden düzende bir araya gelerek kristal yapıyı meydana getirirler. Eğer bu kendini tekrar eden düzen uzun mesafe boyunca devam ediyor ise katı bir kristal yapıya, oldukça kısa mesafeli ise katı amorf yapıya sahiptir. Kristal katılar doğada, yapısal olarak kristal boyunca tek bir yönde dizilimin olduğu tek kristaller şeklinde olduğu gibi, birbirinden tane sınırları ile ayrılmış farklı yönelimlere sahip çok sayıda tek kristalin oluşturduğu polikristaller şeklinde de mevcut olabilmektedir (Aydoğan, 2011).

İdeal bir kristalin periyodik yapısı en iyi şekilde örgü ile tanımlanır. Örgüyü oluşturan birim hücreler a, b ve c örgü sabitleri ile ifade edilen örgü eksen uzunluklarına ve  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  ile temsil edilen örgü eksen açlarına sahiptir. Birim hücreler şekil ve içerik açısından örgü boyunca aynıdır. Bu nedenle, eğer birim hücre içerisindeki atomların dağılımı biliniyor ise, bütün kristal bu birim hücrenin bir, iki veya üç ekseninde ötelenmesiyle oluşturulabilir (Pecharsky ve Zavalij, 2009).

### 3.3.1. Yapısal Özelliklerinin Deneysel Olarak İncelenmesi

Herhangi bir kristal yapının elektron ve taramalı tünelleme mikroskopları kullanılarak incelenmesi mümkün olsa da, bilinmeyen kristal fazlarının ve bu yapıya ait yapısal parametrelerin belirlenmesi kırınım deneyleri ile gerçekleştirilmektedir. Kristale ait kırınım deseni elde edebilmek için kullanılacak elektromanyetik ışımının dalgaboyunun kristali oluşturan düzlemler arasındaki mesafeyle kıyaslanabilir mertebede olması gerekmektedir.

Bu amaçla kırınım deseni oluşturmak ve kristal yapıları analiz edebilmek için dalgaboyu 0.5–2.5 Å arasında değişen x-ışınları kullanılmaktadır. Elektromanyetik ışımaya olan x-ışınlarının dalga-parçacık ikili doğası, bu durumun tersinin de mümkün olduğunu, belirli özelliklere sahip parçacıkların da dalga hareketi yaparak, periyodik bir düzen içerisindeki saçılma merkezlerinden saçılarak kırınım gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Bu nedenle x-ışınlarının yanı sıra, elektron kırınımı ve nötron kırınımı da kristal yapı analizleri için kullanılmaktadır.

Yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronlar, kristal düzlemleri arasındaki mesafeyle kıyaslanabilir mertebede dalgaboyuna sahip olabilmektedir. Fakat elektronların giriciliği x-ışınlarına kıyasla çok daha küçüktür. Kırınım, yüzeyin sadece birkaç yüz angströmden daha az derinliğindeki düzlemlerden oluşmaktadır. Ancak elektronlar, x-ışınlarından çok daha yoğun şekilde saçıldıkları için, malzemenin bu ince katmanlarından bile daha iyi kırınım desenleri elde edilecektir. Buna ek olarak, elektronlar hava molekülleri tarafından kolayca soğuruldukları için kırınım desenleri vakumlanmış bir kapalı hacim içerisinde elde edilmelidir.

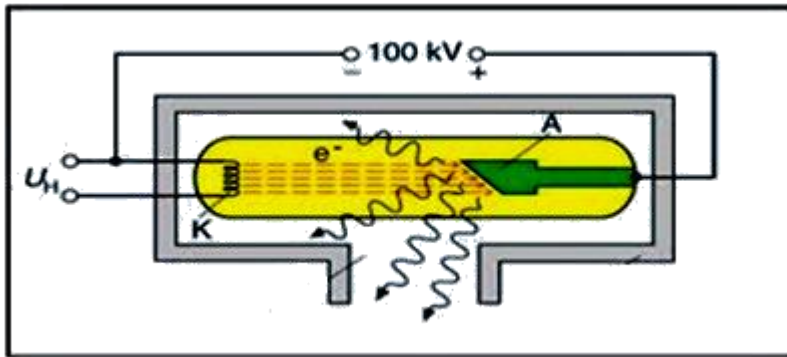
Nötron kırınımında kullanılan nötronlar, genellikle nükleer reaktörlerde üretilirler. Nötronlar geniş bir aralıkta enerjiye sahiptirler, fakat kırınım deneyleri için gerekli olan monokromatik nötron demeti, geniş enerji aralığına sahip nötronların, tek kristalden kırınımıyla elde edilebilir. X-ışınları ile kıyaslandığında nötronlar, çekirdek tarafından saçılır bu da az sayıda elektrona sahip, küçük atom numaralı elementlerin oluşturduğu

yapıların nötron kırınımında daha yüksek çözünürlüklü incelenmesine olanak sağlamaktadır.

X-ışınları ise, elde edilmesinin nötronlara göre daha kolay olması, elektron kırınımı gibi vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması gibi avantajları nedeniyle kristal yapı analizlerinde tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra x-ışınları, atomun sahip oldukları elektronlar tarafından saçılmaya uğratıldıkları için, atom numarası küçük elementlerin analizinde yüksek çözünürlüklü kırınım desenlerinin elde edilmesi zordur (Cullity, 1956; Smith, 1990; Durlu, 1996; Ibach ve Lüth, 2009; Pecharsky ve Zavalij, 2009).

### 3.3.2. X-ışınlarının Oluşturulması

X-ışınları genellikle iki farklı yöntem ile oluşturulmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı, Şekil 3.3'te verilen x-ışını tüpü olarak adlandırılan sistem içerisinde hedef metalin yüksek enerjili parçacıklar (elektron, proton alfa tanecikleri vs.) ile bombardımanı sonucu x-ışınlarının oluşturulmasıdır. İkincisi, yüksek enerjili elektronların dairesel cisim içerisinde sınırlandırıldığı çok daha gelişmiş bir x-ışın kaynağı olan sinktrondur. Dairesel yörüngede hareket eden elektronlar, yörüngenin merkezine doğru ivmelenirler ve böylelikle elektromanyetik ışımaya yaparlar. Sinktron kaynakları, termal kayıplar minimize edildiği için son derece parlaktır. Fakat sinktron kaynağının yapımı ve bakım maliyeti göz önüne alındığında, ortalama bir araştırma laboratuvarı için oldukça pahalıdır. Bu nedenle geleneksel x-ışını tüpleri kristal yapı analizleri için yeterli olarak görülmektedir (Pecharsky ve Zavalij, 2009).



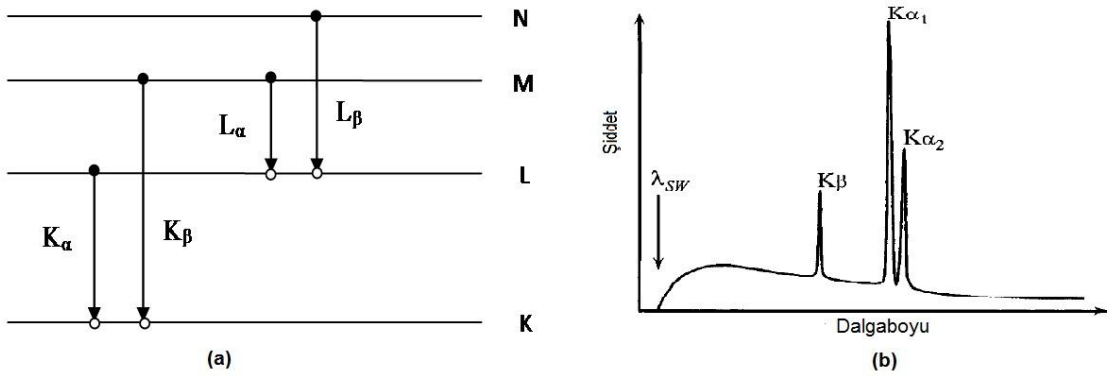
Şekil 3.3. X-ışını tüpünün şematik gösterimi

X-ışını tüplerinde hedef metalin yüksek enerjili parçacıklar ile bombardıman edilmesi sonucu, hedef metal atomlarının iç kabuklarında elektron boşlukları meydana gelir. İç kabuklardaki bu elektron boşluğunun dış kabuklardaki elektronlar tarafından

doldurulması sırasında x-ışını yayılımı meydana gelir.

Bu süreç içerisinde hedef metale özgü karakteristik bir x-ışını ile birlikte sürekli bir spektrum görülür. Eğer hedef metali bombardıman etmek için kullanılan parçacıklar yeterli enerjiye sahip ise hedef metalin iç kabuklarından elektron sökerek elektron boşluğu oluşturulur ve üst kabuklardan bu elektron boşluğuna elektron geçişleri sırasında emisyon spektrumunda keskin hatlar gözlenir. Bu elektron geçişleri karakteristik x-ışını oluşumuna neden olurken, bombardıman etmek için kullanılan parçacıkların enerjilerinin iç kabuklardan elektron sökmeye yetecek kadar yüksek olmaması durumunda, hedef metal atomları ile yaptıkları çarpışmalar ve etkileşimler sonucu enerjilerini yavaş yavaş kaybederek hedef metal atomlarına ait elektronlar değerlik bandına uyarılır. Değerlik bandındaki enerji seviyeleri birbirine oldukça yakın olduğu için bu geçişlerin oluşturduğu ışınlar ve bunlara ek olarak hedef metali bombardıman etmek için kullanılan parçacıkların hedef metal atomları tarafından yavaşlatılması sonucu oluşan ışınlar sürekli spektrumu meydana getirirler.

Şekil 3.4a ve b'de sırasıyla hedef metalin enerji seviyelerindeki geçişler ve bu geçişler sonucu oluşan x-ışını spektrumu verilmektedir.



Şekil 3.4. a) Hedef metal atomlarının enerji seviyelerinde K<sub>α</sub> ve K<sub>β</sub> geçişleri b) Cu metaline ait x-ışını spektrumu

Şekil 3.4a'da gösterildiği gibi hedef metalin K kabuğunda oluşturulan bir elektron boşluğu eğer L kabuğundaki bir elektron tarafından dolduruluyor ise x-ışını spektrumunda K<sub>α</sub> hattının oluşumuna, eğer M kabuğundaki elektron tarafından dolduruluyor ise K<sub>β</sub> hattının oluşumuna neden olur. K<sub>α</sub> hattı, K<sub>α1</sub> ve K<sub>α2</sub> olmak üzere iki bileşene sahiptir. Bunlardan K<sub>α1</sub>, 2p<sub>1/2</sub>'den 1s<sub>1/2</sub> geçişlerini, K<sub>α2</sub> ise 2p<sub>3/2</sub>'den 1s<sub>1/2</sub> geçişlerine karşılık

gelmektedir. Burada s ve p ilgili yörüngeleri 1/2 ve 3/2 ise toplam açısal momentum kuantum sayısıdır. Şekil 3.4b'den görüldüğü gibi oluşan bu  $K_\alpha$  hattı,  $K_\beta$  hattına göre daha şiddetlidir.

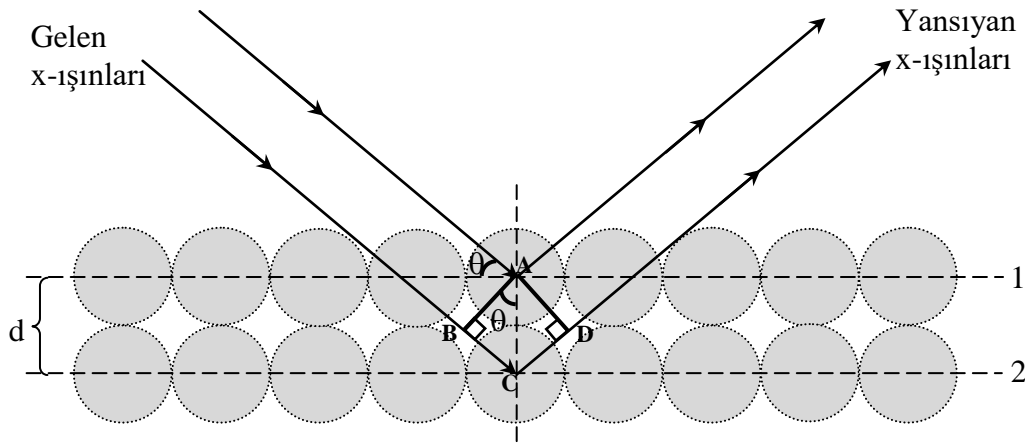
Şekil 3.4b'de görülen  $\lambda_{SW}$  ise hedef metal tarafından durdurulan elektronlar tarafından yayınlanan sürekli spektrumun mümkün olan en yüksek enerji seviyesini temsil etmektedir. Bu durumda elektronlar sahip oldukları enerjinin hepsini

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12,4}{V(kV)} = \frac{12,4}{E(keV)} \quad (3.2)$$

bağıntısına uygun olarak yayınladıkları fotona aktarabilir (Smith, 1990; Yıldız ve ark., 1997; Pecharsky ve Zavalij, 2009).

### 3.3.3. X-ışınları İle Kristal Yapı Analizi

X-ışınları bir malzeme ile etkileştiğinde Şekil 3.5'te gösterildiği gibi, gelen x-ışınlarının bir kısmı kristali oluşturan yüzeye yakın düzlemlerdeki atomlar tarafından saçılmaya uğrarken, saçılmayan x-ışınları ise bir alt düzlem atomları tarafından saçılmaya uğrar ve bunun sonucunda da ekran üzerinde farklı şiddetlerde kırınım desenleri elde edilir (Kittel, 1996; Yıldız ve ark., 1997).



Şekil 3.5. Kristal düzlemlerinden x-ışınlarının yansıması.

Şekil 3.5'te gösterildiği gibi farklı düzlemlerden saçılan x-ışınlarının yapıcı bir girişim deseni oluşturabilmesi için saçılan x-ışınlarının aynı faza sahip olmaları gerekmektedir. Bu nedenle  $BC+CD$  yol farkının gelen x-ışınının dalgaboyunun tam

katlarına eşit olması gerekmektedir. Bragg yasası olarak bilinen bu durum

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.3)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Burada  $\lambda$  kullanılan ışının dalga boyu,  $d$  düzlemler arası mesafe,  $\theta$  ise gelen ışının kristal yüzeyi ile yaptığı açısı olup, Bragg açısı olarak isimlendirilir (Smith, 1990; Kittel, 1996).

Deneysel olarak, kırınım deseninin oluşması için yukarıda Bragg yasası ile verildiği gibi, gelen x-ışınının dalgaboyu ve gelme açısının uygun değerlerde olması ve kırınım şartını sağlaması gerekmektedir. Bu iki parametrenin değiştirilmesi esasına dayanan üç farklı x-ışını kırınım metodu bulunmaktadır (Aydoğan, 2011).

Bunlardan ilki, tek kristal malzemelerinin incelendiği Laue metodudur. Bu metotta, sürekli dalga boylarında x-ışını veya nötron radyasyonunun önüne tek kristal yerleştirilmesiyle kırınım deseni elde edilebilmektedir. Bu metot, kırınım deseninin oluşturulduğu filmin yerleştirildiği konuma bağlı olarak, geçirmeli veya geri yansıtımlı Laue metodu olarak ikiye ayrılmaktadır. Geçirmeli Laue metodunda film, örneğin arkasına yerleştirilmiştir ve örnekten kısmen geçen x-ışınları film üzerinde görüntü oluşturur. Daha büyük kristallerin ve x-ışını geçirmeyen malzemelerin incelendiği Geri yansıtımlı Laue metodunda ise film x-ışını kaynağı ile örnek arasına yerleştirilir. Örneğe çarpan x-ışınları kırınıma uğrayıp geride kalan filme çarparak kırınım desenini oluştururlar.

Laue metodunda, sürekli dalgaboyuna sahip x-ışınları kullanıldığı için, doğru açığa karşılık gelen dalgaboyu kendiliğinden seçilmiş olur. Ancak film üzerindeki her kırınım noktasına gelen ışının dalgaboyu kesin olarak bilinmediği için, örneğe ait kristal düzlemleri arasındaki mesafenin tam olarak bilinmesi mümkün olmasa bile, kristal düzeni hakkında bilgi vermektedir. Özellikle örgü parametreleri bilinen bir malzeme için, malzemenin yönelimini belirleme konusunda oldukça kullanışlıdır.

Diğer bir yöntem olan döner kristal metodunda tek dalgaboylu x-ışını kullanılarak tek kristal malzemeler incelenmektedir. Silindirik bir filmin tam merkezine ve x-ışınlarının gelme doğrultusuna dik bir eksen üzerine yerleştirilen örneğin döndürülmesi sonucu, gelen x-ışınının dalgaboyu ve gelme açısı Bragg kırınım koşulunu sağlayarak, film üzerinde kırınım deseni oluşturulur. Bilinmeyen kristal yapıların belirlenmesine olanak sağlayan bu tekniğin en büyük avantajı, film üzerinde elde edilen kırınım desenlerinden, farklı düzlemlerin kolaylıkla birbirinden ayırt edilebilmesidir.

Toz kırınım metodu veya diğer bir adıyla Debye-Scherrer metodunda ise,

incelenecek malzeme toz haline getirilir ve bir cam çubuğa yapıştırılarak x-ışını demeti içerisine yerleştirilir. Tesadüfî yönelime sahip toz parçacıklarından bazıları, gelen x-ışını ile Bragg koşulunu sağlayacaktır. Kullanılan x-ışının dalgaboyu bilindiği için,  $\theta$  açıları ölçülerek düzlemler arası mesafe hesaplanabilir. Bu metot, büyük bir tek kristal elde edilemediği zaman kristal yapısını belirlemek için kullanılan bir metottur. Tek kristal kullanılmadan polikristal malzemelerin kırınım desenlerinin elde edilmesine olanak sağlar (Aydoğan, 2011).

X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen bilgiler kullanılarak, kübik ve hekzagonal kristal sistemleri için örgü sabitleri, birim hücre hacimleri gibi parametreler sırasıyla

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \text{ ve } V = a^3 \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \text{ ve } V = 0,866a^2c \quad (3.5)$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada  $d$ , düzlemler arası mesafeyi,  $hkl$  miller indisleri,  $a$  ve  $c$  örgü sabitlerini,  $V$  ise birim hücre hacmini temsil etmektedir. Ayrıca Debye-Scherrer bağıntısı olarak bilinen

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.6)$$

eşitliği ile ortalama kristal büyüklükleri ( $D$ ) hesaplanabilir. Burada  $\lambda$ , kullanılan x-ışını dalgaboyu,  $\beta$  maksimum şiddete sahip pikin yarı pik genişliği (rad),  $\theta$  ise Bragg açısıdır (Cullity, 1956).

Polikristal malzemeler, farklı yönelimlere sahip çok sayıda tek kristalden meydana gelmektedir. Fakat bu kristaller ne kadar fazla olursa olsun bütün yönelimlerinin farklı olması anlamına gelmez. Aynı yönelime sahip kristallerin sahip olduğu baskın yönelim, tercihli yönelim olarak isimlendirilir ve her bir kırınım piki için yapılanma katsayısı



$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad (3.7)$$

bağıntısı ile hesaplanılarak tercihli yönelim belirlenebilir. Burada  $TC$ , yapılanma katsayısı,  $I$  ilgili pike ait kırınım desenlerinde görülen şiddet,  $I_0$  ilgili pike ait referans kartlardan alınan standart şiddet,  $N$  ise desen üzerinde görülen kırınım piki sayısıdır (Nasser ve ark. 1998).

Kristal örgü içerisindeki atomların, ideal örgü noktalarından farklı bir konuma yerleşmesi kristal içerisinde yerel gerilmelere (mikro gerilmelere) neden olur. Söz konusu mikro gerilmeler, herhangi bir kusur içermeyen kristaldeki konumlarına göre, atomların yer değiştirmelerine karşılık gelir. Kristal içerisindeki dislokasyon kusurları bu tür atomların yer değiştirmelerine neden olur. Bu mikro gerilmelerin miktarı ( $\varepsilon$ ) x-ışını kırınım desenlerinde görülen piklerin genişliklerin bir ölçüsü olarak

$$\varepsilon = \beta / 4 \tan \theta \quad (3.8)$$

bağıntısı ile verilmektedir (Pecharsky ve Zavalij, 2009; Guinebretière, 2007).

### 3.4. Filmlerin Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

İnce filmlerin yüzey dağılımları mikron ve mikron altı ölçekte tamamıyla homojen değildir. Filmlerin sahip oldukları yüzey özellikleri, optik ve elektriksel özellikleri gibi bir takım fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle iki veya daha fazla ince film katmanının arka arkaya büyütülmesiyle oluşturulan eklem çalışmalarında eklem ara yüzeyindeki değişimler üretilen cihazların performanslarını belirlemektedir. Bu nedenle yarıiletken ince filmlerin yüzey özelliklerinin uygun deneysel yöntemler ile incelenmesi gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan yüksek çözünürlüklü teknikler, taramalı uç mikroskopisi ve elektron mikroskopisi olarak iki grupta incelenebilir.

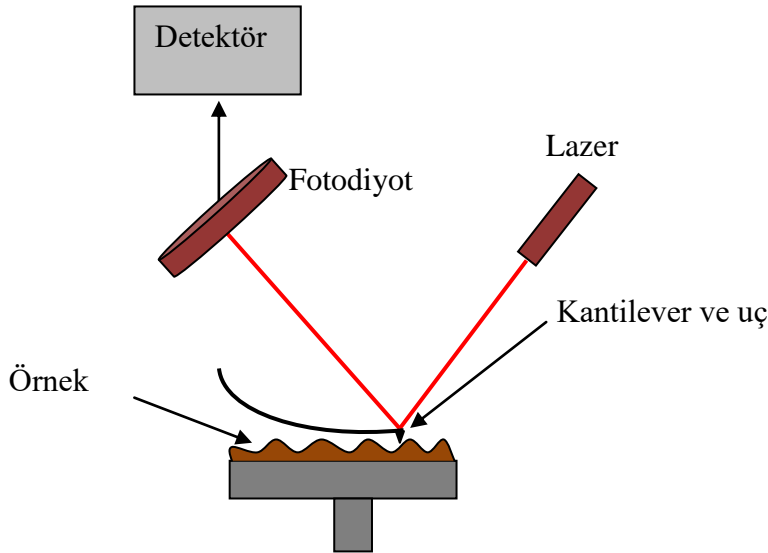
Taramalı uç mikroskopları, kuantum mekaniksel tünelleme akımları yardımıyla yüzeyin belirlendiği taramalı tünelleme mikroskopisi (STM); belirli bir rezonans frekansında titreşen bir uç ve örnek arasındaki etkileşim kuvvetlerinin ölçülmesine dayanan atomik kuvvet mikroskopisi (AFM); malzeme yüzeyinin iletken bir AFM

probuyla etkileşmesiyle, yüzey potansiyelinin ve iş fonksiyonu özelliklerini ölçmek için kullanılan ve AFM tabanlı bir teknik olan Kelvin prob kuvvet mikroskopisi (KPFM); AC gerilim uygulanarak, kapasitansın ölçülmesine dayanan taramalı kapasitans mikroskopisi (SCM); kontak modda AFM probu ile örnek arasına gerilim uygulayarak akımın ölçülmesine dayanan iletken atomik kuvvet mikroskopisi (C-AFM) olarak çeşitlenmektedir.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) veya geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) gibi elektron mikroskobu tekniklerinde, oldukça düşük boyutlarda görüntü alınmasına olanak sağlamasının yanı sıra mikro-yapıların, malzeme bileşimlerinin analiz edilmesine de olanak sağlanmaktadır. SEM ile yığın (bulk) malzemelerin analizinin gerçekleştirilebildiği gibi, TEM ile ince örnekler incelenebilmektedir (Rau ve ark., 2011).

### 3.4.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

AFM, sonunda küçük bir uç bulunan kantilever şeklindeki prob, lazer, dört bölgeli fotodiyot ve tarama biriminden oluşur. Tarama birimi ise genellikle piezoelektrik elemanlardan yapılır. Kantileverin sonuna odaklanan lazer demeti, buradan dört bölgeli foto diyota yansıtılır ve böylelikle kantileverde meydana gelen bükülmeler yüksek hassasiyetle dedekte edilir. Tipik bir kantilever 100  $\mu\text{m}$  uzunluğa, 20  $\mu\text{m}$  genişliğe ve 0,1 $\mu\text{m}$  kalınlığa sahip silikon, silikon oksit ya da silikon nitrat malzemelerden yapılabilir (Schroder, 2006; Rau ve ark., 2011).



Şekil 3.6. AFM çalışma prensibi şematik gösterimi.

AFM mikroskobu temas ve temassız olmak üzere iki farklı modda çalışır. Örnek ile uç arasındaki etkileşimler temas modunda, kantileverin statik bükülmesinde değişimlere neden olur iken, temassız modunda ise kantilever salınımının rezonans frekansında değişimlere neden olur.

Temas modunda, uç ile örnek yüzeyi arasındaki temas noktası, uç ile yüzey arasındaki mesafe ile tanımlanmaktadır. Bu mesafede çekici kuvvetlerin yerini, iyon çekirdekleri ve uçta bulunan atomların elektron bulutları arasındaki kısa erimli Coulomb ve Pauli itici kuvvetler alır. Adhezyon kuvvetinin baskın olduğu reaktif örnek yüzeyleri için, adhezyon kuvveti nedeniyle kantilever ucu ve örnek birbirinden ayrılmaz, bu durum bazen örnek yüzeyi üzerinde tahribata neden olmaktadır.

Temassız modda, bir piezoelektrik eleman kullanılarak kantilever rezonans frekansında salınım gerçekleştirir. Dört bölgeli fotodiyot ise, uç ile örnek arasındaki etkileşimlerden kaynaklı olarak salınımda meydana gelen değişimleri görüntülemek için kullanılır. Temassız modda örnek yüzeyi ve uç arasındaki etkileşim kuvvetleri manyetik, elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri gibi uzun erimli çekici kuvvetlerdir. Temassız modda, uç tarafından örnek yüzeyine uygulanan kuvvetler oldukça az olduğu için, biyolojik ya da polimer örnekler gibi yumuşak örneklerin görüntülenmesinde tercih edilen bir yöntemdir (Fukui ve ark., 1997; Ramachandran ve ark., 1998; Rau ve ark., 2011).

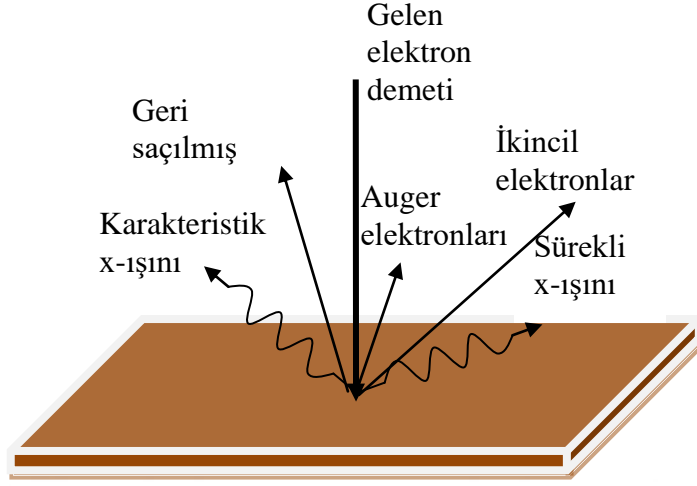
### **3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu, ince film yüzeylerinin görüntülenmesi için en çok tercih edilen tekniklerden biridir. Birkaç nanometre mertebesinde çözünürlükte, malzemelerin yüzey topografisi hakkında bilgi vermesinin yanı sıra malzemenin elemental bileşimi hakkında veri elde edilmesine olanak sağlar.

SEM ile örneğin büyütülmüş görüntüsünü elde etmek için yüksek enerjili elektron demeti ile örnek yüzeyi bombardıman edilir, bu süreçte kullanılan elektron demetinin enerjisi ( $E_b$ ) ve elektron demet akımı ( $I_B$ ) önemlidir. Hızlandırma gerilimi ile ayarlanan elektron demetinin enerjisi, örnek malzeme içerisine nüfuz ettiği derinliği belirlerken, elektron demet akımı ise, elektron demeti içerisinde bulunan saniyedeki elektron sayısını etkiler.

Örnek yüzeyinin bombardımanı sonucunda Şekil 3.7’de görüldüğü üzere, örnek yüzeyinden sürekli ve karakteristik x-ışınlarının yanı sıra farklı enerjili elektron yayılımı meydana gelir. Taramalı elektron mikroskobu ile görüntü elde etmek için, elektron bombardımanı sonucu örnek tarafından salınan ikincil elektronlar veya geri saçılmış

elektronlar kullanılır.



Şekil 3.7. Örneğin elektron demeti ile bombardımanı sonucu oluşan elektron ve foton salınımları

İkincil elektronlar 3–5 eV aralığında düşük enerjiye sahiptir. Bu nedenle örnek yüzeyinden birkaç nanometre mesafelerde gözlenebilir. Düşük enerjiye sahip oldukları için ikincil elektronlar, besleme uygulanmış detektör ile kolaylıkla gözlenebilir. Esasen ikincil elektronlar, SEM'deki topografik kontrast için, diğer bir deyişle, yüzey dokusunun ve pürüzlülüğünün görselleştirilmesi için kullanılır.

Geri saçılmış elektronlar ise SEM görüntüsü elde edilmesi için kullanılan diğer bir yöntemdir. 50 eV'dan daha yüksek enerjiyle yüzeyden yayılan, geri saçılmış elektronlar topografik bilginin yanı sıra malzeme bileşimi hakkında bilgi verir. Geri saçılmış elektronlardan elde edilen görüntünün yatay çözünürlüğü, ikincil elektronlardan elde edilen görüntülerden oldukça kötü olmasına rağmen, örnek yüzeyinin altında, derin bölgelerden bilgi alınmasına olanak sağlar.

Günümüzde SEM cihazları, enerji dağılımlı x-ışını detektörleri (EDX) ile donatılmıştır. EDX detektörü ile örnek yüzeyinden yayılan karakteristik x-ışınları dedekte edilerek malzemenin elemental bileşenleri hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu teknik, enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi olarak bilinir (Zhou ve Wang, 2006; Rau ve ark., 2011).

### 3.5. Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

İkili doğası gereği ışık, dalga özelliğinin yanı sıra, belirli enerjilere sahip fotonlardan oluşmaktadır. Işığın sahip olduğu bu enerji, frekansına veya dalgaboyuna bağlı olarak

$$E = h\nu = hc/\lambda = 1240/\lambda(nm) \quad (3.9)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada  $h$  Planck sabiti,  $c$  ışık hızı,  $\nu$  ışığın frekansı,  $\lambda$  ise dalgaboyudur. Herhangi bir dielektrik malzemede gözlendiği gibi, ışık yarıiletken malzeme ile etkileştiği zaman yansıtırlık, geçirgenlik ve soğurma olayları gözlenir. Yarıiletken malzemenin ışık ile etkileşimi sırasında görülen bu olaylar büyük ölçüde ışığın enerjisine (ya da dalgaboyuna) bağlıdır (Grundmann, 2010).

Işık bir malzeme içerisinde ilerlerken sahip olduğu hız ( $v$ ), boşluktaki sahip olduğu hızdan ( $c$ ) farklıdır. Işığın bu farklı ortamlardaki hızlarının birbirine oranı malzemenin kırılma indisi ( $n$ ) ile ilişkili olup

$$n = c/v \quad (3.10)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Yarıiletken malzemenin sahip olduğu kompleks kırılma indisi ise

$$n = n_0 - ik \quad (3.11)$$

ile verilir. Burada  $n_0$  kompleks kırılma indisinin reel kısmı,  $k$  ise sönüm katsayısıdır. Kırılma indisinin reel kısmı

$$n_0 = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (3.12)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $R$  yansıma katsayısıdır. Kompleks kırılma indisinin sanal kısmı olan sönüm katsayısı ile malzemenin optik soğurma katsayısı ( $\alpha$ ) arasında

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (3.13)$$

şeklinde bağıntı bulunmaktadır (Pankove, 1971, Askeland, 1998).

Işığın soğurulması süreci, yarıiletken malzeme içerisinde geçerken ışığın malzemeye enerji aktarması ile gerçekleşir. Yarıiletkenlerde meydana gelen soğurulma süreçleri bölüm 3.5.1’de detaylı olarak verilmiştir. Işık malzeme içerisinde ilerlerken, malzeme içerisinde aldığı yola ve malzemenin soğurma katsayısına bağlı olarak şiddetinde bir azalma meydana gelir. Bu durum Lambert- Beer eşitliği ile

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.14)$$

şeklinde verilir. Burada  $I_0$ , ışığın başlangıçtaki şiddeti,  $I$  ise  $d$  mesafesini aldıktan sonra sahip olduğu şiddettir. Deneysel olarak soğurma katsayısı, malzemenin soğurma spektrumundan faydalanılarak

$$\alpha = 2,303 \left( \frac{A}{d} \right) \quad (3.15)$$

eşitliği ile verildiği gibi malzemenin sahip olduğu optik soğurmasına ve kalınlığına ( $d$ ) bağlı olarak hesaplanabilir.

Geçirgenlik katsayısı ( $T$ ), ise geçen ışık şiddetinin ( $I$ ), örnek üzerine gelen ışık şiddetine ( $I_0$ ) oranı olarak tanımlanır.  $I_0$  şiddetine sahip bir ışık  $d$  kalınlığına,  $\alpha$  soğurma katsayısına ve  $R$  yansımaya katsayısına sahip bir yarıiletken malzeme üzerine düşürüldüğünde, gelen ışığın  $(1-R)I_0$  kadarlık bir kısmı ilk yüzeyden geçer ve  $(1-R)I_0 e^{-\alpha d}$  kadarlık kesimi ikinci yüzeye ulaşır ve sadece  $(1-R)^2 I_0 e^{-2\alpha d}$  şiddetine sahip ışık ikinci yüzeyi geçer. Çoklu iç yansımalar da dikkate alınarak toplam geçirgenlik

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.16)$$

olarak yazılır. Eğer  $\alpha d$  büyük ise (3.14) eşitliğinin paydasında yer alan ikinci terim ihmal edilir ve

$$T \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.17)$$

şeklinde yazılabilir (Pankove, 1971; Schroder, 2006; Grundmann, 2010).

### 3.5.1. Yarıiletkenlerde Soğurma Olayları

Soğurma sürecinde, malzeme üzerine düşürülen, enerjisi bilinen bir foton, enerjisini elektrona aktararak düşük enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyesine uyarır. Böylelikle, soğurma spektrumu yardımıyla bir yarıiletkenin enerji durumlarının dağılımı ve enerji bant yapısı hakkında doğrudan ve kolaylıkla bilgi sahibi olunabilir.

Foton soğurulması sonucunda, valans bandından iletim bandına geçişler, safsızlık bantlarından iletim bandına veya valans bandından safsızlık bantlarına geçişler, safsızlık bantları arasındaki geçişler, yasak enerji aralığı içerisinde yer alan kirlilik seviyeleri arasındaki geçişler gibi elektronun daha yüksek enerji seviyelerine geçişi söz konusudur. Bunun yanı sıra elektron-hol çiftlerinin oluşturduğu eksitonlar ve örgü titreşimleri de düşük enerjili fotonların soğurulmasında önemli yer tutmaktadır (Pankove, 1971)

Eğer fotonun enerjisi, yarıiletken malzemenin sahip olduğu yasak enerji aralığından küçük ise ( $h\nu < E_g$ ), valans bandından iletim bandına elektron uyarılması gerçekleşmeyecektir. Bunun yerine foton soğurulması, örgü titreşimlerinin (fononlar) uyarılması ve serbest taşıyıcıların aynı bant içerisinde daha yüksek enerji seviyelerine uyarılmasına neden olacaktır (Li, 2006). Bu süreçte enerji korunumu foton soğurulması ile sağlanır iken momentum korunumu fononlar aracılığı ile örgü etkileşimleri veya iyonize olmuş safsızlıklar tarafından saçılmalar ile sağlanır. Serbest taşıyıcılar tarafından soğurulma, taşıyıcı yoğunluğu ve dalgaboyu ile birlikte  $\lambda^p$  ile ilişkili olarak yavaşça artar. Burada p, 1.5 ile 3.5 arasında değerler alır. Drude teorisine göre, yarıiletken örgüleri ile çarpışmalar çeşitli saçılmalara neden olur. Akustik fononlar tarafından saçılmalar  $\lambda^{1.5}$  ile orantılı olarak soğurmanın artmasına yol açar iken optik fonon saçılmalarından kaynaklanan soğurulma dalgaboyuna  $\lambda^{2.5}$  ile bağlıdır. İyonlaşmış safsızlıklar tarafından saçılmalar yoluyla gerçekleşen soğurulma ise teorideki yaklaşımlara bağlı olarak dalgaboyuna  $\lambda^3$  ya da  $\lambda^{3.5}$  ile bağlıdır.

Safsızlık konsantrasyonuna bağlı olarak bu saçılma mekanizmalarından herhangi biri baskın olsa bile pratik olarak bu üç sürecin hepsi eş zamanlı olarak da gerçekleşebilir. Bu durumda serbest taşıyıcılar tarafından soğurulma bu üç sürecin toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir (Pankove, 1971).

$$\alpha = A\lambda^{1.5} + B\lambda^{2.5} + C\lambda^{3.5} \quad (3.18)$$

Bileşik yarıiletkenlerde, farklı tür atomların birbiri ile oluşturduğu bağlar, elektrik

dipollerini oluşturur. Belirli titreşim moduna sahip bu dipoller, titreşim frekansına eşit frekansa sahip ışık ile etkileşime girdiklerinde enerji soğurabilirler. Kristal örgüleri tarafından soğurma olarak adlandırılan bu olay, elektromanyetik spektrumun uzak kızılötesi bölgesinde meydana gelir ve çok düşük enerjili fotonların soğurulması anlamına gelir (Pankove, 1971).

Saf olmayan veya farklı elementler ile katkılanmış yarıiletken malzemelerde yasak enerji aralığı içerisinde yerleşmiş enerji seviyeleri bulunmaktadır. Yasak enerji aralığı içerisinde yer alan yerleşmiş safsızlık enerji seviyeleri foton soğurulmasında önemli bir etkiye sahiptir. Bu enerji seviyeleri n-tipi katkılamaya sahip yarıiletkenlerde donör enerji seviyesi ( $E_D$ ) olarak adlandırılır ve yasak enerji aralığı içerisinde iletim bandı yakınında oluşur iken p-tipi katkılamaya sahip malzemelerde akseptör enerji seviyesi ( $E_A$ ) olarak isimlendirilir ve valans bandı yakınında oluşur.

Donör enerji seviyesi ile iletim bandı arasındaki geçişler veya valans bandı ile akseptör enerji seviyesi arasındaki geçişler, düşük enerjili fotonların soğurulması ile gerçekleşebilir. Soğurmanın gerçekleşebilmesi için fotonun enerjisi, en azından, safsızlık atomunu iyonlaştırmak için gerekli olan iyonizasyon enerjisine ( $E_i$ ) eşit olmalıdır. Bu enerji ise elektromanyetik spektrumun uzak kızılötesi bölgesine karşılık gelmektedir. Bunun yanı sıra eğer fotonun enerjisi (3.20) eşitliğinde verildiği gibi yasak enerji aralığı ile safsızlık atomunun iyonizasyon enerjisi farkından büyük ise, valans bandından donör enerji seviyesine veya akseptör enerji seviyesinden iletim bandına geçişler meydana gelebilmektedir.

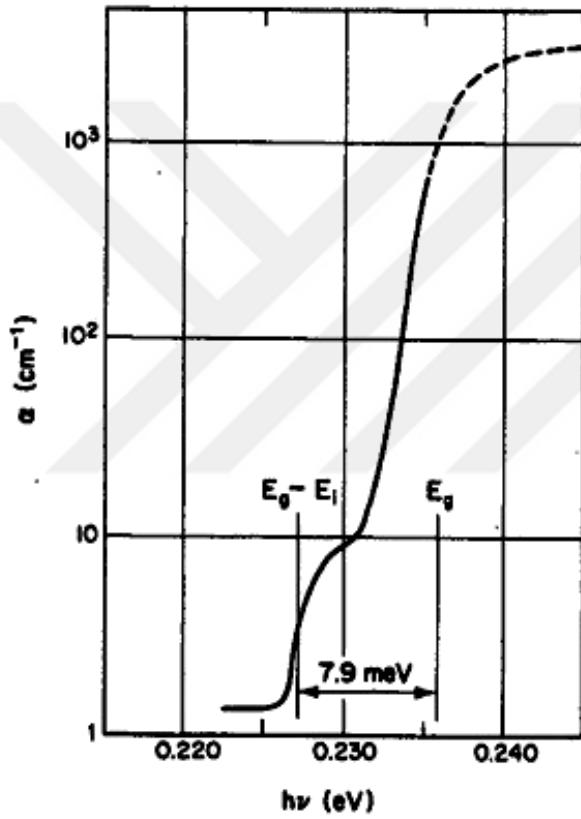
$$h\nu > E_g - E_i \quad (3.19)$$

Şekil 3.8'de InSb örneğinde verildiği gibi, safsızlık seviyeleri ile bantlar arasındaki bu tür geçişler, soğurma spekturumunda, yasak enerji aralığından  $E_i$  kadar düşük enerji seviyesinde soğurma kenarının oluşmasına neden olur. Pratikte, bant kenarlarındaki sarkmalardan dolayı, sıg safsızlık seviyelerindeki geçişlerin gözlenmesi mümkün olmayabilir. Fakat, iyonizasyon enerjisinin nispeten büyük olduğu derin safsızlık seviyelerinin var olması durumunda soğurma spektrumunda belirgin bir soğurma kenarı gözlenebilir. Eğer malzeme içerisinde akseptör ve donör enerji seviyeleri eş zamanlı olarak görülüyor ise, akseptör enerji seviyeleri kısmen dolu, donör enerji seviyeleri ise kısmen boş olacaktır. Bu durumda



$$h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{\epsilon_r} \quad (3.20)$$

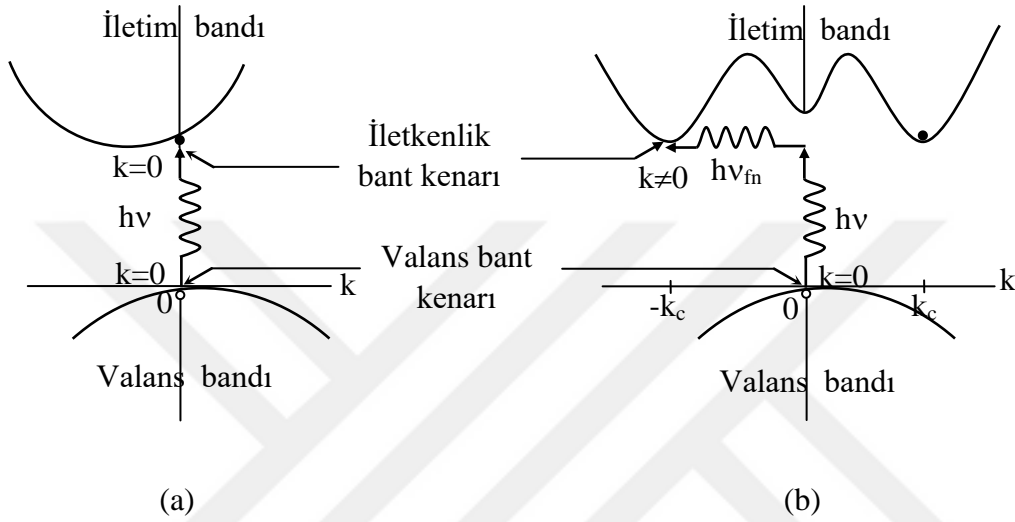
eşitliği ile verilen enerjiye sahip fotonların soğurulması sonucunda akseptör ve donör enerji seviyeleri arasındaki geçişler meydana gelebilir. Burada  $E_D$  ve  $E_A$  sırasıyla donör ve akseptör enerji seviyesini,  $\epsilon_r$  ortamın dielektrik sabiti olmak üzere  $\frac{q^2}{\epsilon_r}$  terimi ise akseptör ve donör arasındaki Coulomb etkileşmesini temsil etmektedir (Pankove, 1971).



Şekil 3.8. InSb için safsızlıklar tarafından soğurulma süreci ( $T \sim 10$  K) (Pankove, 1971).

Temel soğurma olarak adlandırılan soğurma sürecinde, yeterli enerjiye ( $h\nu \geq E_g$ ) sahip fotonlar tarafından elektron uyarılarak, yerinde boşluk bırakarak valans bandından iletim bandına geçer ve bu süreç sonucunda elektron-hol çifti oluşturulur. Birçok yarıiletken malzemede, temel soğurma olayı, elektromanyetik spektrumun UV, görünür ya da kızılötesi bölgelerinde gerçekleşir. Soğurma spektrumunda keskin artışın gözlemlendiği temel soğurma bölgesi, yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığının belirlenmesinde kullanılabilir.

Temel soğurma süreci ile ilgili, direkt ve indirekt bant geçişi olarak adlandırılan iki farklı optik geçiş söz konusudur. Direkt bant geçişli malzemelerde, Şekil 3.9a.'da gösterildiği gibi, enerji-momentum uzayında ( $E$ - $\mathbf{k}$ ) çizilen, valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı  $\mathbf{k}$  değerine sahiptir. İndirekt geçişli malzemelerde ise, Şekil 3.9b'de görüldüğü üzere, valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu farklı  $\mathbf{k}$  değerine sahiptir.



Direkt bant geçişli malzemelerde, valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı  $\mathbf{k}$  değerine sahip olması nedeniyle, yasak enerji aralığına eşit veya daha fazla enerjiye sahip fotonların soğurulmasıyla valans bandından iletim bandına elektron geçişi sırasında

$$h\nu = E_s - E_i \quad (3.21a)$$

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s \quad (3.21b)$$

eşitlikleri ile verildiği gibi enerjinin korunumu yanı sıra momentum korunumu da sağlanmış olunur.

İndirekt bant geçişli malzemelerde ise enerji ve momentumun korunumu gereği foton soğurulması sırasında kendiliğinden gerçekleşen bir fonon salınımı ya da fonon soğurulması gerçekleşir. Bu korunum eşitlikleri de

$$h\nu = E_s - E_i \pm E_f \quad (3.22a)$$

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \quad (3.22b)$$

ifadeleri ile verilmektedir. Burada, fotona eşlik eden fononun dalga vektörü  $\mathbf{q}$  ile, enerjisi ise  $E_f$  ile gösterilmiştir. Bu eşitliklerde (+) işaret fonon salınımını, (-) işaret ise fonon soğurulmasını temsil etmektedir (Pankove, 1971; Li, 2006).

Soğurma kenarı civarında, soğurma katsayısı

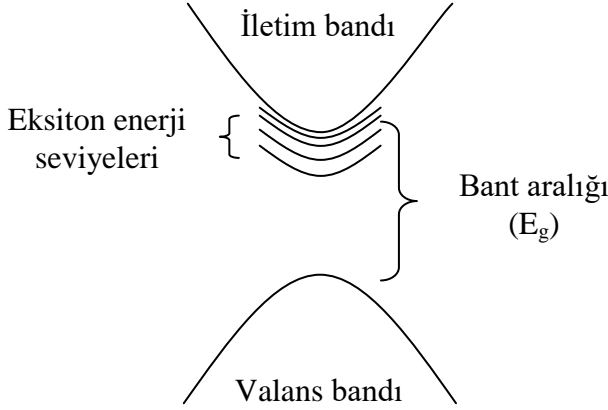
$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.23)$$

bağıntısı ile ifade edilebilir. Burada  $A$  elektron ve hol etkin kütlelerine ve malzemenin kırılma indisine bağlı bir sabit olup  $n$  değeri, izinli direkt geçişler için  $\frac{1}{2}$ , izinsiz direkt geçişler için  $\frac{3}{2}$  ve indirekt geçişler için ise 2 değerini almaktadır. Optik yöntem ile, direkt geçişli bant aralığına sahip yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı, soğurma spektrumundan faydalanılarak, çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiğinin lineer kısmının  $h\nu$  eksenini kestiği nokta kullanılarak belirlenir (Pankove, 1971; Sze, 1981; Li, 2006).

Yukarıda bahsedildiği üzere, enerjisi yasak enerji aralığına eşit veya daha fazla olan fotonların soğurulması sonucunda elektron-hol çiftleri oluşturulur. Genellikle, oluşturulan elektron ve holler birbirinden bağımsız hareket ederler, fakat bazı durumlarda, aralarındaki Coulomb etkileşiminden dolayı birlikte hareket ederek, elektriksel olarak nötr ve hidrojen atomuna benzer, eksiton olarak adlandırılan yeni bir parçacık oluşur. Eksitonlar elektriksel olarak nötr oldukları için, elektriksel iletme katkıda bulunmazlar. İki farklı temel eksiton türü bulunur. Bunlardan ilki, elektron ve hol dalga fonksiyonlarının zayıf bir şekilde örtüştüğü, yani eksiton yarıçapının birçok kristal atomunu kapsadığı eksitonlardır. Warner-Mott eksitonları olarak adlandırılan bu tür eksitonlar genellikle yarıiletkenlerde görülür. İkincisi ise genellikle yalıtkanlarda görülen, örgü sabitleri mertebesinde oldukça küçük yarıçapa sahip eksitonlardır. Bu tür eksitonlar Frenkel eksitonları olarak adlandırılır.

Bir eksiton oluşturmak için gerekli foton enerjisi, birbirinden bağımsız elektron-hol çifti oluşturmak için gerekli enerjiden daha küçüktür. Buradan yola çıkarak, önce eksitonların oluşturulduğu, daha sonra ise eksiton bağlanma enerjisine eşit bir enerji soğurulması ile elektron ve holün birbirinden ayrılacağı düşünülebilir. Oldukça düşük bağlanma enerjisine sahip oldukları için eksitonlar tarafından soğurulmalar çok düşük

sıcaklıklarda alınan soğurma spektrumlarında gözlenebilir (Martínez-Duart ve ark., 2006).



Şekil 3.10. Yasak enerji aralığı içerisinde yer alan eksiton enerji seviyeleri

Teorik olarak yeterli enerjiye sahip fotonların soğurulması sonucunda, valans bandından iletim bandına geçişler sonucunda soğurma spektrumunda keskin bir şekilde artan soğurma kenarı gözlenmesi beklenir. Fakat pratikte, kristal kusurları veya katkı atomlarından kaynaklanan düzensizlikler gibi nedenlerden dolayı enerji bant kenarında dalgalanmalar oluşur. Urbach kuyruğu olarak adlandırılan bu dalgalanmalar, soğurma kenarının üstel olarak artmasına neden olur. Lineer soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı olarak değişimi Urbach kuralı olarak adlandırılan

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E-E_g}{E_0}\right) \quad (3.24)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $E_0$  Urbach parametresi olarak adlandırılır ve deneysel olarak  $\ln\alpha$ 'nın  $h\nu$ 'ye karşılık çizilen grafiğin lineer kısmının eğimi kullanılarak hesaplanır (Pankove 1971;Grundmann, 2010).

### 3.6. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Yarıiletken malzemenin elektriksel iletim mekanizmaları ve elektriksel özdirenc değerleri, taşıyıcı mobiliteleri gibi elektriksel özelliklerini belirleyen parametreler, malzemelerin uygulama alanlarının belirlenmesinde oldukça önemlidir. Yarıiletken malzemelerde serbest taşıyıcı konsantrasyonu metallere göre farklılık gösterse de düşük elektrik alanı altında taşıyıcıların hareketi metallere benzemektedir. Pozitif yüklü bir

holün, elektrik alan altındaki hareket denklemi

$$\mathbf{F} = m_p^* \mathbf{a} = m_p^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q\mathbf{E} \quad (3.25)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $m_p^*$  holün etkin kütlesi,  $q$  ise elementer yüküdür. Bu eşitlikten görüldüğü üzere, sabit bir elektrik alan altında hareket eden holün hızının zamanla lineer olarak artması beklenir. Fakat yarıiletken içerisindeki yüklü parçacığın, iyonize safsızlık atomları ve fononlar ile gerçekleştirdiği çarpışmalar sonucunda enerjisinin büyük bir kısmını veya tamamını kaybeder ve parçacık ikinci bir çarpışmaya kadar tekrar ivmelenerek hızını artırmaya başlar. Bu durumda, (3.26) eşitliğinin düzenlenmesiyle, holün sahip olacağı ortalama hız

$$\mathbf{v}_p = \frac{q\mathbf{E}}{m_p^*} \tau = \mu_p \mathbf{E} \quad (3.26)$$

bağıntısı ile verilir. Burada,  $\tau$  iki çarpışma arasında geçen ortalama süre  $\mu_h$  ise holün mobilitesi olup birim elektrik alan başına sürüklenme hızı olarak tanımlanır. Hollerin elektrik alan altındaki hareketinden kaynaklanan akım yoğunluğu ( $J$ ) ise

$$\mathbf{J} = n_h q \mathbf{v} = n_h q \mu_h \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E} \quad (3.27)$$

olarak yazılabilir. Burada  $n_h$  yarıiletken malzeme içerisindeki hol konsantrasyonunu,  $\sigma$  ise elektriksel iletkenliği temsil etmektedir. Bu durumda holler tarafından sağlanan elektriksel iletkenlik

$$\sigma = n_h q \mu_h \quad (3.28)$$

eşitliği ile verilir. (3.27), (3.28) ve (3.29) eşitlikleri benzer olarak elektronlar için de yazılabilir. Yarıiletken malzemede hollerin yanı sıra elektronlarda eş zamanlı olarak elektriksel iletme katkı sağlayacağı için toplam iletkenlik

$$\sigma = n_h q \mu_h + n_e q \mu_e \quad (3.29)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $n_e$  ve  $\mu_e$  sırasıyla elektron konsantrasyonu ve elektron

mobilitesidir. İletkenlik ve özdirenç arasındaki ilişki yardımıyla elektriksel özdirenç

$$\rho = 1/\sigma = 1/(n_h q \mu_h + n_e q \mu_e) \quad (3.30)$$

şeklinde yazılabilir (Neamen, 2003; Schroder, 2006; Grundmann, 2010).

### 3.6.1. Elektriksel İletkenliğin Deneysel Olarak Belirlenmesi

Bir malzemenin elektriksel iletkenlik türünün ve özdirenç değerlerinin belirlenmesi için farklı teknikler uygulanabilir. Bunlardan ilki olan Hall etkisi ölçümleri yardımıyla malzemenin, iletkenlik türü, taşıyıcı konsantrasyonu, taşıyıcı mobilitesi ve (3.31) eşitliğine uygun olarak elektriksel özdirenç belirlenebilir. Bunun yanı sıra elektriksel özdirenç ölçümleri için, iki uç tekniği ve dört uç tekniğinin yanı sıra van der Pauw metodu da yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, Hall etkisi ölçümlerinin yanı sıra sıcak uç tekniği ile malzemenin iletkenlik türünün belirlenmesi de mümkündür.

#### 3.6.1.1. İki Uç Tekniği

İki uç tekniği, sadece iki metal kontak noktasına gereksinim duyulması nedeniyle uygulanması açısından oldukça kolay bir tekniktir. Bu teknikte her bir metal kontak aynı zamanda akım ve gerilim probu olarak kullanılır. Fakat kullanılan problemlerin sahip oldukları direncin yanı sıra, kontak dirençlerinin de hesaba katılması ile verilerin yorumlanması biraz daha karmaşıktır. Şekil 3.11’te gösterildiği gibi iki metal kontak üzerinden alınan I-V değişimlerinden elde edilen toplam direnç;

$$R_T = \Delta V / \Delta I = 2R_W + 2R_C + R_{yarıiletken} \quad (3.31)$$

şeklinde yazılır. Burada  $R_W$  ve  $R_C$  sırasıyla problemlerin direnci ve kontak direncini temsil etmektedir.

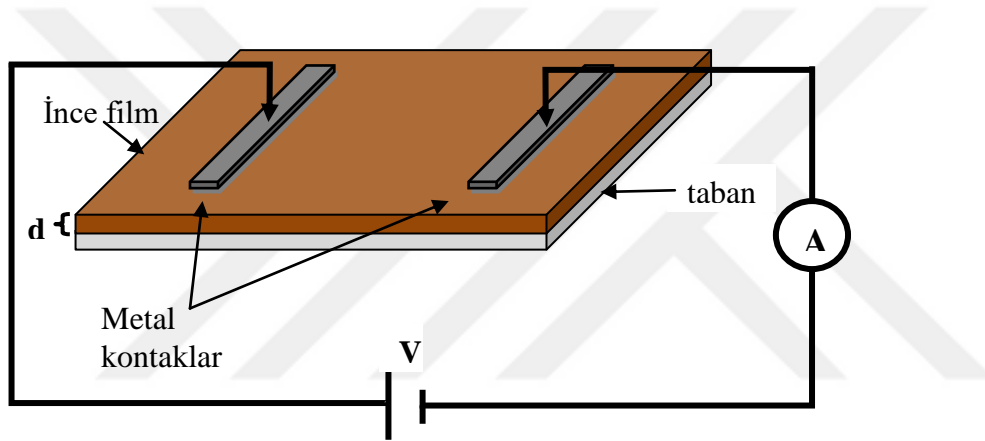
Problemlerin ve metal-yarıiletken arasındaki kontak direnci, malzemenin sahip olduğu direnç ile kıyaslandığında oldukça düşük olduğu için ihmal edilebilir. Bu durumda (3.28) eşitliğinde yer alan akım yoğunluğunun ( $J=I/A$ ) birim alan başına geçen akım ve elektrik alanın ( $E=V/L$ ) birim uzaklık başına uygulanan gerilim olduğu göz önüne alınırsa ohm yasası olarak bilinen

$$V = \left( \frac{\rho L}{A} \right) I = RI \quad (3.32)$$

eşitliği yazılabilir. Bu durumda alınan I-V grafiği kullanılarak yarıiletken malzemenin öz direnci

$$\rho = \left( \frac{\Delta V}{\Delta I} \right) \left( \frac{d \times l}{L} \right) \quad (3.33)$$

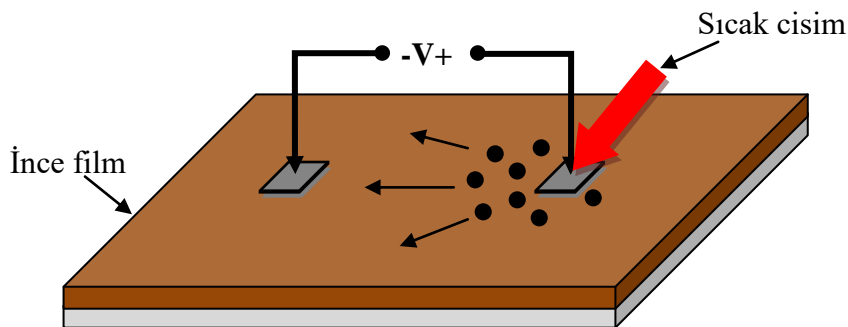
denklemini kullanarak hesaplanabilir. Burada  $d$  yarıiletken malzemenin kalınlığı,  $l$  kontak uzunluğu,  $L$  ise kontaktlar arası mesafedir (Bilgin, 2003; Schoreder, 2006).



Şekil 3.11. İki uç tekniğinin şematik gösterimi

### 3.6.1.2. Sıcak Uç Tekniği

Sıcak uç tekniğinde iletkenlik türü, sıcaklık farkından kaynaklanan termal emk'nın işareti kullanılarak belirlenir. Şekil 3.12'de gösterildiği gibi, örnek yüzeyine yapılan metal kontaktlara bir gerilimölçer bağlanarak deney düzeneği hazırlanır.



Şekil 3.12. Sıcak uç tekniği şematik gösterimi

Gerilimölçerin pozitif kutbuna (+) bağlanan metal kontağa sıcaklık uygulanması sonucunda, kontaklar arası sıcaklık farkı, malzeme içerisinde difüzyon akımı meydana getirecektir. Örneğin n-tipi yarıiletken malzemede ısıtılan uç yakınında termal olarak uyarılan çoğunluk taşıyıcıların (elektronlar) soğuk uca doğru hareket etmesi neticesinde gerilimölçerin sıcak ucunda, soğuk ucuna kıyasla pozitif gerilim meydana gelir. Ters durum p-tipi malzemeler için de geçerlidir. Sıcak uç tekniği  $10^{-3}$  ila  $10^3 \Omega\text{cm}$  aralığında öz dirence sahip malzemelerin iletkenlik türünün belirlenmesinde etkili şekilde kullanılabilir (Schoreder, 2006).





## BÖLÜM 4

### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 4.1. CdS:F İnce Filmleri

##### 4.1.1. CdS:F İnce Filmlerinin Çöktürülmesi

Bu tez çalışmasında katkısız ve farklı oranlarda F katkılı ince filmler ultrasonik spray pyrolysis (USP) tekniği ile 350°C taban sıcaklığında cam tabanlar üzerine püskürtülerek elde edilmiştir.

Öncelikle, başlangıç püskürtme çözeltisi, çöktürülmek istenilen filmlerin bileşenlerine uygun biçimde, Cd, S ve F kaynağı olarak sırasıyla 0.01M kadmiyum asetat [ $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], 0.01M thiourea [ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ] ve 0.01M amonyum florür ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) kimyasal tuzlarının distile su içerisinde çözünmesiyle hazırlanmıştır.

Altaş olarak kullanılan,  $\sim 1 \times 1$  cm boyutlarında kesilmiş mikroskop camların temizliği, ultrasonik su banyosu içerisinde önce 20 dk deterjan+distile su karışımında temizlendikten sonra yine ultrasonik su banyosu içerisinde 20 dk boyunca distile su kullanarak durulama işlemini takiben cam altaşlar filtre kâğıtları ile kurutulmaya bırakılarak tamamlanmıştır. Temizliği tamamlanan cam altaşlar, sıcaklığı  $350 \pm 5^\circ\text{C}$  olacak şekilde ayarlanmış ve demir konstantan termoçift yardımıyla püskürtme süresi boyunca sıcaklık kontrolü gerçekleştirilen ısıtıcı yüzey üzerine yerleştirilmiştir.

Hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisi 5 ml/dk akış hızında ve 30 dk süresince önceden ısıtılmış cam altaşlar üzerine püskürtülmüştür. Püskürtme süresince tortu oluşumunu engellemek için, hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1 atm basınca sahip sıkıştırılmış hava kullanılmıştır. Çözeltinin atomizasyonunun sağlanması için 100 kHz frekansta çalışan ultrasonik başlık kullanılmıştır. Ultrasonik başlık ile altaş arasındaki mesafe  $\sim 35$  cm olarak ayarlanmıştır.

F katkısının CdS ince filmlerinin fiziksel özelliklerinin üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde bulunan Amonyum Florür oranı (%0–2–4–6–8) olacak şekilde değiştirilmiştir. Bütün ince filmler hava ortamında elde edilmiş olup, taban sıcaklığı, çözelti derişimi, çözelti akış hızı, püskürtme süresi, başlık ile altaş arasındaki mesafe, taşıyıcı gaz ve basıncı gibi filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip deneysel parametreler sabit tutulmuştur. Çöktürülen filmlerin kalınlıkları spektroskopik elipsometre cihazı kullanılarak belirlenmiş olup Çizelge 4.1.'de verilmektedir.

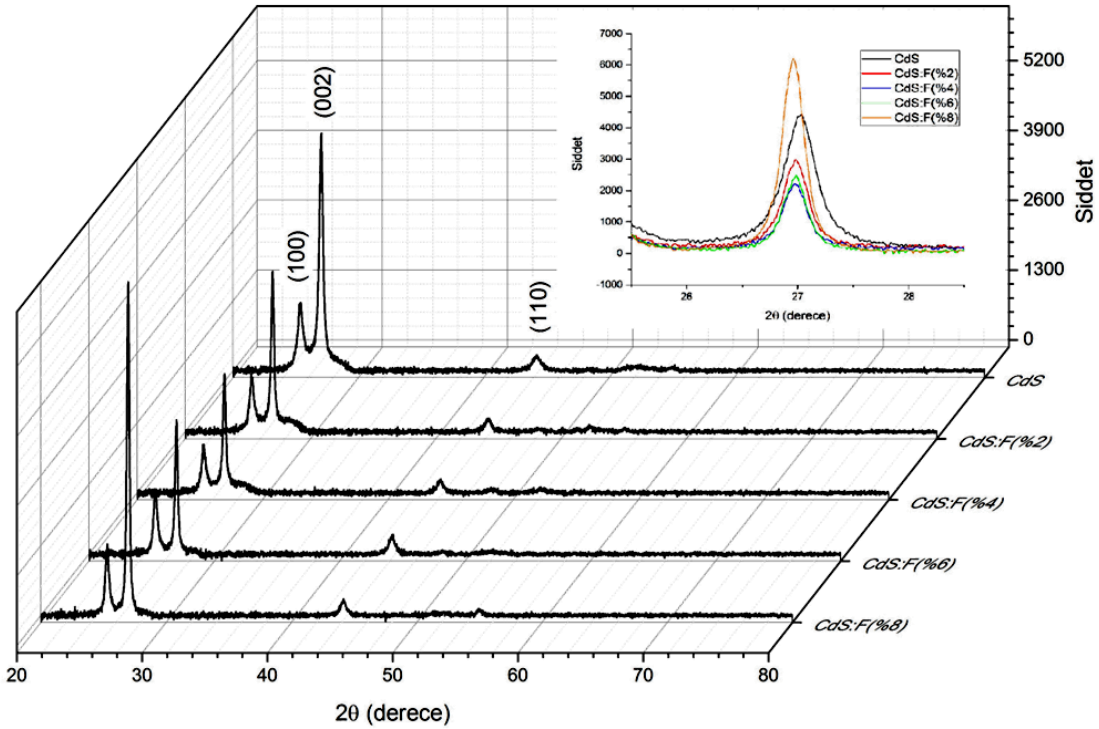
Çizelge 4.1. CdS:F filmlerinin kalınlık değerleri

Malzeme	Kalınlık (nm)
CdS	109
CdS:F (%2)	125
CdS:F (%4)	132
CdS:F (%6)	122
CdS:F (%8)	110

Üretilen CdS:F filmlerinin yapısal, yüzeysel, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenerek F katkısının bu özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

#### 4.1.2. CdS:F İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri

Çöktürülen katkısız ve farklı oranlarda F katkılı CdS ince filmlerinin yapısal özelliklerinin incelenmesi için x-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri referans JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartları ile karşılaştırılarak desen üzerinde görülen piklerin miller indisleri ve ait oldukları kristal sistemleri belirlenmiştir. CdS:F filmlerine ait XRD desenleri Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1. CdS:F ince filmlerinin XRD desenleri

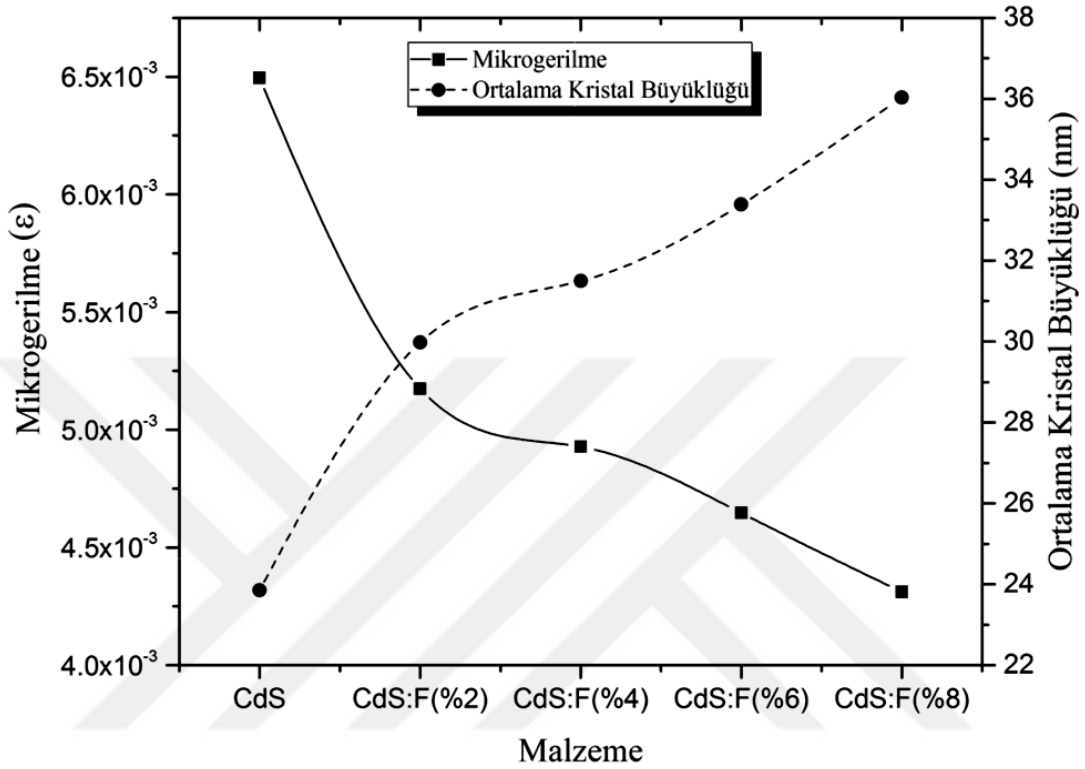
Şekil 4.1’de verilen kırınım desenlerinde birden fazla pikin var olması çöktürülen filmlerin polikristal yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Çöktürülen bütün filmlere ait XRD desenlerinin JCPDS Kart No: 41–1049 ile uyum içerisinde olduğu ve filmlerin hekzagonal kristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. XRD desenleri üzerinde görülen her bir pik için eşitlik (3.7) kullanılarak yapılanma katsayıları (*TC*) hesaplanmış ve yapılanma katsayısı en yüksek pikin yönelimi tercihli yönelim olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte eşitlik (3.6) ve (3.8.) ile hesaplanan ortalama kristal büyüklüğü (*D*) ve mikro gerilmelerin ( $\epsilon$ ) yanı sıra kırınım desenlerinden elde edilen yapısal parametreler Çizelge 4.2’de listelenmiştir.

Çizelge 4.2. CdS:F ince filmlerine ait XRD desenlerinden elde edilen yapısal parametreler

Malzeme	2 $\theta$ (°)	d(Å)	FWHM(°)	hkl	TC	D(nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$
CdS	25.39	3.5052	0.5535	(100)	0.818	15.4	10.7
	27.03	3.2959	0.3578	(002)	1.945	23.8	6.50
	44.25	2.0448	0.8788	(110)	0.237	10.2	9.43
CdS:F (%2)	25.27	3.5212	0.4196	(100)	0.943	20.3	8.17
	26.99	3.3011	0.2846	(002)	1.779	30.0	5.17
	44.28	2.0439	0.6548	(110)	0.0279	13.7	7.02
CdS:F (%4)	25.32	3.5141	0.4233	(100)	0.989	20.1	8.22
	26.97	3.3027	0.2709	(002)	1.653	31.5	4.93
	44.23	2.0462	0.5855	(110)	0.358	15.3	6.29
CdS:F (%6)	25.31	3.5159	0.3865	(100)	1.069	22.0	7.51
	26.99	3.3011	0.2556	(002)	1.513	33.4	4.65
	44.28	2.0439	0.6535	(110)	0.418	13.7	7.01
CdS:F (%8)	25.30	3.5177	0.3488	(100)	0.668	24.4	6.78
	26.96	3.3042	0.2368	(002)	2.134	36.0	4.31
	44.16	2.0491	0.5530	(110)	0.197	16.2	5.95

Şekil 4.1’de verilen grafikten ve Çizelge 4.2’den görüleceği üzere F katkısı ile birlikte tercihli yönelime ait pikin kırınım açısının daha düşük açılara kaydığı ve düzlemler arası mesafelerin biraz arttığı belirlenmiştir. Ayrıca tercihli yönelime ait pikin yarı pik genişliğinde katkı konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak daralma gözlenmiştir. Bu daralma ile birlikte hesaplanan ortalama kristal boyutlarında bir artış görülmektedir.

Hesaplanan mikro gerilme değerleri incelendiğinde katkı konsantrasyonu ile birlikte mikro gerilmelerin azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 4.2’de ortalama kristal boyutunun ve mikro gerilmelerin katkı konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi görülmektedir.



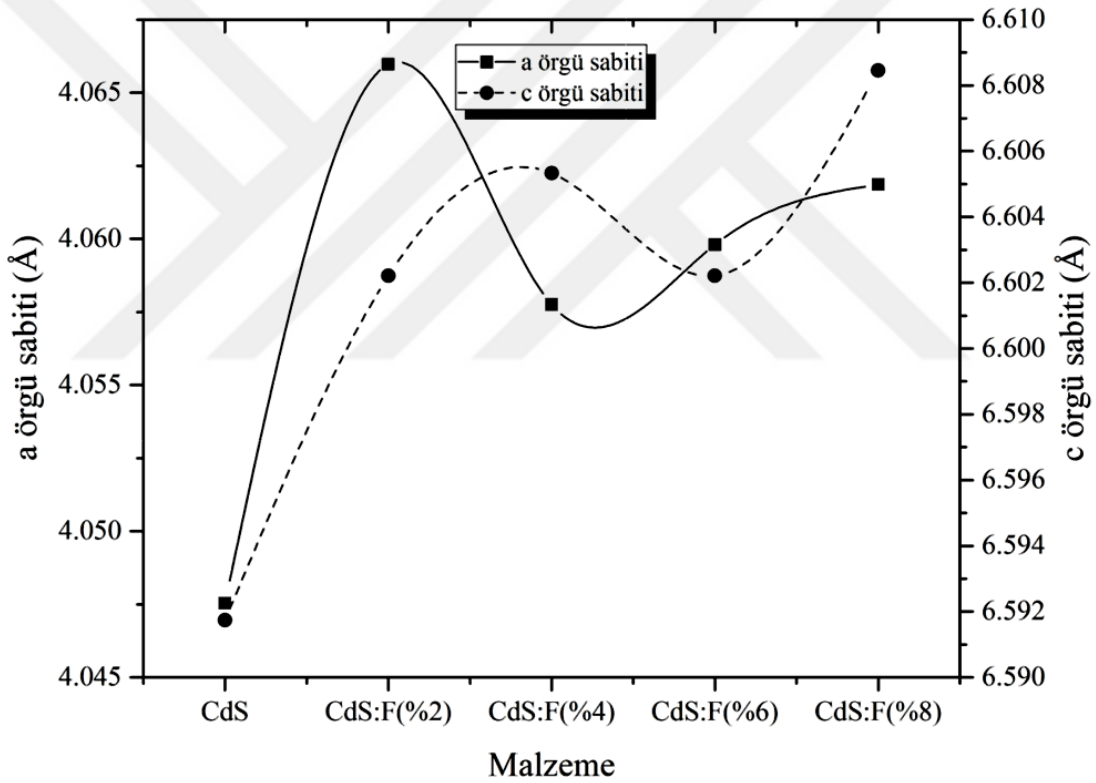
Şekil 4.2. CdS:F ince filmlerin katkı konsantrasyonuna bağlı olarak ortalama kristal büyüklüğü ve mikrogerilme değerlerinin değişimi

Hesaplanan yapılanma katsayıları incelendiğinde, %2–4 ve 6 oranında F katkılı CdS ince filmlerde tercihli yönelime sahip pikin yapılanma katsayısında artan F konsantrasyonu ile birlikte azalma meydana geldiği, fakat %8 oranında F katkılı filmlerde ise tekrar arttığı ve maksimum seviyeye ulaştığı görülmektedir. Çöktürülen filmlere ait örgü sabitleri hesaplanmış ve hesaplanan örgü sabitleri Çizelge 4.3’te referans değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3’ten görüleceği üzere örgü sabitlerin, referans değerlerinden düşük değerlere sahip olup, F katkısıyla birlikte her iki örgü sabitinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Ek olarak örgü sabitlerinin oranı incelendiğinde c/a oranının referans değerlere oldukça yakın olduğu göze çarpmaktadır.

Çizelge 4.3. CdS:F ince filmlerine ait düzlemler arası mesafe ve örgü sabitinin referans değerleri

Malzeme	Deneysel				JCPDS Kart No: 41-1049			
	d(Å)	a(Å)	c(Å)	c/a	d(Å)	a(Å)	c(Å)	c/a
CdS	3.2959	4.0475	6.5917	1.629	3.360	4.140	6.719	1.623
CdS:F (%2)	3.3011	4.0660	6.6022	1.624				
CdS:F (%4)	3.3027	4.0578	6.6053	1.628				
CdS:F (%6)	3.3011	4.0598	6.6022	1.626				
CdS:F (%8)	3.3042	4.0619	6.6085	1.627				



Şekil 4.3. CdS:F ince filmlerin örgü sabitlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi

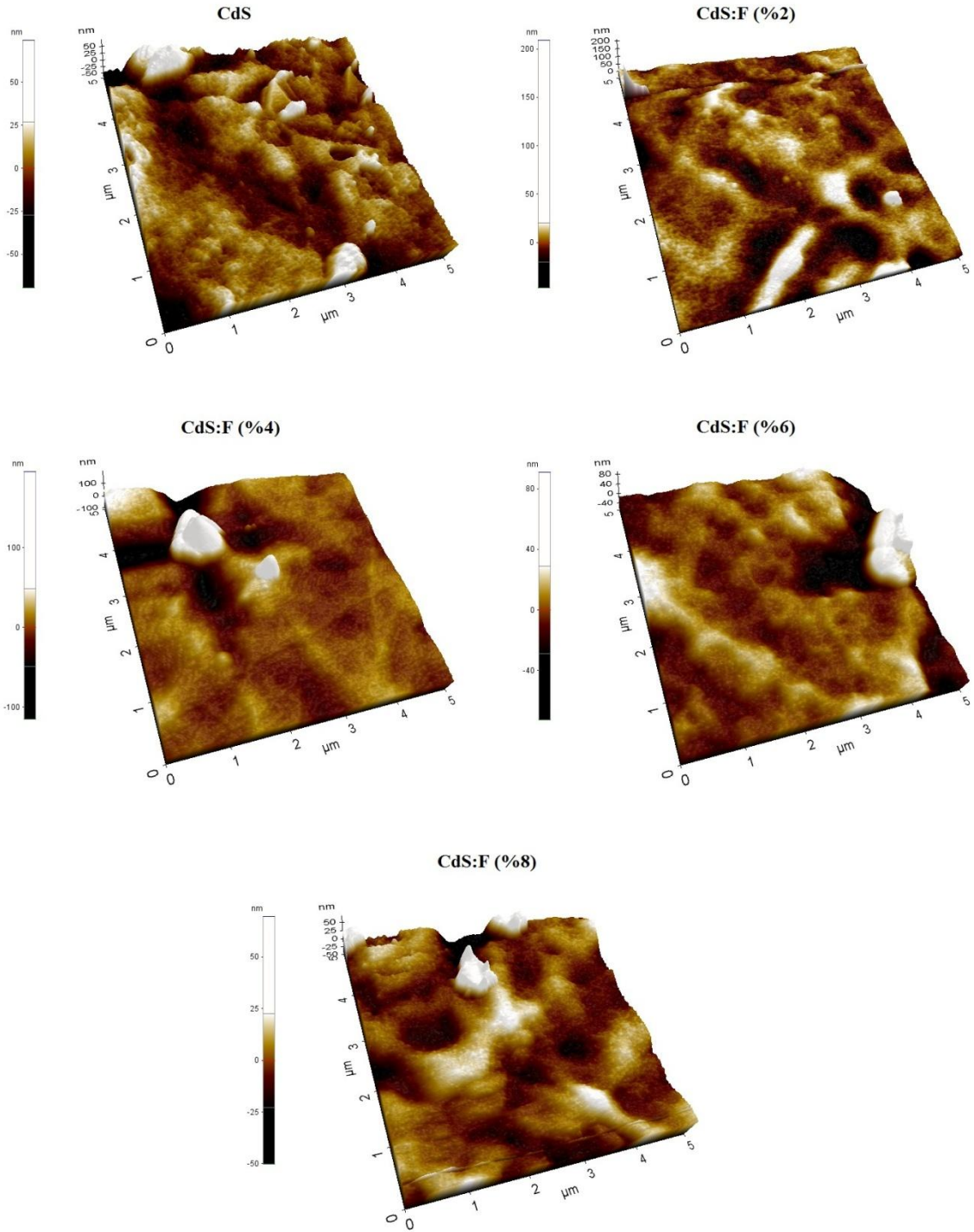
CdS:F ince filmlerine ait XRD desenlerinden elde edilen bütün veriler incelendiğinde, F katkısının CdS ince filmlerinin yapısal parametreleri üzerinde etkisi olduğu ve yapısal özellikleri üzerinde olumlu etki yarattığı belirlenmiştir. Ayrıca, tercihli yönelime ait pik şiddetinin maksimum, yarı pik genişliğinin minimum ve ortalama kristal büyüklüğünün maksimum olması nedeniyle %8 oranında F katkılı filmlerin en iyi yapısal özelliklere sahip olduğunu söyleyebiliriz.

#### 4.1.3. CdS:F İnce Filmlerinin Morfolojik ve Elemental Analizi

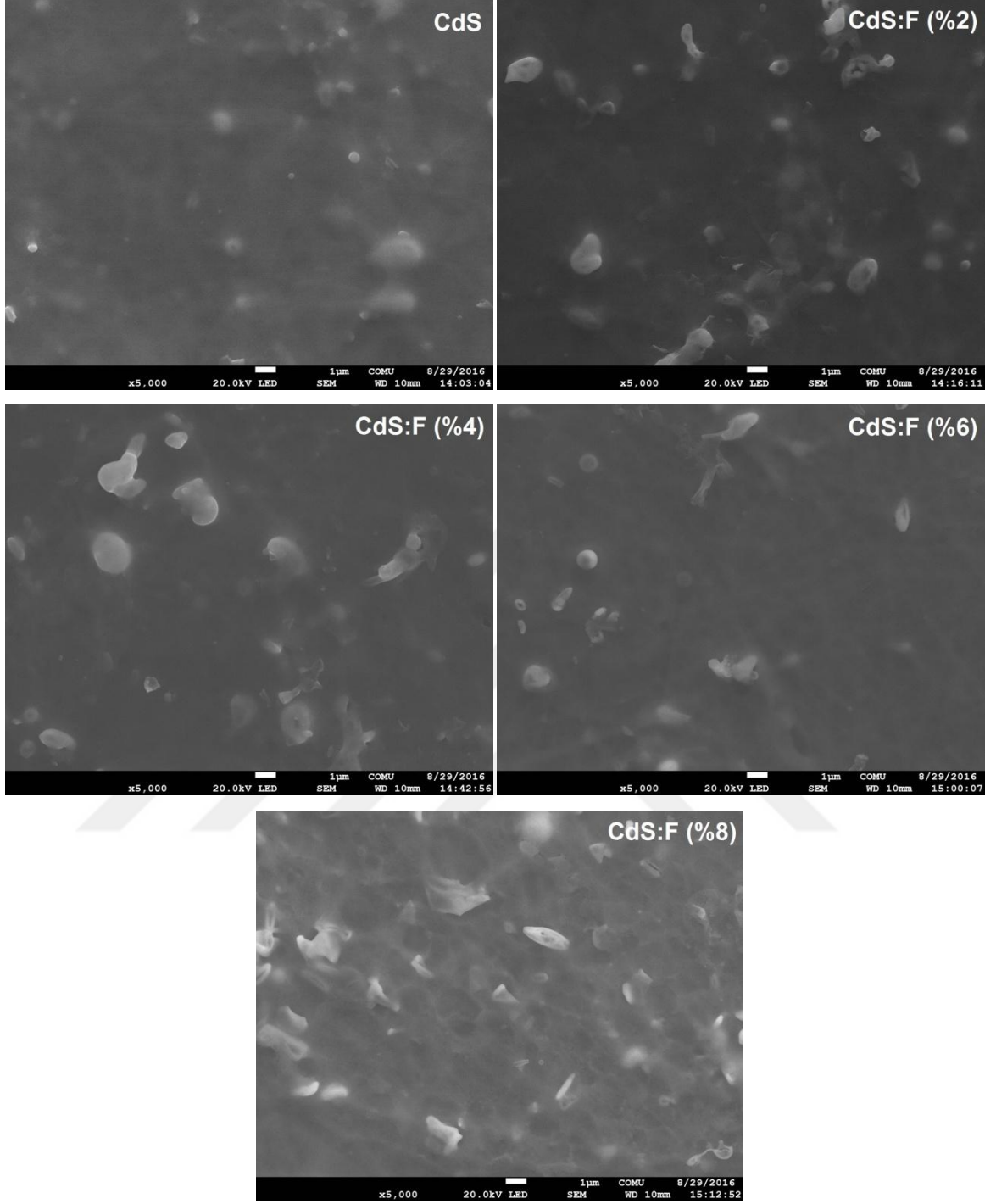
Çöktürülen filmlerin morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla atomik kuvvet mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu yardımı ile yüzey görüntüleri alınmıştır. Buna ek olarak filmlerin elemental analizleri Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi ile incelenmiştir.

CdS:F ince filmlerinin AFM görüntüleri temassız modda Park System XE 70 model atomik kuvvet mikroskobu ile alınmıştır. Şekil 4.4'te CdS:F filmlerine ait 3 boyutlu AFM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntüler incelendiğinde film yüzeylerinde farklı boyut ve morfolojilere sahip beyaz ve siyah bölgelerin var olduğu görülmektedir. Bu siyah noktaların, film yüzeylerinde çukur şeklinde oluşumların meydana gelmesinden, beyaz noktaların ise başlangıç püskürtme çözeltisinin iyi atomize olmaması sonucunda parçacıkların üst üste yığılarak film yüzeylerinde meydana gelen tepecik şeklinde oluşumlardan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bunlara ek olarak F katkısıyla birlikte filmlerin yüzeylerinin daha homojen bir dağılıma ve daha pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları belirlenmiştir. Katkisız filmler için 25 nm civarında olan yüzey pürüzlülüğünün %2, 4, 6 ve 8 oranında F katkılı CdS ince filmleri için sırasıyla 8, 15, 11 ve 9 nm olduğu görülmüştür. Çöktürülen CdS:F ince filmlerinin yüzey pürüzlülüklerine bakıldığında, F katkısının filmlerin yüzey pürüzlülüğünde azalmaya neden olduğunu söyleyebiliriz. Buna ek olarak, AFM görüntülerinden, film yüzeylerinde görülen tepecik oluşumlarının maksimum yüksekliğinin katkisız CdS ince filmleri için bazı bölgelerde 200 nm'ye ulaştığı belirlenmiştir. F katkısı ile birlikte bu yüksekliğin azaldığı ve %8 oranında F katkılı CdS ince filmler için 70 nm'ye kadar düştüğü görülmüştür. Heteroeklem ince film güneş hücrelerinde eklem ara yüzeyinde oluşan kusurlar hücre verimini olumsuz yönde etkilemekte ve bu nedenle homojen dağılıma sahip ara yüzey oluşturulması istenmektedir. Bu çalışmada çöktürülen CdS:F ince filmlerinin yüzeylerinde görülen tepecik oluşumlarının F katkısıyla azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle F katkısının film yüzey homojenliğini arttırdığını söyleyebiliriz.

Çöktürülen katkisız ve farklı oranlarda F katkılı CdS ince filmlerinin morfolojik özellikleri JEOL SEM-7100-EDX Marka model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınan SEM görüntüleri yardımıyla incelenmiştir. Ayrıca eş zamanlı olarak alınan EDX spektrumları ile ince filmlerin elemental analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'te çöktürülen katkisız ve %2, 4, 6 ve 8 oranında F katkılı CdS ince filmlerine ait SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.4. CdS:F ince filmlerine ait AFM görüntüleri

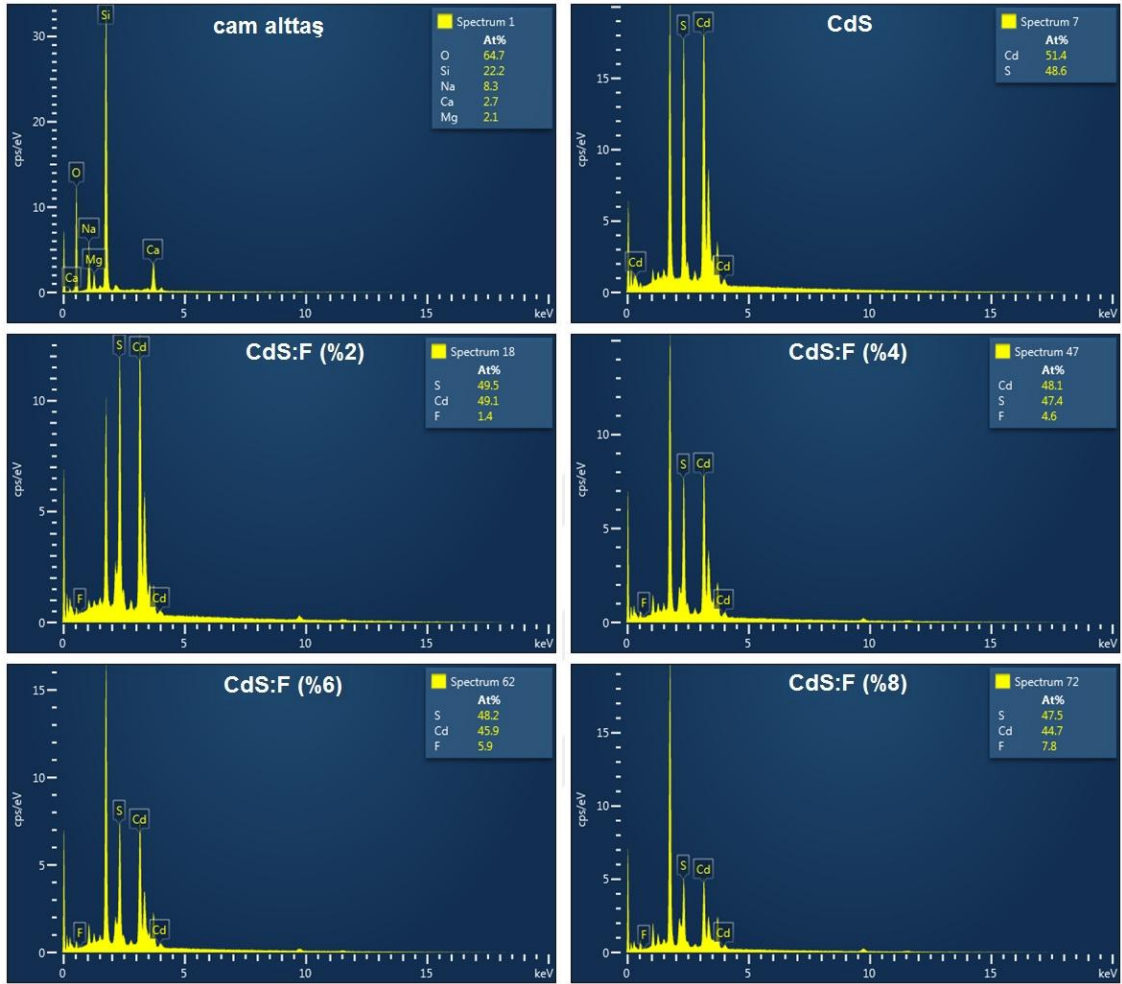


Şekil 4.5. CdS:F ince filmlerine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.5'ten görüleceği üzere film yüzeylerinin hemen hemen homojen olduklarını, herhangi bir çatlak oluşumunun görülmediğini ve tabana tutunmanın oldukça iyi olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca film yüzeylerinde görülen açık renkli bölgelerin, film oluşumu sırasında zayıf çözelti atomizasyonu nedeniyle meydana gelen kümeleşmelerden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Filmlerin elemental analizlerini gerçekleştirmek üzere



alınan EDX spektrumları Şekil 4.6’da verilmektedir. Ayrıca EDX spektrumları yardımıyla belirlenen CdS:F ince filmlerinin elemental dağılımları Çizelge 4.4’te listelenmiştir.



Şekil 4.6. Cam alttaş ve CdS:F ince filmlerine ait EDX spektrumları

Şekil 4.6’den görüldüğü üzere, katkısız CdS ince filmlerde Cd ve S oranları oldukça birbirine yakın olmakla beraber Cd oranının S oranından fazla olduğu görülmektedir. Bilindiği gibi, yapısındaki S boşlukları ve Cd atomlarının örgü içerisinde ara yer atomları olarak yer alması, CdS yarıiletken malzemelere n-tipi elektriksel iletkenlik özelliği kazandırmaktadır. Bu nedenle Cd oranının S oranından yüksek olması beklenen bir durumdur. F katkılı CdS ince filmlerinin elemental dağılımları incelendiğinde ise her bir malzemenin F elementi içerdiği görülmektedir. Fakat F katkılanması sonucunda, S oranı ile birlikte Cd oranında azaldığı göze çarpmaktadır. Bu durumda  $F^-$  iyonlarının  $S^{2-}$  iyonlarının yerini almasının yanı sıra arayer durumlarını işgal eden  $Cd^{2+}$  iyonlarının azalmasına neden olabileceğini düşünmekteyiz.

Çizelge 4.4. CdS:F ince filmlerinin elemental bileşimleri

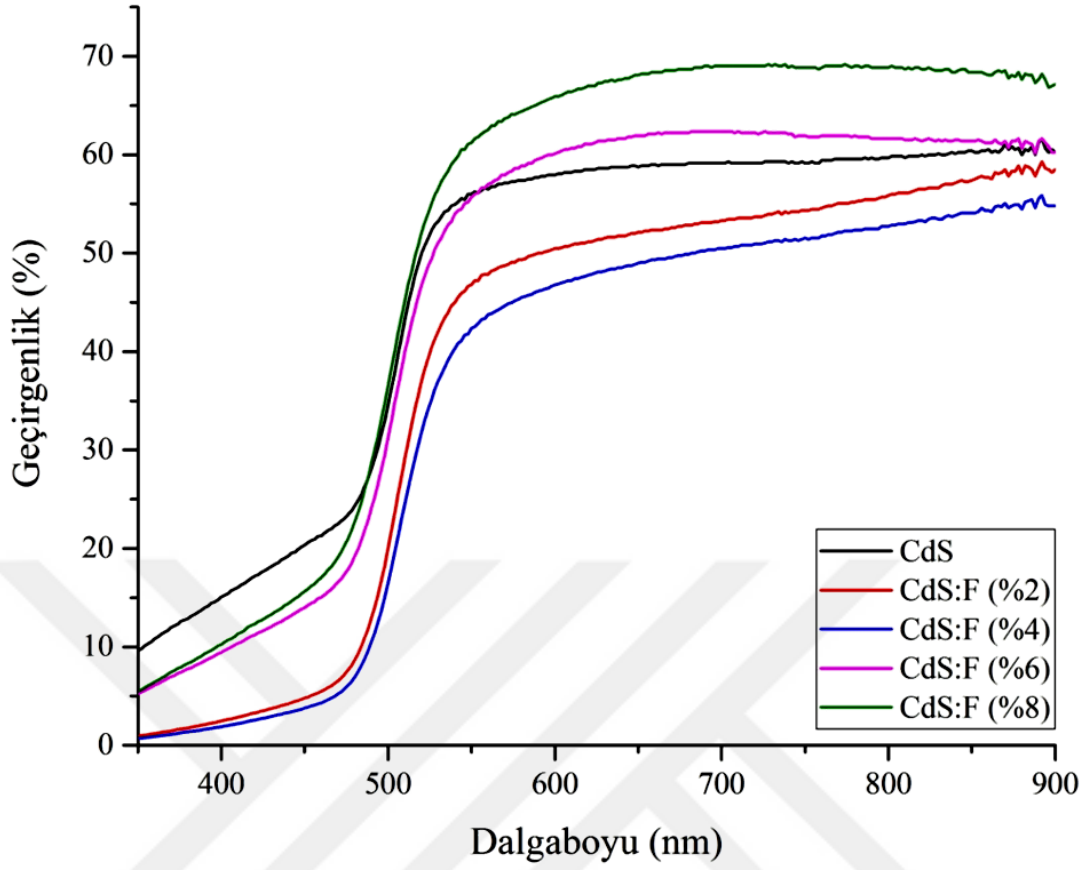
At.%	CdS	CdS:F (%2)	CdS:F (%4)	CdS:F (%6)	CdS:F (%8)
Cd	51.4	49.5	48.1	48.2	47.8
S	48.6	49.1	47.4	45.9	44.7
F	0	1.4	4.6	5.9	7.8

#### 4.1.4. CdS:F İnce Filmlerinin Optik Analizi

Katkısız ve F katkılı CdS ince filmlerinin optik özellikleri, Shimadzu SolidSpec-2550 UV-VIS-NIR spektrofotometresi ile oda sıcaklığında 350-900nm dalgaboyu aralığında alınan soğurma, geçirgenlik ve yansıma spektrumları alınarak incelenmiştir. Alınan bu spektrumlar yardımıyla çöktürülen filmlerin yasak enerji aralığı ve Urbach parametreleri hesaplanmıştır.

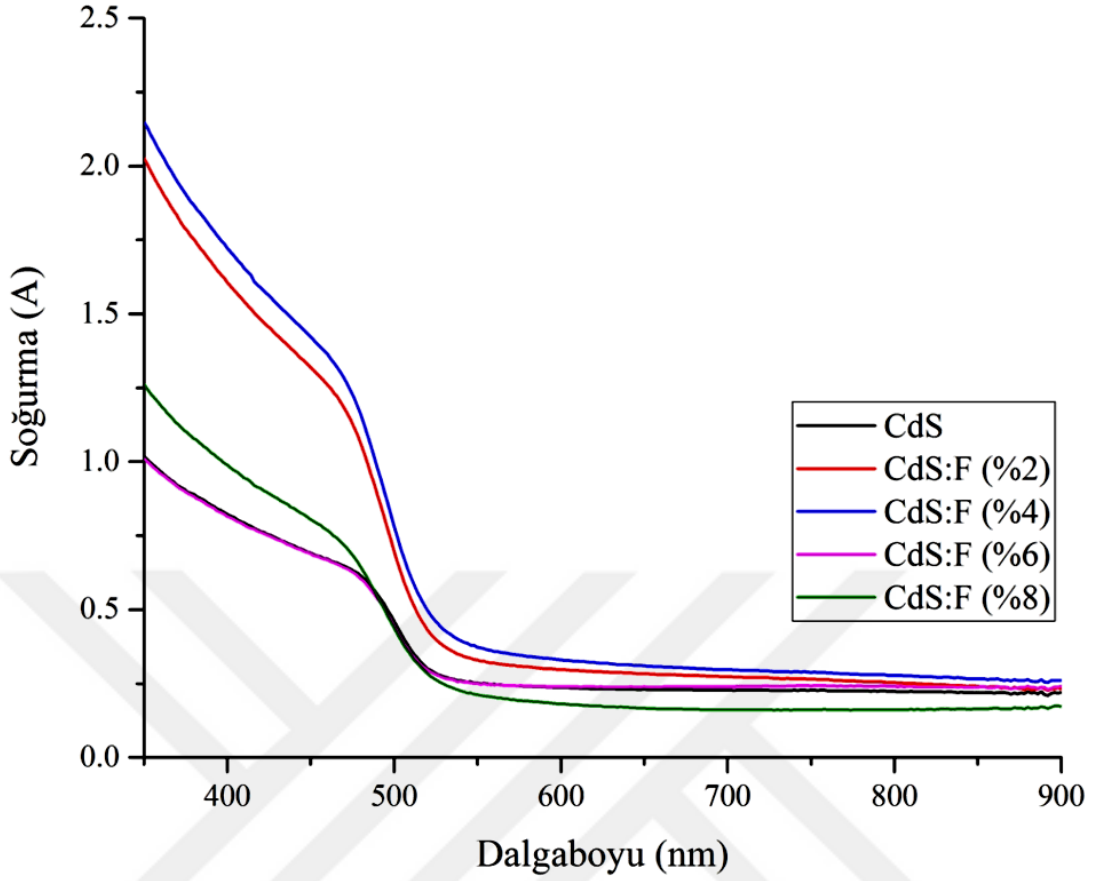
Şekil 4.7’de verilen geçirgenlik spektrumları incelendiğinde CdS ince filmlerinin ~550–900 nm dalgaboyu aralığında yaklaşık olarak ortalama %55 geçirgenliğe sahip oldukları ve optik geçirgenliğin %2 ve %4 oranında F katkılı CdS ince filmlerde yavaşça azaldığı görülmektedir. Optik geçirgenlikte meydana gelen azalmanın filmlerin kalınlığı ile ilişkili olabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca %2 ve 4 oranlarında F katkılı filmlerin XRD desenleri incelendiğinde, tercihli yöneline ait pik şiddetinde meydana gelen azalma, filmlerin kristalleşme seviyelerinde azalmanın ve malzeme içerisinde kristal kusurlarının oluşabileceğini ve bu kusurlar tarafından saçılmaların optik geçirgenliğin azalmasına neden olabileceğini düşünmekteyiz.

Daha yüksek oranlarda F katkılı filmlerde ise film kalınlığının azalması ile birlikte optik geçirgenlik tekrar artmaya başlamıştır. Fakat %6 ve %8 oranında F katkılı CdS ince filmlerinin kalınlığının katkısız CdS ince filmlere yakın ve hatta biraz daha kalın olmasına karşın geçirgenliklerinin katkısız CdS ince filmlerden daha yüksek olmasının, F katkısıyla birlikte filmlerin ortalama kristal büyüklüğünde meydana gelen artış ile ilişkili olduğunu düşünmekteyiz. Artan ortalama kristal boyutu ile birlikte saçılmalara yol açan tane sınırlarının azalarak optik geçirgenliğin arttığını söyleyebiliriz.



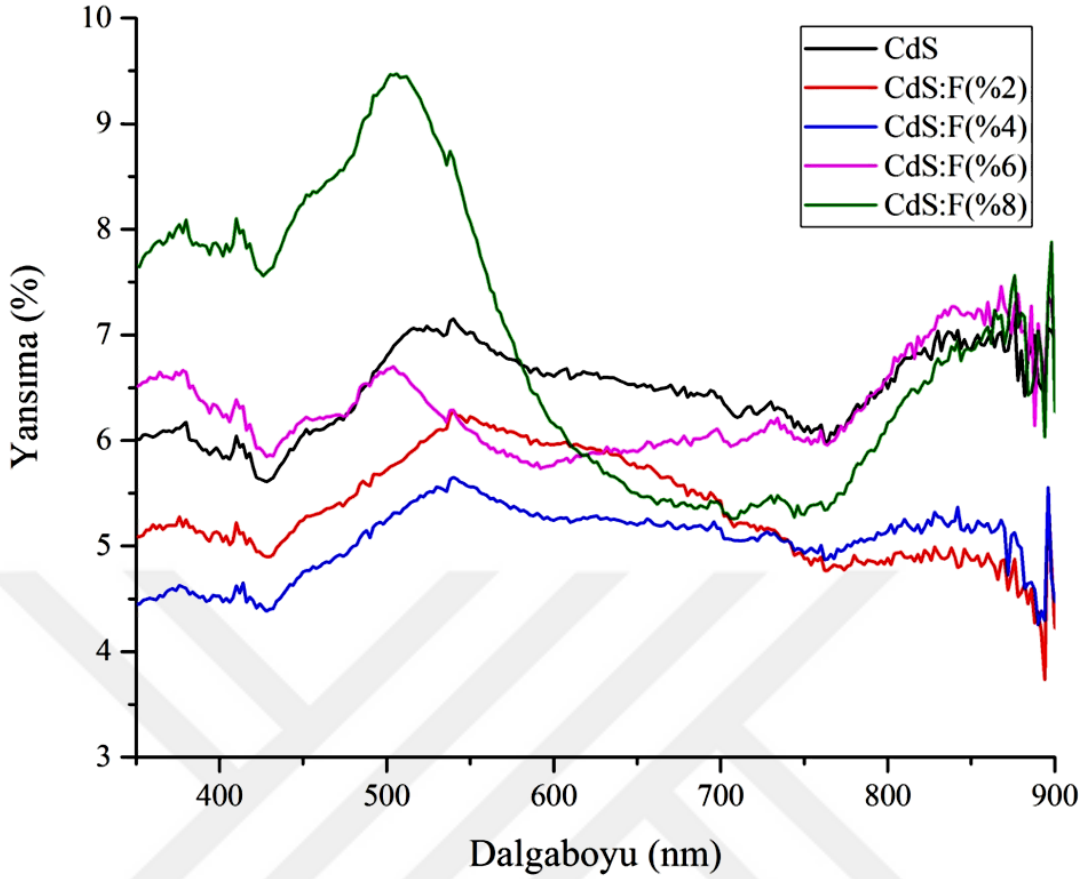
Şekil 4.7. CdS:F ince filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları

CdS:F ince filmlerine ait soğurma spektrumları şekil 4.8’de verilmektedir. Soğurma spektrumlarından, filmlerin ~550–900 nm aralığında oldukça düşük soğurmaya sahip oldukları ve temel soğurma kenarlarının yaklaşık olarak ~450–550 nm aralığında olduğu görülmektedir. Düşük dalgaboyu aralığında (<~450 nm) ise F katkılı filmlere ait soğurmanın katkısız CdS ince filmlerine nispeten arttığı görülmektedir. Düşük dalgaboyu aralığında filmlere ait soğurma değerlerinde görülen farklılaşmanın film kalınlıkları ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.



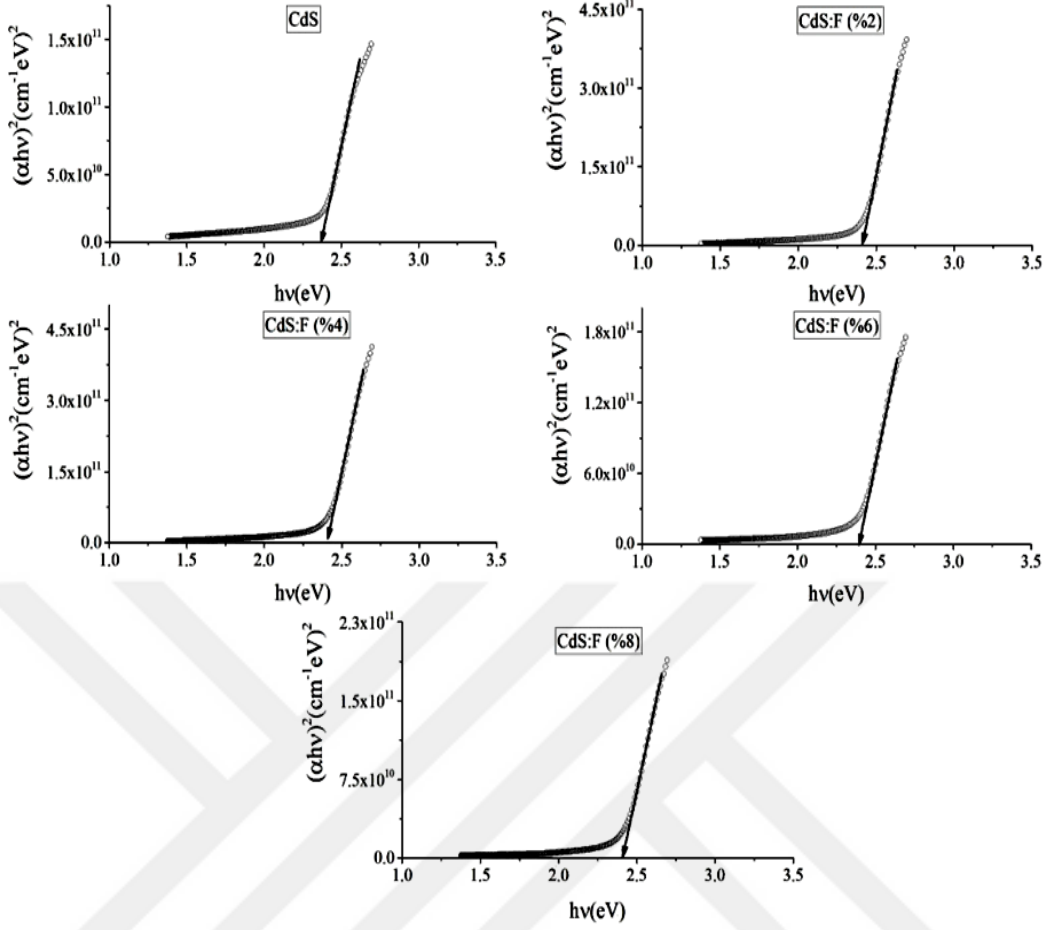
Şekil 4.8. CdS:F ince filmlerinin soğurma spektrumları

Şekil 4.9’da çöktürülen katkısız ve F katkılı CdS ince filmlerine ait yansımalar spektrumları verilmiştir. Yansımalar spektrumlarından görüleceği üzere, katkısız CdS ince filmlerinin %6 civarında optik yansımaya sahip oldukları, %2 ve 4 oranlarında F katkılı filmlerin yansımalar değerlerinin katkı konsantrasyonu ile birlikte azaldığı görülmektedir. Optik yansımada görülen bu azalmanın filmlerin kalınlığı ile birlikte malzeme içerisinde ilerleyen ışığın daha fazla soğurulduğu, bu nedenle iç yansımalar ve film alttaş ara yüzeyinden kaynaklanan geri yansımaların azaldığı düşünülmektedir. Ayrıca daha yüksek katkı konsantrasyonuna sahip F katkılı ince filmlerde yansımalar değerlerinin tekrar artış gösterdiği görülmüştür. %8 oranında F katkılı filmlerin yansımalar spektrumu diğer katkısız ve F katkılı CdS ince filmlerinden farklılık göstermektedir. Bu farklılığın, film-alttaş ara yüzeyinden kaynaklanan yansımaların baskın olabileceğinden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Benzer şekilde, Ortuño-López ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, yansımalar spektrumlarında görülen salınımların, film-alttaş ara yüzeyinden kaynaklanan yansımalar sonucunda meydana gelen girişimlerden kaynaklandığı ileri sürülmüştür.



Şekil 4.9. CdS:F ince filmlerine ait yansıtma spektrumları

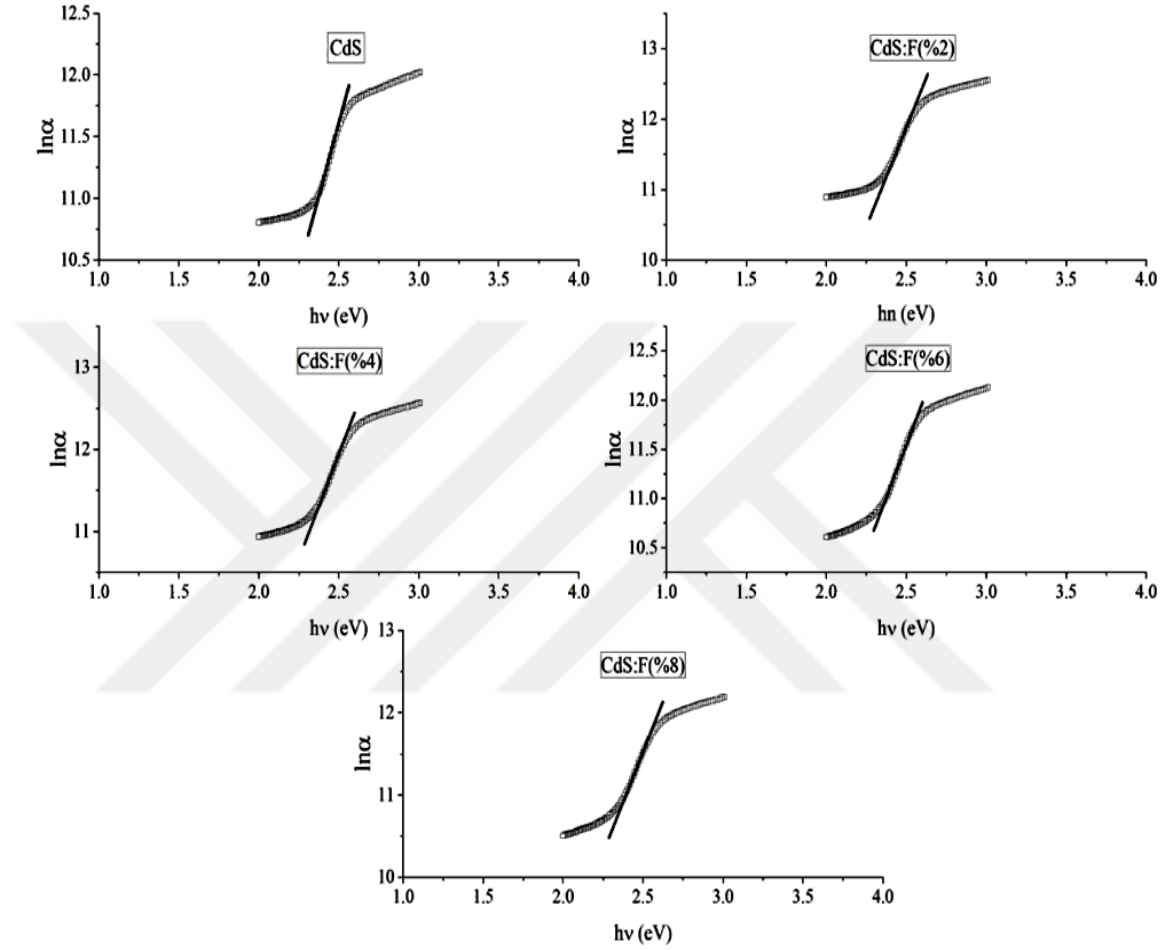
Çöktürülen ince filmlerin optik metotla yasak enerji aralıklarının belirlenmesi için çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri Şekil 4.10'da verilmektedir. Şekil 4.10'da verilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiklerinin lineer kısmının  $h\nu$  eksenini kestiği nokta kullanılarak, katkısız CdS ince filmlerinin 2.39 eV'luk yasak enerji aralığına sahip olduğu, %2–4–6 ve 8 oranında F katkılı CdS ince filmlerinin ise yasak enerji aralığının sırasıyla 2.42 eV, 2.41 eV, 2.39 eV ve 2.41 eV olduğu belirlenmiştir. Çöktürülen ince filmlere ait yasak enerji aralığı değerleri, Yılmaz (2015) tarafından yapılan çalışmada ifade edilen yasak enerji aralığı değerlerine oldukça yakındır. Katkısız CdS ince filmleri için belirlenen yasak enerji aralığının bulk değeri olan 2.42 eV'dan düşük olmasının, yapı içerisindeki S eksiliğinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. F katkılı ince filmler, katkısız ince filmlere nazaran biraz daha geniş yasak enerji aralığına sahip olmalarına rağmen, katkı konsantrasyonunun değişmesi ile önemli bir değişimin görülmediğini söyleyebiliriz. Ayrıca, F katkısı ile birlikte CdS ince filmlerinin yasak enerji aralığında meydana gelen hafifçe artış literatürde yer alan diğer çalışmalarda da gözlenmiştir (Podesta ve ark. 2006; Romeo ve ark. 2010).



Şekil 4.10. CdS:F ince filmlerine ait  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiği

Şekil 4.11’de verilen  $\ln\alpha$ ’nın  $h\nu$ ’ye göre değişim grafiklerinden, lineer bölgenin eğimi kullanılarak bant kenarları sarkmalarının bir ölçüsü olan Urbach parametreleri ( $E_0$ ) belirlenmiştir. Belirlenen Urbach parametrelerinin katkısız CdS ince filmleri için  $\sim 213$  meV civarında olduğu, %2 oranında F katkısı ile birlikte azaldığı ve  $\sim 192$  meV civarında olduğu gözlenmiştir. %4 oranında F katkılı CdS ince filmlerine ait Urbach parametresinin  $\sim 203$  meV civarında olduğu ve %2 oranında F katkılı CdS ince filmlerine nazaran arttığı tespit edilmiştir. %6 oranında F katkılı ince filmlere ait Urbach parametresinin  $\sim 213$  meV civarında olduğu ve artmaya devam ettiği, %8 oranında F katkılı ince filmlerde Urbach parametresinin  $\sim 212$  meV civarında olduğu belirlenmiştir. Bu durumda %2 oranında F katkısıyla birlikte CdS ince filmlerinin bant kenarlarında sarkmaların azaldığı ve minimum olduğunu söyleyebiliriz. Çizelge 4.5’te CdS:F filmlerine ait bazı optik parametreler listelenmiştir. Burada ayrıca, spektroskopik elipsometri yardımıyla 1200-1600 nm aralığında belirlenen kırılma indisi ( $n$ ) ve sönüm katsayısı ( $k$ ) değerlerinin ortalama değerleri verilmiştir. Çizelge 4.5’ten görüleceği üzere, F katkısının

filmlerin sönüm katsayılarında önemli bir değişime neden olmadığı görülmüştür. Kırılma indisi değerlerindeki değişim incelendiğinde, % 4 oranında F katkısına kadar CdS:F filmlerinin kırılma indisinin azaldığı daha sonra artan katkı konsantrasyonu ile birlikte tekrar arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.11. CdS:F ince filmlerinin  $\ln \alpha-h\nu$  değişim grafiği

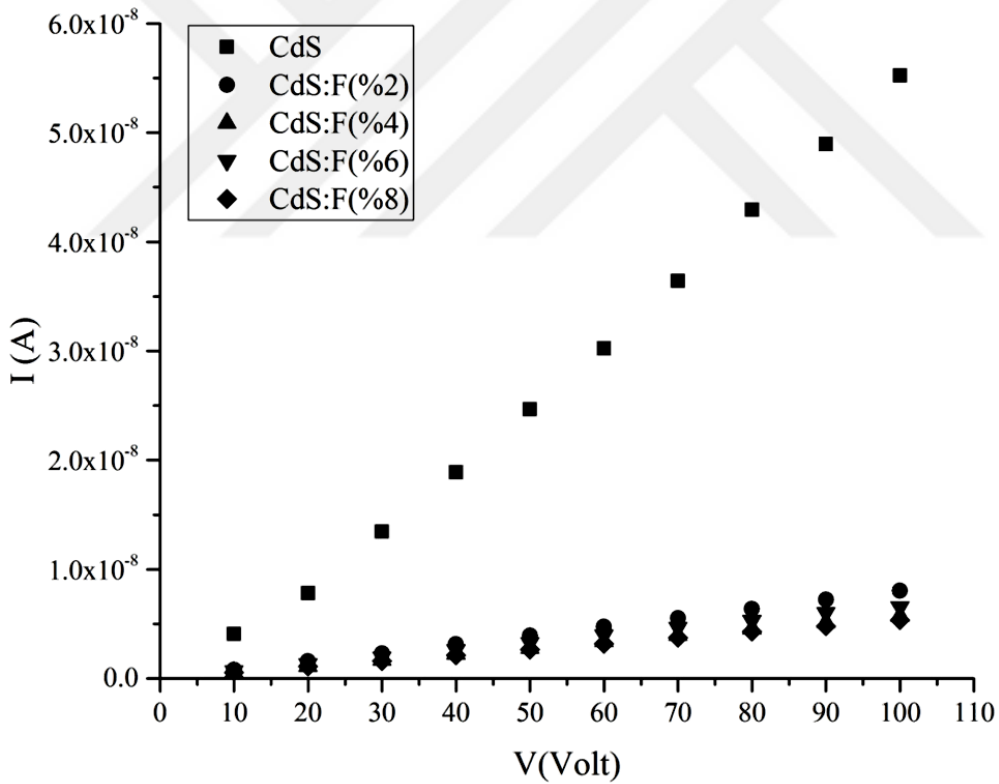
Çizelge 4.5. CdS:F filmlerine ait soğurma katsayıları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, yasak enerji aralıkları ve Urbach parametreleri

Malzeme	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	<b>n</b>	<b>k</b>	$E_g$ (eV)	$E_0$ (meV)
CdS	$6.55 \times 10^4$	2.03	0.027	2.39	213
CdS:F (%2)	$8.24 \times 10^4$	1.95	0.028	2.42	192
CdS:F (%4)	$8.60 \times 10^4$	1.87	0.028	2.41	203
CdS:F (%6)	$6.06 \times 10^4$	2.09	0.028	2.39	213
CdS:F (%8)	$5.74 \times 10^4$	2.13	0.028	2.41	212

#### 4.1.5. CdS:F İnce Filmlerinin Elektriksel Analizi

Katkısız ve farklı oranlarda F katkılı CdS ince filmlerinin elektriksel özellikleri Keithley 6487 marka model cihaz ile alınan I-V karakteristikleri incelenerek gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında 0-100V aralığında alınan I-V karakteristikleri Şekil 4.12’de verilmektedir. Ayrıca CdS:F ince filmlerinin elektriksel iletkenlik türleri sıcak uç tekniği kullanılarak belirlenmiş ve katkısız ve F katkılı CdS ince filmlerinin n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip oldukları görülmüştür.

Şekil 4.12’den görüldüğü üzere CdS:F ince filmlerine uygulanan gerilime karşılık okunan akım değerlerinin doğrusal olarak arttığı ve filmlerin omik iletim sergiledikleri belirlenmiştir. Ayrıca, uygulanan gerilim aralığında F katkılı CdS ince filmleri üzerinden geçen akım miktarının katkısız CdS ince filmlerine kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir.

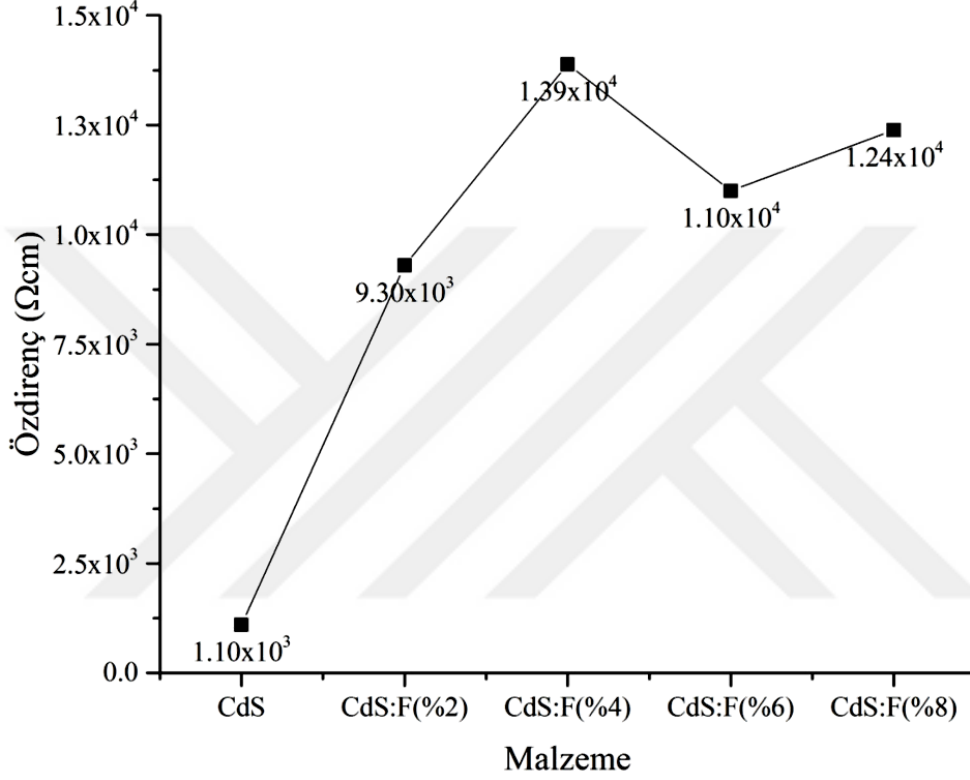


Şekil 4.12. CdS:F ince filmlerine ait I-V karakteristikleri

I-V karakteristiklerinin eğimi ve eşitlik (3.33) kullanılarak CdS:F filmlerine ait öz direnç değerleri hesaplanmış ve F katkısı ile birlikte CdS ince filmlerinin öz direnç değerlerinde görülen değişim Şekil 4.13’de verilmiştir. Şekil 4.13’ten görüldüğü üzere,



katkısız CdS ince filmleri için  $1.1 \times 10^3 \Omega\text{cm}$  civarında olan elektriksel özdirenç değerinin %2 oranında F katkısıyla  $9.3 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 'ye arttığı belirlenmiştir. %4 oranında F katkısıyla birlikte elektriksel özdirenç artmaya devam ettiği ve  $1.39 \times 10^4 \Omega\text{cm}$  olduğu, %6 ve 8 oranında F katkılı CdS ince filmleri için ise elektriksel özdirençin sırasıyla  $1.1 \times 10^4 \Omega\text{cm}$  ve  $1.24 \times 10^4 \Omega\text{cm}$  olduğu görülmüştür.



Şekil 4.13. CdS:F ince filmlerinin özdirençlerinin değişimi

Hesaplanan özdirenç değerleri literatürde yer alan çalışmalar ile karşılaştırıldığında, katkısız CdS ince filmlerine ait özdirenç değerlerinin Santiago Tepantlán ve ark. (2008), Islam ve ark. (2015) ve Garcia ve ark. (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen özdirenç değerlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. F katkısıyla birlikte CdS ince filmlerinin özdirençlerinde meydana gelen artış literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında, Romeo ve ark. (2010) tarafından gerçekleştirilen çalışmada F katkısının elektriksel özdirenci azaltmasını beklediği fakat beklenilenin aksine özdirençin azalmadığı ifade edilmiştir. Yılmaz (2015) tarafından yapılan çalışmada ise, %2 oranında F katkılı filmlerin katkısız CdS ince filmlerine kıyasla daha fazla taşıyıcı konsantrasyonuna dolayısıyla daha düşük özdirence sahip olduğu belirtilmiştir. Fakat katkı konsantrasyonu

daha da artırıldığında (% 4 ve 6) elektriksel özdirencin arttığı, bu artışın örgü içerisinde ara yer durumlarını işgal etmiş yüksek elektronegatifliğe sahip F atomlarının serbest elektronları yakalayarak taşıyıcı konsantrasyonunun düşmesine yol açtığı ileri sürülmüştür. Bu çalışmada da özellikle yapısal incelemeler sonucunda ince filmlerin ortalama kristal büyüklüğünün artmasıyla birlikte, taşıyıcıların saçılma merkezi olarak davranan kristal sınırlarından daha az saçılması, taşıyıcı mobilitelerinin iyileştirildiğini düşündürmektedir. Bu nedenle, elektriksel özdirencin artmasının nedeni olarak, F katkısı ile birlikte taşıyıcı konsantrasyonunda azalma meydana gelmiş olabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca bilindiği gibi taşıyıcı konsantrasyonu ile uzun dalgaboyu bölgesinde filmlerin yansıtırlığı arasında ilişki bulunmaktadır (Pankove, 1971). Şekil 4.9'da verilen yansıma spektrumlarından görüleceği üzere, CdS:F ince filmlerinin uzun dalgaboylarında katkısız filmlere nazaran daha düşük yansımaya sahip olması, F katkısıyla birlikte serbest taşıyıcı konsantrasyonunun azaldığını düşündürmektedir.

## **4.2. PbS ve PbS:Ag İnce Filmleri**

### **4.2.1. PbS ve PbS:Ag İnce Filmlerinin Çöktürülmesi**

Tez çalışmasının bu bölümünü, yarıiletken ince film güneş hücrelerinde soğurucu katman olarak kullanılabilen PbS ince filmlerinin çöktürülmesi ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi oluşturmaktadır. Bu amaç doğrultusunda öncelikle başlangıç püskürtme çözeltisini oluşturan elementlerin derişim oranları değiştirilerek PbS ince filmleri çöktürülmüş ve kullanılan püskürtme çözeltisinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra belirlenen optimum derişim oranı ve diğer deney parametreleri esas alınarak, PbS ince filmlerine farklı oranlarda Ag elementi katkılanmış ve Ag katkısının PbS ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Bu kapsamda öncelikle, filmlerin kristal yapısı içerisinde Pb:S derişim oranının filmlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelemek için başlangıç püskürtme çözeltileri, Pb kaynağı olan kurşun asetat  $[Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O]$  sulu çözeltisinin derişimi sabit tutularak (0.05M) ve S kaynağı olan thiourea  $[CH_4N_2S]$  sulu çözeltisinin derişimi (0.05M, 0.075M, 0.1M ve 0.125M) değiştirilerek hazırlanmıştır.

Altaş olarak kullanılan  $\sim 1 \times 1$  cm boyutlarında kesilmiş mikroskop camlarının temizliği, ultrasonik su banyosu içerisinde önce 20 dk deterjan+distile su karışımında temizlendikten sonra yine ultrasonik su banyosu içerisinde 20 dk boyunca distile su kullanarak durulama işlemi ile tamamlanmıştır.

Hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltileri 225°C sıcaklığında, cam alttaşlar üzerine 5ml/dk akış hızında 30 dk boyunca püskürtülmüştür. Taşıyıcı gaz olarak 1 atm basınca sahip sıkıştırılmış hava kullanılmıştır. 100 kHz çalışma frekansına sahip ultrasonik püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe yaklaşık olarak 35 cm olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşaması olan Ag katkılı PbS ince filmlerinin çöktürülmesi için 0.05M kurşun asetat ve 0.125M Thioure sulu çözeltileri ile birlikte 0.05M gümüş nitrat [AgNO<sub>3</sub>] sulu çözeltisi kullanılarak farklı oranlarda (%1, 2, 3 ve 4) Ag içeren başlangıç püskürtme çözeltileri hazırlanmıştır.

Hazırlanan çözeltiler, temizliği gerçekleştirilmiş ve önceden 225°C sıcaklığa ısıtılmış, ~1×1 cm boyutlarında mikroskop cam tabanlar üzerine 5 ml/dk akış hızında 30 dk boyunca püskürtülmesiyle Ag katkılı PbS ince filmler elde edilmiştir. Diğer deney parametreleri, bir önceki aşamada verilen deney parametreleri ile aynı tutulmuştur.

Çöktürülen filmlerin, kalınlıkları spektroskopik ellipsometre yardımıyla belirlenmiş ve Çizelge 4.6'da listelenmiştir. Bunun yanı sıra, filmlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınım desenleri yardımıyla, morfolojik özellikleri SEM ve AFM görüntüleri ile, elemental analizleri ise EDX spektrumları alınarak gerçekleştirilmiştir. Elektriksel özellikleri ise filmlerin yüzeyine düzlemsel formda yapılan altın kontaklar aracılığıyla iki uç tekniği kullanılarak alınan I-V karakteristikleri yardımıyla incelenmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı derişimlerde thioure sulu çözeltisi kullanılarak çöktürülen PbS ince filmlerine ve farklı oranlarda Ag katkılı PbS ince filmlerine ait kalınlık değerleri

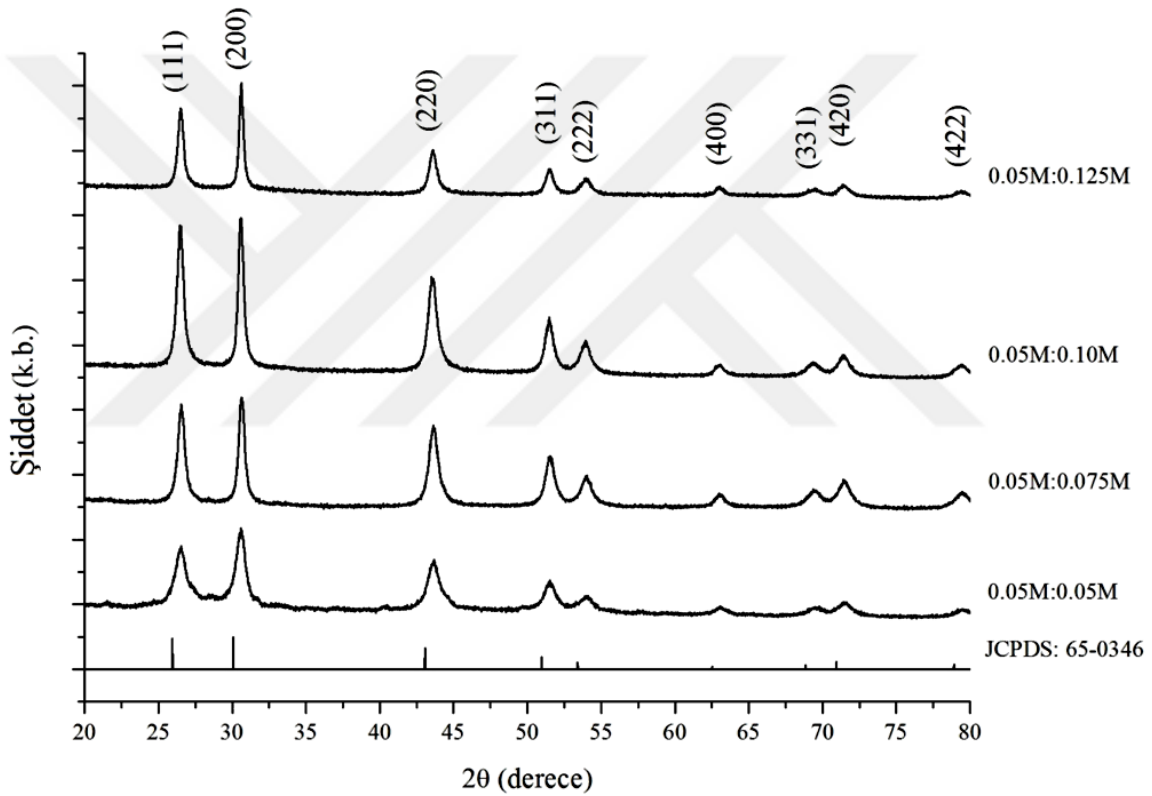
<b>Pb:S Derişim Oranı</b>	<b>Kalınlık (nm)</b>	<b>Ag Katkı Oranı</b>	<b>Kalınlık (nm)</b>
0.05M:0.05M	400	% 1	312
0.05M:0.075M	415	%2	320
0.05M:0.10M	396	%3	325
0.05M:0.125M	394	%4	290

#### **4.2.2. PbS ve PbS:Ag İnce Filmlerinin Yapısal Analizi**

Çöktürülen PbS ince filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek için 20°<2θ<80° aralığında x-ışını kırınım desenleri alınmıştır. Şekil 4.14'de verilen, PbS ince filmlerine ait XRD desenleri incelendiğinde dokuz farklı kırınım açısında, farklı şiddetlere sahip pikler görülmektedir. Elde edilen desenler JCPDS (kart no:65-0346) kartları ile

karşılaştırıldığında, desenler üzerinde görülen bütün piklerin kübik yapıya sahip PbS'e ait oldukları görülmüştür. Ayrıca kırınım desenleri üzerinde görülen en şiddetli beş pik için yapılanma katsayıları eşitlik (3.7) kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.7'de listelenmiştir. Buna ek olarak desenler üzerinde yer alan piklerin en şiddetli pike göre kısmi şiddetleri hesaplanarak Çizelge 4.7'de referans değerleri ile karşılaştırılmıştır.

XRD desenlerinden elde edilen düzlemler arası mesafe ve yarı pik genişlikleri ile birlikte hesaplanan ortalama kristal büyüklüğü, mikro gerilme değerleri Çizelge 4.8'de listelenmiş ve ayrıca, Pb:S derişim oranına bağı olarak ortalama kristal büyüklüğünün ve mikro gerilmelerin değişimi Şekil 4.15'te verilmektedir.



Şekil 4.14. PbS ince filmlerine ait XRD desenleri

Şekil 4.14'den görüleceği üzere, kırınım desenlerinde görülen piklerin referans değerlerine kıyasla daha büyük kırınım açılarında oluştuğu ve başlangıç püskürtme çözeltisi içerisindeki Pb:S oranına bağı olarak pik konumlarında önemli bir kayma olmadığı görülmektedir. Pik şiddetlerinde meydana gelen değişim incelendiğinde ise, çözelti içerisindeki artan thiourea derişimine bağı olarak pik şiddetlerinin arttığı, 0.10M thiourea içeren çözelti ile hazırlanan filmlerde pik şiddetlerinin maksimum seviyede

olduğu ve çözelti içerisindeki thiourea derişiminin daha da arttırılmasıyla birlikte pik şiddetlerinin tekrar azalmaya başladığı görülmektedir.

Yapılanma katsayısı değerlendirilirken,  $TC \sim 1$  civarında ise malzeme içerisinde tanelerin rastgele dağılmış oldukları ve ancak  $TC > 1$  olduğu durumlar için ilgili yönelimde bir tercihli yönelimin olduğu söylenebilmektedir (Marquez ve ark. 2011). Bu durum göz önüne alındığında, Çizelge 4.7’de verilen, PbS ince filmlerine ait XRD desenleri üzerinde görülen en şiddetli üç pik için hesaplanan yapılanma katsayıları incelendiğinde, 0.05 M, 0.075 M ve 0.10 M thiourea derişimleri kullanılarak çöktürülen filmlerde bariz bir tercihli yönelimin olmadığı fakat thiourea derişimi 0.125M olduğunda ise, en şiddetli pik olan (200) yöneliminde büyümenin baskın olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. PbS filmlerine ait XRD piklerinin kısmi şiddetleri ve yapılanma katsayıları

$\sim 2\theta(^{\circ})$	JCPDS 65-0346	Çözelti içerisindeki thiourea derişimi							
		0.05M		0.075M		0.10M		0.125M	
		I/I <sub>(200)</sub>	TC	I/I <sub>(200)</sub>	TC	I/I <sub>(200)</sub>	TC	I/I <sub>(200)</sub>	TC
26.5	94.3	77.15	0.84	92.25	0.80	94.63	1.14	76.03	1.09
30.6	100	100	1.03	100	0.82	100	1.13	100	1.35
43.5	64.1	63.09	1.01	74.84	0.96	62.12	1.10	41.83	0.88

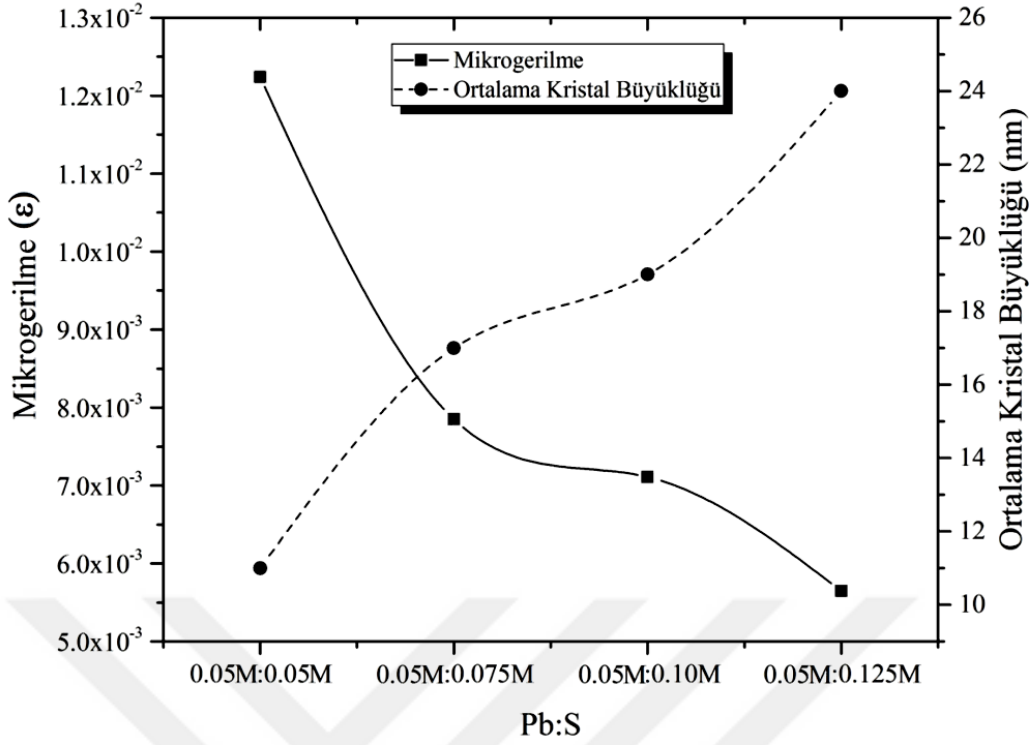
Çizelge 4.8 ve Şekil 4.15’den görüldüğü üzere (200) yönelimli pik esas alınarak hesaplanan ortalama kristal boyutunun 11-24 nm arasında değiştiği, çözelti içerisindeki thiourea derişiminin artmasıyla birlikte arttığı ve bununla birlikte mikro gerilme değerlerinin azaldığı görülmektedir. Veena ve ark. (2016) tarafından ve Thangaraju ve Kaliannan (2000) tarafından yapılan çalışmalar incelendiğinde spray pyrolysis tekniği ile büyütülmüş PbS ince filmlerinin ortalama kristal büyüklüklerinin bu tez çalışmasında elde edilen değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca Baruah ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada da belirtildiği gibi, ince filmler üzerinde var olan mikrogerilme değerlerinde ki azalma kristal oluşumlarını arttırmaktadır. Bunun tersini söylemek de mümkündür. Artan kristal büyüklüğü, malzeme yapısındaki mikro gerilmelerde rahatlama meydana gelmesine neden olabilir. Ji ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada ise çözeltisi içerisinde yer alan S kaynağının derişimi değiştirilerek, Pb:S oranı 3:1, 2:1, 1:1 ve 1:2 olacak şekilde hazırlanan filmlerin yapısal analizleri gerçekleştirilmiş ve çözelti içerisindeki S kaynağı olarak kullanılan  $(NH_4)_2S$  derişiminin

arttırılmasıyla birlikte kristallerin oluşumlarının hızlandığı ve kristalleşmenin arttığı ifade edilmiştir. Bu tez çalışmasında yer alan PbS ince filmlerine ait XRD desenlerinde görülen piklerin yarı pik genişliklerindeki azalmalar ve ortalama kristal büyüklüğündeki artışlar göz önüne alındığında benzer sonuçlar elde edildiğini söylemek mümkündür. Buna ek olarak, Çizelge 4.8’de verilen en şiddetli üç kırınım pikine ait mikro gerilme değerlerinden, mikro gerilimin bütün yönelimler için üniform olmadığı ve bu sebeple ince filmler üzerinde anizotropik gerilmenin var olduğunu söyleyebiliriz (Rajbongshi ve ark. 2016) .

Çizelge 4.8. PbS filmlerine ait XRD verileri, ortalama kristal büyüklüğü ve mikro gerilme değerleri

<b>Pb:S Derişim Oranı</b>	<b>2<math>\theta</math>(°)</b>	<b>d(Å)</b>	<b>FWHM(°)</b>	<b>hkl</b>	<b>D(nm)</b>	<b><math>\epsilon \times 10^{-3}</math></b>
0.05M:0.05M	26.56	3.3529	0.9195	(111)	9	17.0
	30.60	2.9185	0.7767	(200)	11	12.4
	43.66	2.0715	0.9627	(220)	9	1.05
0.05M:0.075M	26.54	3.3562	0.5769	(111)	15	10.7
	30.63	2.9161	0.4927	(200)	18	7.85
	43.63	2.0727	0.7437	(220)	12	8.11
0.05M:0.10M	26.46	3.3660	0.5433	(111)	16	10.1
	30.57	2.9222	0.4450	(200)	19	7.11
	43.51	2.0781	0.7155	(220)	13	7.82
0.05M:0.125M	26.50	3.3611	0.4730	(111)	18	8.77
	30.62	2.9173	0.3542	(200)	24	5.65
	43.61	2.0739	0.6227	(220)	14	6.79

PbS filmlerine ait XRD desenlerinden elde edilen düzlemler arası mesafe değerleri ile hesaplanan örgü sabitleri, JCPDS kartlarından alınan değerler ile karşılaştırılmış ve Çizelge 4.9’da listelenmiştir. Bunun sonucunda, düzlemler arası mesafe değerlerinin ve örgü sabitinin, referans değerlerinden biraz küçük olduğu tespit edilmiştir.



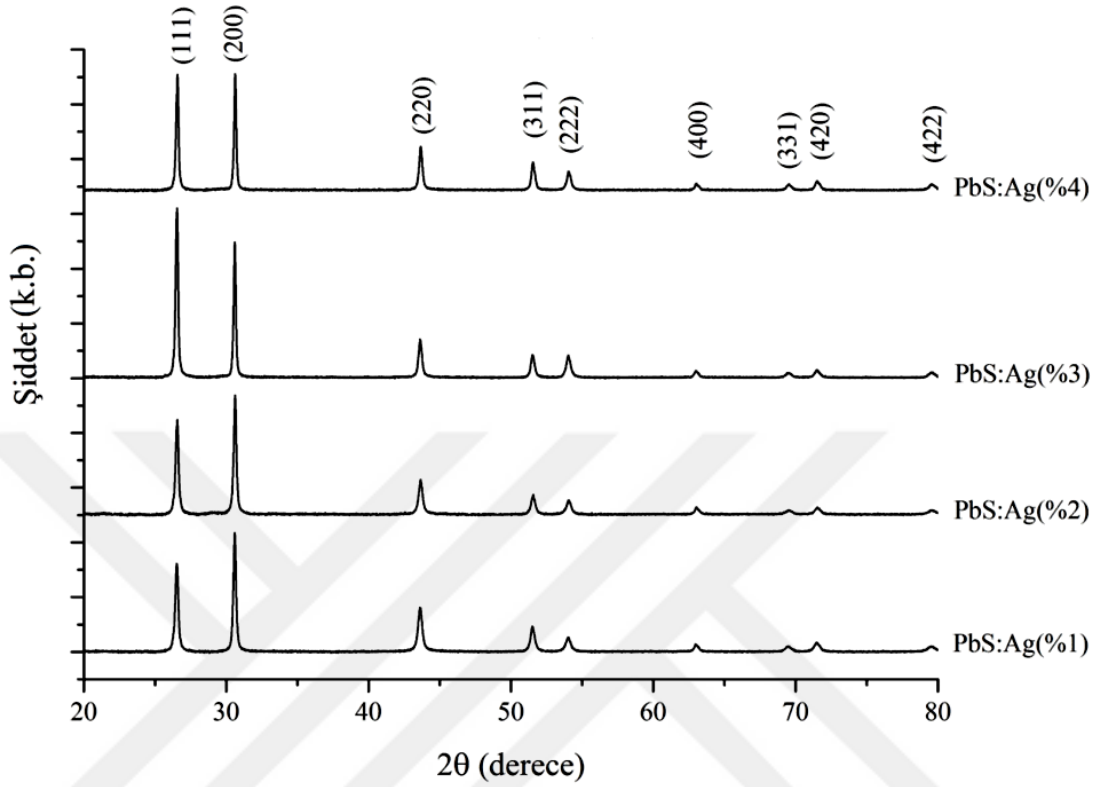
Şekil 4.15. Ortalama kristal büyüklüğü ve mikro gerilme değerlerinin Pb:S oranına bağlı değişimi

Çizelge 4.9. PbS ince filmlerine ait düzlemler arası mesafe ve örgü sabitinin referans değerleri

Pb:S	Deneysel		JCPDS:65-0346	
	d (Å)	a (Å)	d (Å)	a (Å)
0.05M:0.05M	2.9185	5.837	2.9689	5.938
0.05M:0.075M	2.9161	5.832		
0.05M:0.10M	2.9222	5.844		
0.05M:0.125M	2.9173	5.835		

Ag katkılı PbS ince filmlerine ait XRD desenleri Şekil 4.16.'da verilmekte olup her bir kırınım deseni üzerinde farklı şiddet ve yarı pik genişliklerine sahip dokuz farklı pikin olduğu görülmektedir. Desenler üzerinde görülen bu piklerin JCPDS:65-0346 referans kartı ile uyum içerisinde olduğu ve çöktürülen bütün Ag katkılı PbS filmlerinin yüzey merkezli kübik yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Bunun yanı sıra XRD desenlerinde, Ag<sub>2</sub>S gibi herhangi bir ikinci faza ait pike rastlanılmamıştır. XRD desenleri üzerinde

görülen piklerin keskin, dar ve şiddetli olması filmlerin kristalleşme seviyelerinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. PbS:Ag ince filmlerine ait XRD desenleri

Kırınım desenleri üzerinde yer alan piklerin şiddetleri incelendiğinde %1 ve %2 oranında Ag katkılı PbS ince filmleri için en şiddetli pikin (200) yöneliminde olduğu, daha yüksek oranlarda Ag katkılı filmlerde ise (111) yönelimli pikin şiddetinde önemli bir artışın olduğu görülmektedir. Çizelge 4.10'da desenler üzerinde görülen en şiddetli üç pik için (200) yönelimli pike göre kısmi şiddetleri ve hesaplanan yapılanma katsayıları listelenmiştir. Çizelge 4.10'da verilen yapılanma katsayıları incelendiğinde tüm PbS:Ag ince filmleri için  $2\theta \sim 26.5$  ve  $30.6^\circ$  civarında olan (111) ve (200) yönelimindeki piklere ait yapılanma katsayılarının  $>1$  olduğu, bu nedenle (111) ve (200) yöneliminde büyümenin baskın olduğu söyleyebiliriz. Bu iki yönelimdeki büyümeler kendi içerisinde incelendiğinde, %1 ve %2 oranında Ag katkılı PbS ince filmlerinde (200) yöneliminin daha baskın olduğu, Ag katkı konsantrasyonunun daha da artırılmasıyla baskın yönelimin değişerek ve (111) yöneliminde olduğu tespit edilmiştir.



Çizelge 4.10. PbS:Ag filmlerine ait XRD piklerinin kısmi şiddetleri ve yapılanma katsayıları

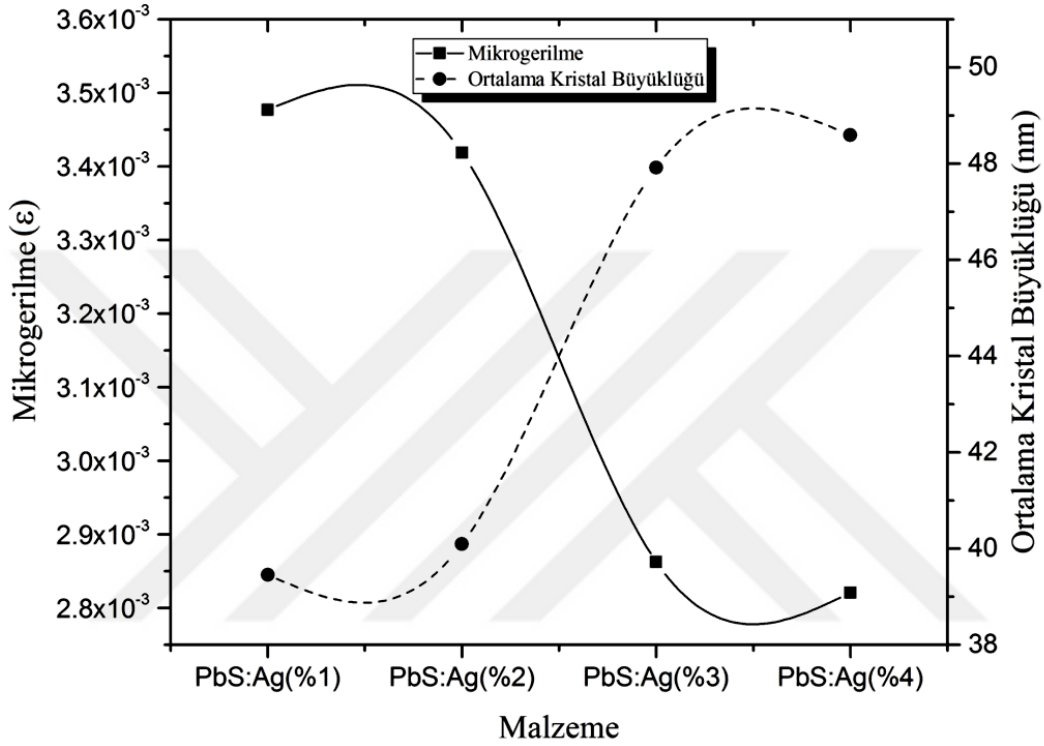
~2θ(°)	JCPDS 65- 0346	Çözelti içerisindeki Thiourea derişimi							
		%1 Ag Katkılı		%2 Ag Katkılı		%3 Ag Katkılı		%4 Ag Katkılı	
		I/I <sub>(200)</sub>	TC	I/I <sub>(200)</sub>	TC	I/I <sub>(200)</sub>	TC	I/I <sub>(200)</sub>	TC
26.5	94.3	74.10	1.34	79.46	1.58	124.96	2.21	99.31	1.62
30.6	100	100	1.71	100	1.88	100	1.67	100	1.54
43.5	64.1	37.23	0.99	29.05	0.85	28.16	0.73	37.71	0.90

XRD desenlerinden elde edilen veriler kullanılarak, eşitlik (3.6) ve (3.8) yardımıyla ortalama kristal büyüklükleri ve mikro gerilme değerleri hesaplanmıştır. (200) yönelimli pik esas alınarak hesaplanan ortalama kristal boyutlarının, %1, 2, 3 ve 4 oranında Ag katkılı PbS ince filmler için sırasıyla 39, 40, 48 ve 49 nm oldukları belirlenmiştir. Ayrıca desenler üzerinde görülen en şiddetli üç pike ait kırınım açıları, düzlemler arası mesafeler, yarı pik genişlikleri, hesaplanan ortalama kristal büyüklükleri ve mikro gerilme değerleri Çizelge 4.11’de listelenmektedir.

Çizelge 4.11. PbS:Ag ince filmlerine ait XRD verileri, ortalama kristal büyüklüğü ve mikro gerilme değerleri

Malzeme	2θ(°)	d(Å)	FWHM(°)	hkl	D(nm)	ε×10 <sup>3</sup>
%1 Ag Katkılı PbS	26.52	3.3579	0.2544	(111)	34	4.71
	30.61	2.9185	0.2180	(200)	39	3.48
	43.63	2.0727	0.3345	(220)	27	3.65
%2 Ag Katkılı PbS	26.56	3.3530	0.2340	(111)	36	4.33
	30.63	2.9161	0.2146	(200)	40	3.42
	43.66	2.0715	0.3164	(220)	28	3.45
%3 Ag Katkılı PbS	26.54	3.3562	0.2024	(111)	42	3.74
	30.61	2.9185	0.1795	(200)	48	2.86
	43.62	2.0733	0.2811	(220)	32	3.06
%4 Ag Katkılı PbS	26.56	3.3530	0.1902	(111)	45	3.52
	30.63	2.9161	0.1770	(200)	49	2.82
	43.67	2.0710	0.2616	(220)	34	2.85

Çizelge 4.11'den görüldüğü üzere Ag katkısı ile birlikte yarı pik genişliklerinde daralmalar meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak Ag katkısı ile birlikte hesaplanan ortalama kristal büyüklüğü değerlerinde artış ve mikro gerilme değerlerinde bir azalma söz konusudur. Ag katkısına bağlı olarak mikrogerilme ve ortalama kristal büyüklüklerindeki değişim Şekil 4.17'de verilmektedir.



Şekil 4.17. Ortalama kristal büyüklüğü ve mikro gerilme değerlerinin Ag katkı oranına bağlı değişimi

Ag katkısı ile birlikte ortalama kristal büyüklüğünde ve malzemelerin kristalleşme seviyelerinde meydana gelen artış araştırıldığında, Lin ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada,  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerine Ag katkılanması sonucunda kristal büyüklüğünde meydana gelen artışın  $\text{Ag}^+$  iyon yarıçapının  $\text{In}^{3+}$  iyon yarıçapından ( $0.8 \text{ \AA}$ ) büyük olduğu ve bu nedenle Ag katkısı ile birlikte kristal büyüklüğünde genişleme olduğu ifade edilmiştir. Fakat  $\text{Ag}^+$  iyon yarıçapının ( $1.26 \text{ \AA}$ ),  $\text{Pb}^{2+}$  iyon yarıçapına ( $1.20 \text{ \AA}$ ) oldukça yakın bir değere sahip olması nedeniyle bu değerlendirmenin bizim çalışmamızda ifade edilen kristalleşme seviyelerindeki artışı açıklamak için yeterli olmadığı düşünülmektedir. Kumar ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada ise Ag katkılanması sonucunda SnS ince filmlerinin kristal büyüklüğünde meydana gelen iyileşmenin, katkılanan Ag atomlarının

yeni çekirdeklenme merkezleri oluşturabileceği ve bu durumda SnS büyümesi için olumlu bir etki yaratabileceği ileri sürülmüştür. Bu tez çalışması kapsamında üretilen PbS:Ag ince filmlerinin kristalleşme seviyelerindeki artış sebebiyle de benzer sürecin var olabileceğini düşünmekteyiz.

PbS:Ag ince filmlerinin (200) yönelimli pik esas alınarak örgü sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 4.12’de listelenmiştir. Çizelge 4.12 incelendiğinde PbS:Ag ince filmlerine ait örgü sabitinin referans değerinden düşük olduğu ve Ag katkısı ile birlikte önemli bir değişimin meydana gelmediği görülmektedir.

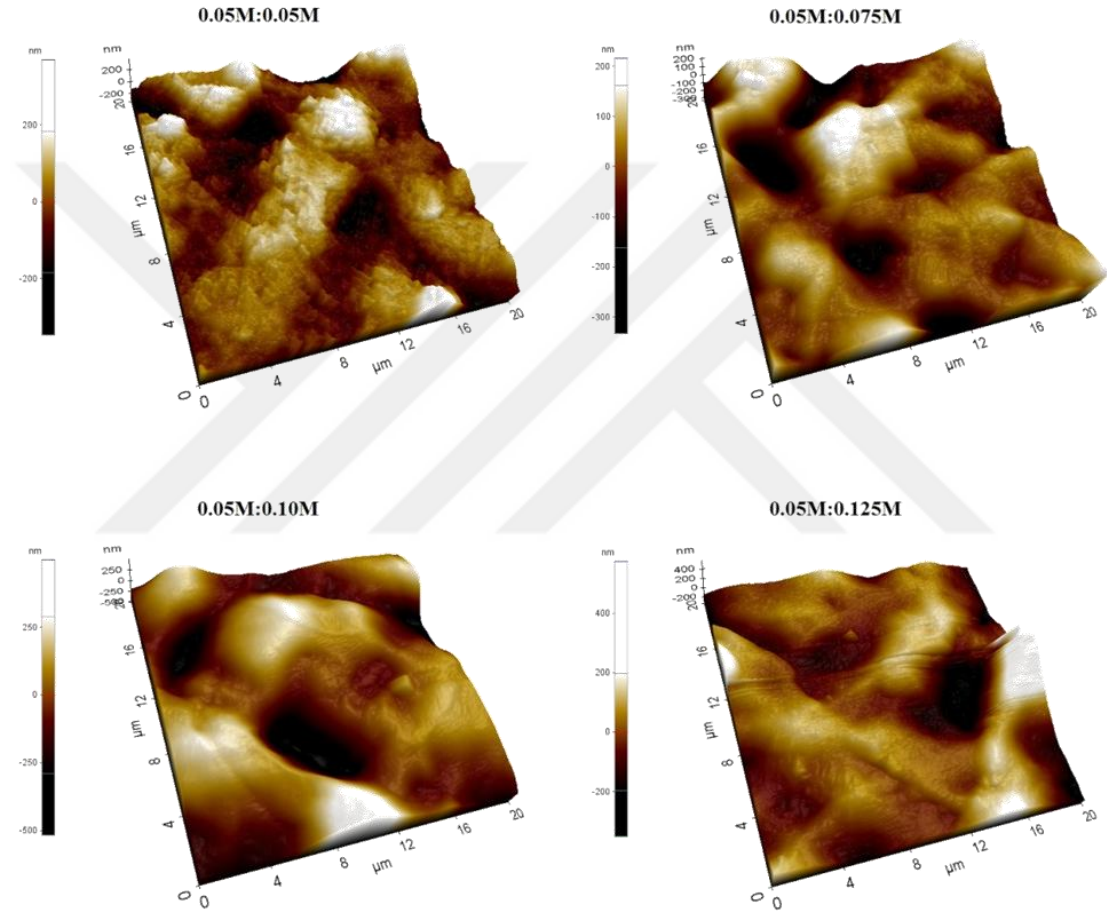
Çizelge 4.12. PbS:Ag ince filmlerine ait düzlemler arası mesafe ve örgü sabitinin referans değerleri

Malzeme	Deneysel		JCPDS:65-0346	
	d (Å)	a (Å)	d (Å)	a (Å)
PbS:Ag (%1)	2.9185	5.837	2.9689	5.938
PbS:Ag (%2)	2.9161	5.832		
PbS:Ag (%3)	2.9185	5.837		
PbS:Ag (%4)	2.9161	5.832		

Literatürde yer alan farklı elementler ile katkılanmış PbS ince filmlerinin yapısal özellikleri incelendiğinde Lee ve ark. (2016) tarafından yapılan Cd ve Cu katkılı PbS ince filmlerine ait XRD desenlerinde görülen piklerin Cd katkısı ile birlikte daha büyük kırınım açılarına kaydığı ve örgü sabitinin azaldığı görülmüştür. Yapısal özelliklerinde meydana gelen bu farklılıkların Cd<sup>2+</sup> iyon yarıçapının Pb<sup>2+</sup> iyon yarıçapından küçük olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Benzer sonuçlar Li katkılı PbS ince filmleri için de görülmüş ve Li<sup>2+</sup> iyon yarıçapının (0.73Å) Pb<sup>2+</sup> iyon yarıçapından (1.20Å) daha küçük olması nedeniyle tercihli yönelime ait pikin büyük kırınım açılarına kaydığı ifade edilmiştir (Portillo ve ark., 2016). Bu tez çalışmasında ise, Ag katkısının kırınım desenleri üzerinde görülen piklerde herhangi bir düzenli kaymaya neden olmaması ve örgü sabitlerinin düzenli bir değişim göstermemesinin, Hosseini ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada belirtildiği üzere 1.26 Å civarında olan Ag<sup>+</sup> iyon yarıçapının, Pb<sup>2+</sup> iyon yarıçapına oldukça yakın bir değere sahip olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

### 4.2.3. PbS ve PbS:Ag İnce Filmlerin Morfolojik ve Elemental Analizi

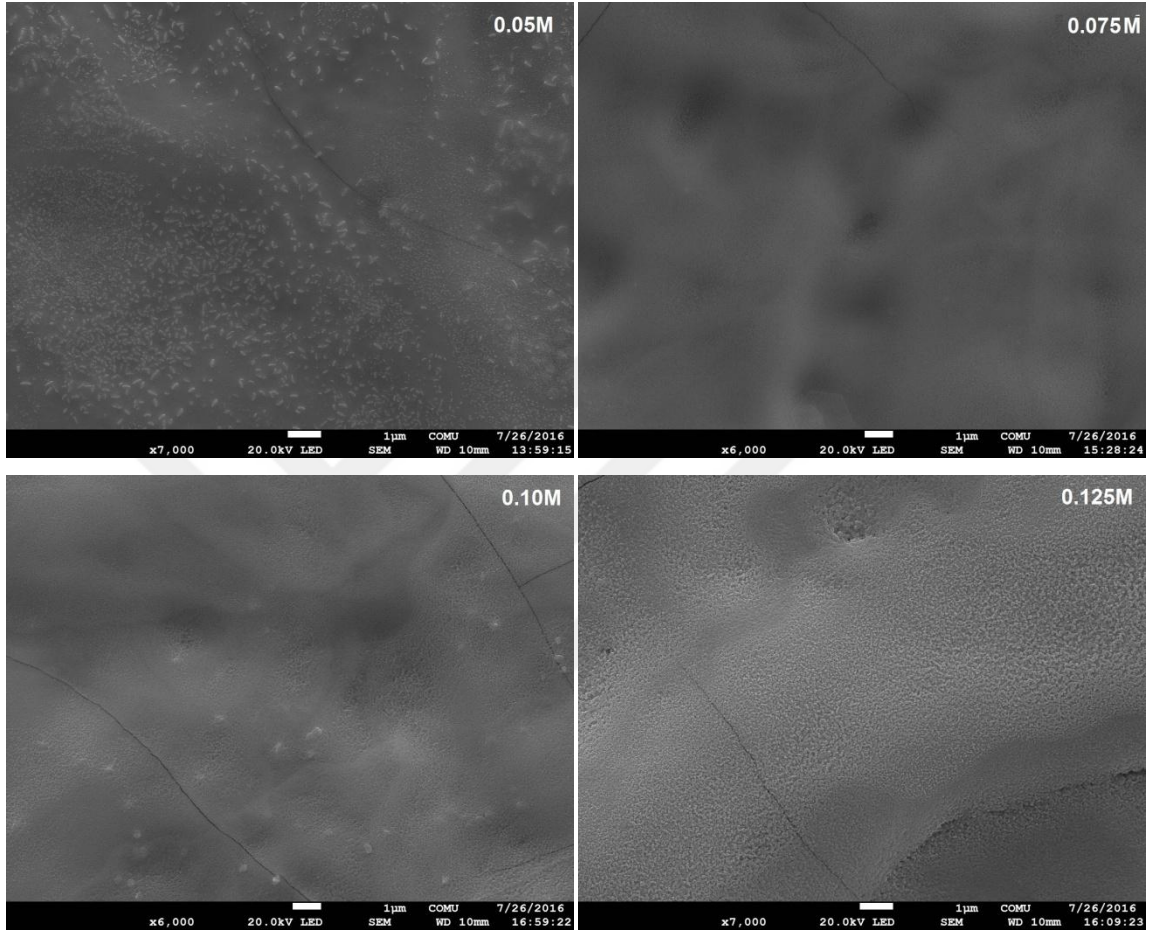
Sülfür kaynağı olarak farklı derişimlerde Thiourea içeren başlangıç püskürtme çözeltileri kullanılarak çöktürülen PbS ince filmlerinin yüzey morfolojileri ve elemental analizleri, Park System XE 70 model atomik kuvvet mikroskobu ile temassız moda alınan AFM görüntüleri ve JEOL JSM-7100F marka model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınan SEM görüntüleri yardımıyla incelenmiştir. Şekil 4.18’de PbS ince filmlerine ait AFM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.18. PbS ince filmlerine ait AFM görüntüleri

Şekil 4.18 incelendiğinde, film yüzeylerinde farklı şekil ve boyutlarda beyaz ve siyah bölgelerin mevcut olduğu görülmektedir. Bu siyah bölgelerin film yüzeylerinde meydana gelen çukur oluşumlarını, beyaz bölgelerin ise başlangıç püskürtme çözeltilisinin iyi atomize olmaması sonucunda parçacıkların üst üste yığılarak meydana gelen tepelik oluşumlarını temsil ettiğini düşünmekteyiz. Ayrıca artan thiourea derişimine bağlı olarak AFM görüntüleri üzerinde yer alan siyah bölgelerin boyutlarında artış meydana geldiği açıkça

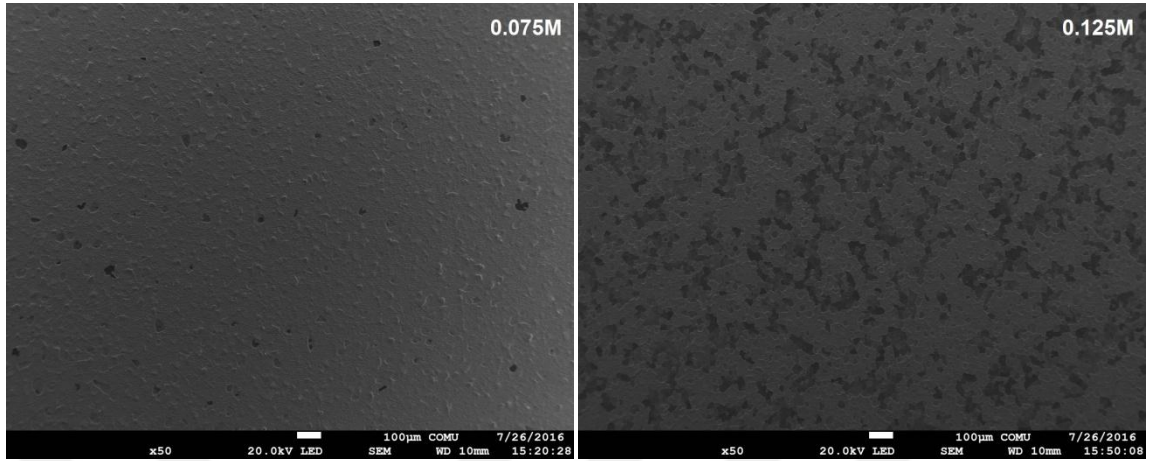
görülmektedir. AFM görüntüleri üzerinde meydana gelen bu değişimler incelendiğinde, artan thiourea derişimine bağlı olarak film yüzeylerinde boşlukların meydana geldiğini düşünmekteyiz. Bu değişim ayrıca SEM görüntülerinde de açıkça görülmektedir. Şekil 4.19’da, PbS ince filmlerine ait  $\times 6000$  ve  $\times 7000$  büyütme SEM görüntüleri verilmektedir.



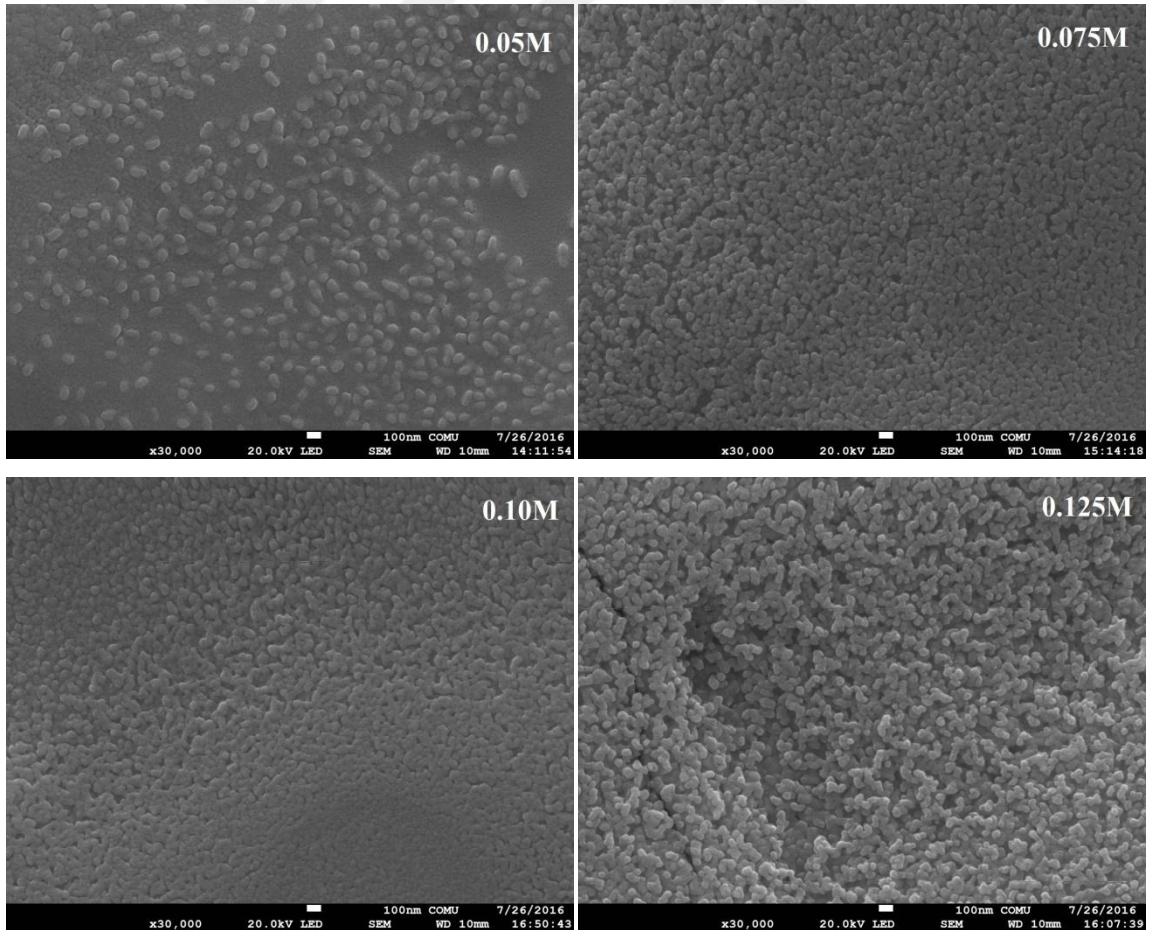
Şekil 4.19. PbS ince filmlerine ait  $\times 6000$  ve  $\times 7000$  büyütme SEM görüntüleri

Şekil 4.19’da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, film yüzeylerinde çatlak oluşumlarının meydana geldiği görülmektedir. Buna ek olarak Şekil 4.20 ve 4.21’de PbS ince filmlere ait sırasıyla  $\times 50$  ve  $\times 30000$  büyütme SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.20’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde artan thiourea derişiminin film yüzeylerinde boşlukların oluşmasına neden olduğu görülmüştür. Thangaraju ve Kaliannan (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, sülfür elementinin kurşun elementine kıyasla daha düşük erime noktasına sahip olduğu ve bu nedenle sülfürün film yüzeyinden buharlaşarak ayrılmasının olası olduğu ifade edilmiştir. Buna dayanarak, püskürtme çözeltisi içerisinde yer alan thiourea derişiminin arttırılması sonucunda, ince film çöktürme işlemi sırasında

daha fazla sayıda sülfür atomlarının film yüzeyinden buharlaşmasının, boşluk oluşumlarını arttırmış olabileceğini düşünmekteyiz.



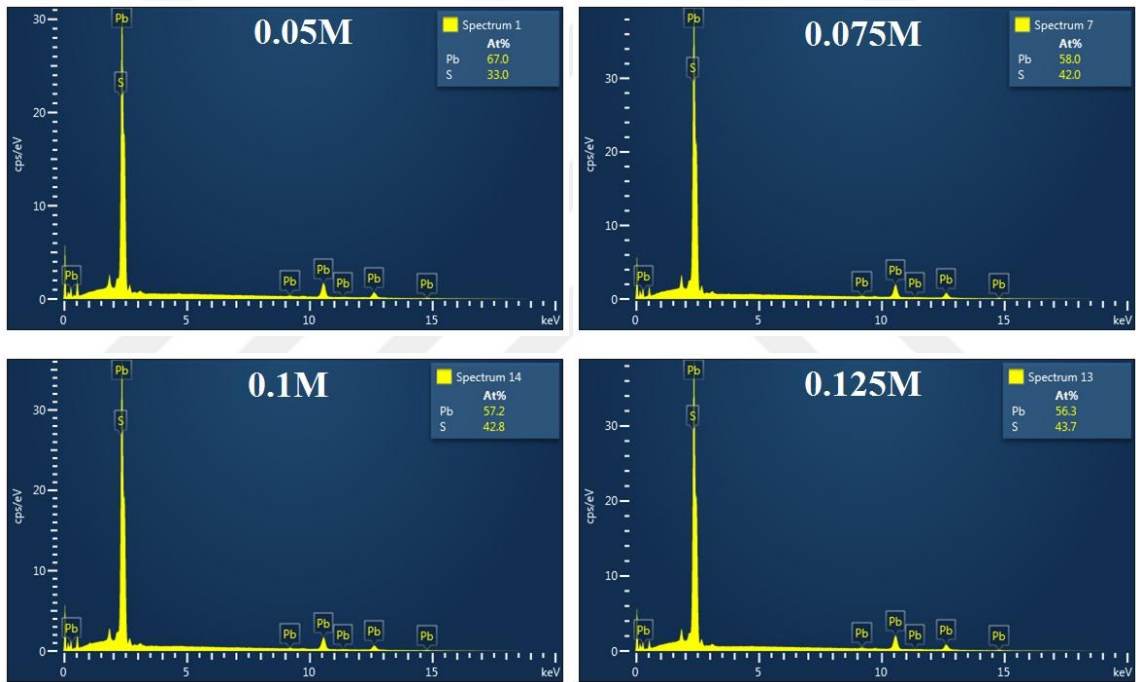
Şekil 4.20. 0.075 ve 0.125 M thiourea kullanılarak çöktürülen PbS ince filmlerine ait  $\times 50$  büyütmeli SEM görüntüleri



Şekil 4.21. PbS ince filmlerine ait  $\times 30000$  büyütmeli SEM görüntüleri

Şekil 4.21’de verilen  $\times 30000$  büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde Pb:S oranı 0.05M:0.05M olarak hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisi ile çöktürülen filmlerin yüzeylerinin oldukça yoğun olduğu ve yüzey üzerinde yaklaşık 50-100 nm boyutunda tanecik oluşumları göze çarpmaktadır. Başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde Thiourea derişimi arttıkça yüzey üzerinde görülen bu tanecik oluşumlarının arttığı görülmektedir. Yüzey üzerinde oluşan bu yoğun tanecikli yapı arasındaki boşluklar göz önüne alındığında film yüzeylerinin artan thiourea derişimi ile birlikte daha gözenekli bir yapıya sahip olduklarını söyleyebiliriz.

Şekil 4.22’de verilen EDX spektrumlarından filmlerin elemental analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler Çizelge 4.13’de listelenmiştir.



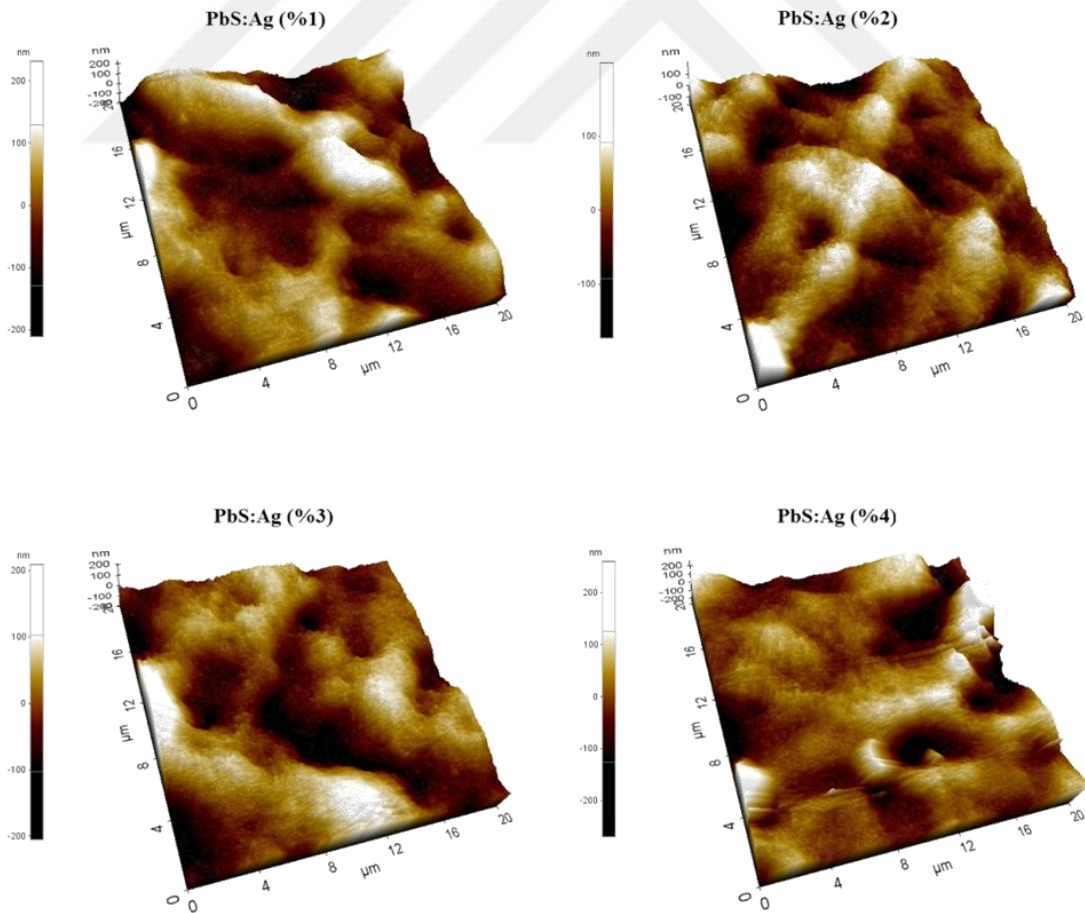
Şekil 4.22. PbS ince filmlerine ait EDX spektrumları

EDX spektrumlarından alınan veriler incelendiğinde, başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde Pb:S oranının 1:1, 1:1.5, 1:2 ve 1:2.5 olmasına karşın film içerisinde bu oranın birebir korunmadığı fakat S oranının arttığı görülmektedir. Başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde bulunan thiourea oranının artmasına bağlı olarak filmlerin yapısında bulunan Pb:S oranının bire yaklaştığı fakat hiçbir zaman ulaşmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.13. PbS ince filmlerinin elemental bileşimleri

At.%	0.05M:0.05M	0.05M:0.075M	0.05M:0.10M	0.05M:0.125M
Pb	67	58	57.2	56.3
S	33	42	42.8	43.7
Pb:S	2.03	1.38	1.34	1.29

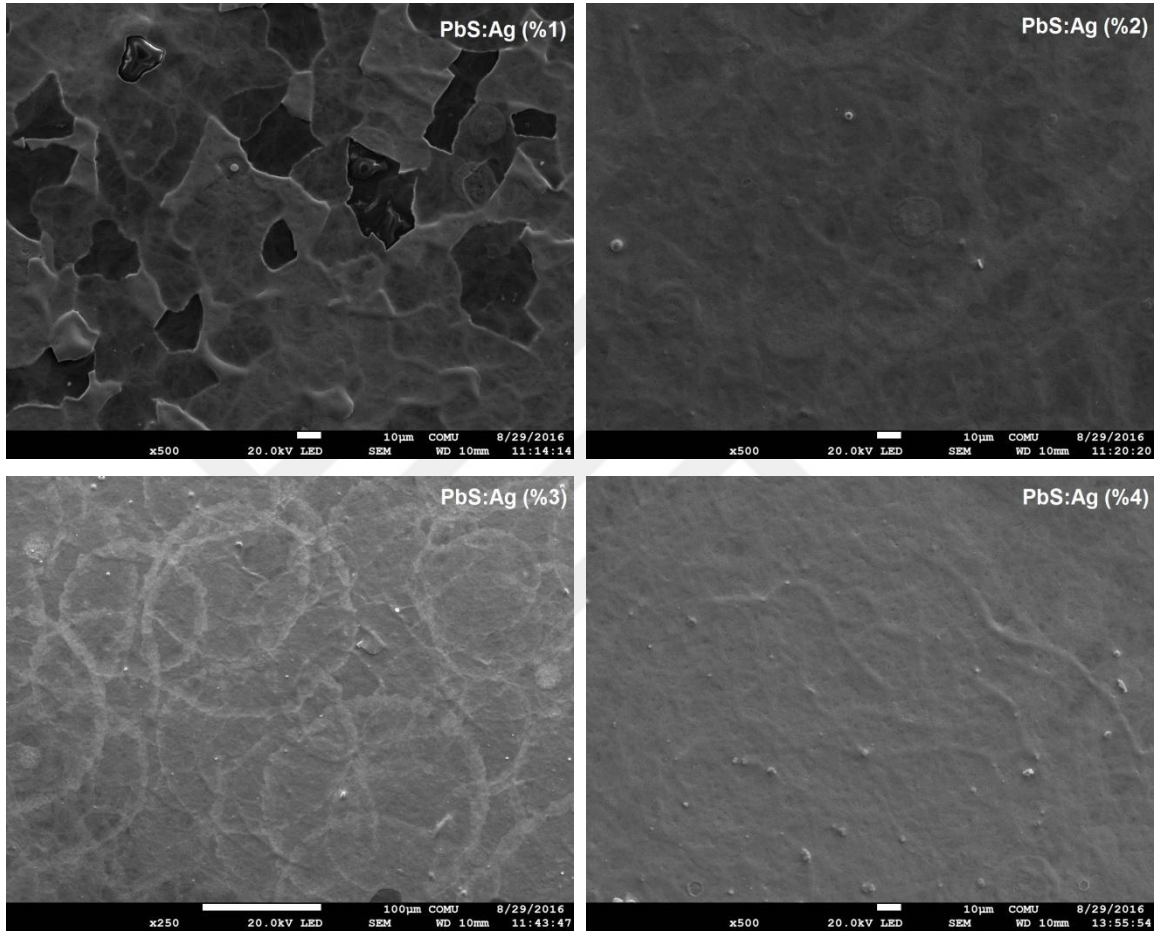
Şekil 4.23'te PbS:Ag ince filmlerine ait AFM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.23 incelendiğinde, PbS ince filmlerine benzer şekilde, PbS:Ag ince filmlerine ait AFM görüntülerinde siyah ve beyaz bölgelerin mevcut olduğu görülmektedir. Fakat PbS ince filmlerinden farklı olarak, Ag katkılanması sonucunda siyah bölgelerin küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca %2 oranında Ag katkı konsantrasyonuna kadar film yüzeylerinde meydana gelen tepe oluşumlarının maksimum yüksekliğinin azaldığı ve minimum seviyeye ulaştığı, daha sonra artan Ag katkı konsantrasyonu ile birlikte tekrar arttığı görülmüştür.



Şekil 4.23. PbS:Ag ince filmlerine ait AFM görüntüleri



Şekil 4.24’te farklı oranlarda Ag katkılı PbS ince filmlerine ait  $\times 250$  ve  $\times 500$  büyütme SEM görüntüleri yer almaktadır. PbS:Ag ince filmlerine ait düşük büyütme SEM görüntüleri katkısız PbS ince filmlerine ait SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında film yüzeylerinde görülen boşluk oluşumlarının Ag katkısı ile ortadan kaldırılabilirdiği ve homojen dağılımlı yüzeylere sahip filmlerin elde edilebildiği görülmüştür.

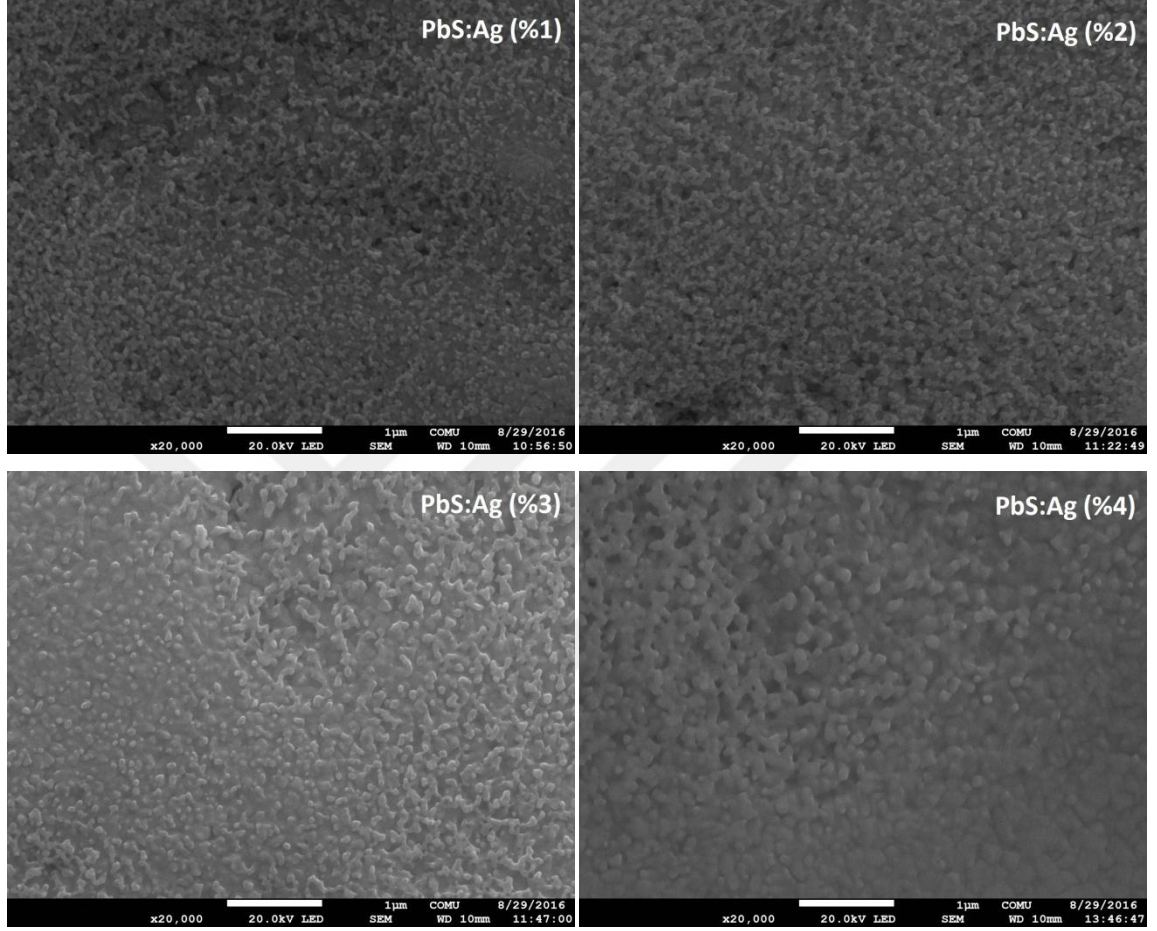


Şekil 4.24. PbS:Ag ince filmlerine ait  $\times 250$  ve  $\times 500$  büyütme SEM görüntüleri

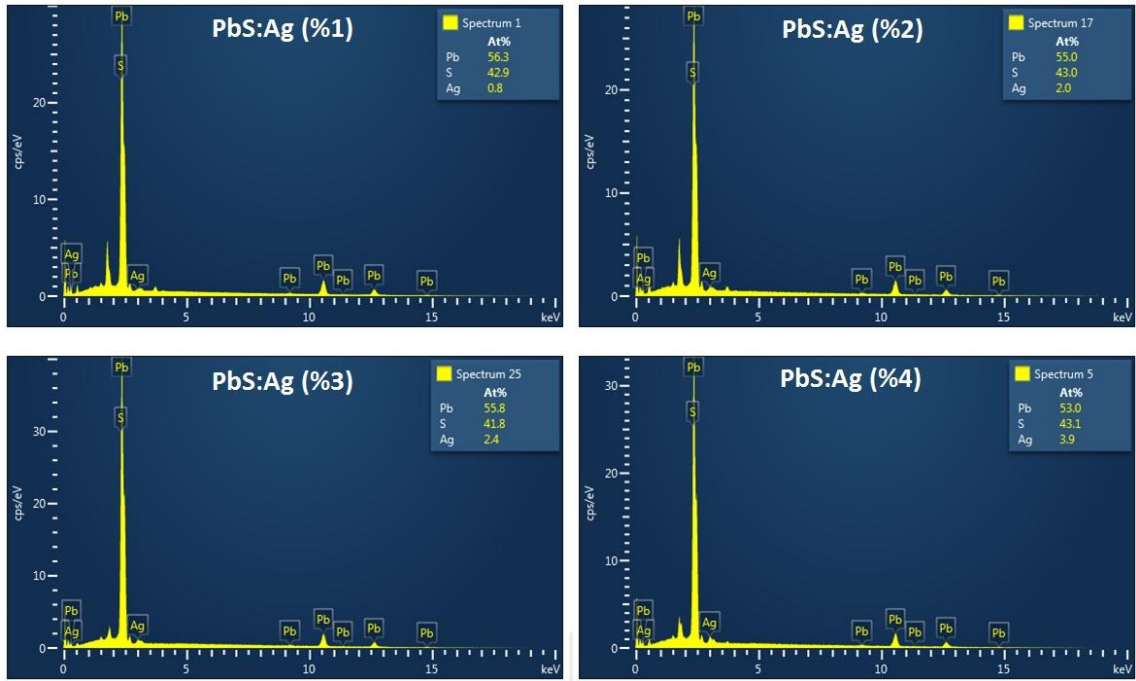
Ag katkılı PbS ince filmlerine ait  $\times 20000$  büyütme SEM görüntüleri Şekil 4.25’te verilmektedir. 0.125M Thiourea kullanılarak hazırlanan katkısız PbS ince filmlerine ait SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında, yüzey üzerinde görülen tanecik oluşumlarının Ag katkılı PbS ince filmlerinde de mevcut olduğu, fakat bu tanecikler arasında görülen boşlukların, bir başka ifade ile gözenekli yapının Ag katkısı ile birlikte azalma eğiliminde olduğu görülmektedir.

Ag katkılı PbS ince filmlerine ait EDX spektrumları Şekil 4.26’da ve bu spektrumlardan alınan veriler ise Çizelge 4.14’te verilmektedir. Şekil 4.26 ve Çizelge 4.14

incelendiğinde bütün filmlere ait EDX spektrumlarında Pb ve S elementinin yanı sıra Ag elementine ait piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. Ayrıca başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde artan Ag konsantrasyonuna bağlı olarak katı film içerisinde, birebir aynı oranda olmasa da, Ag oranının arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.25. PbS:Ag ince filmlerine ait  $\times 20000$  büyütme SEM görüntüleri



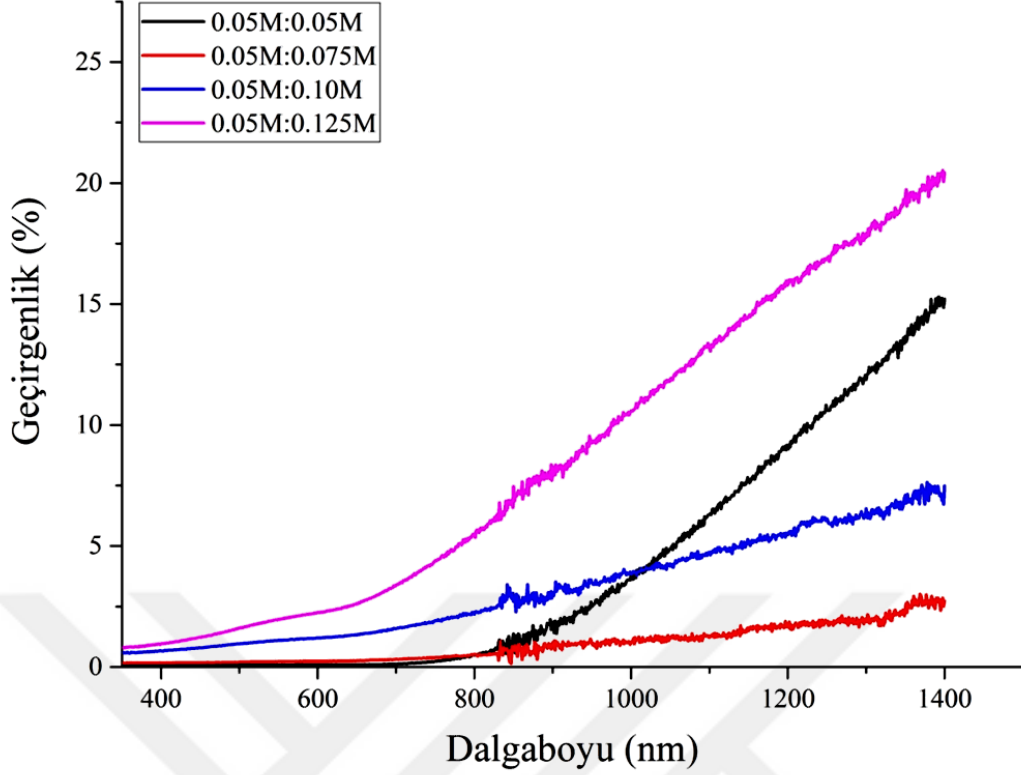
Şekil 4.26. PbS:Ag ince filmlerine ait EDX spektrumları

Çizelge 4.14. PbS:Ag ince filmlerinin elemental bileşimleri

At.%	PbS:Ag(%1)	PbS:Ag(%2)	PbS:Ag(%3)	PbS:Ag(%4)
Pb	56.3	55.0	55.8	53.0
S	42.8	43.0	41.8	43.1
Ag	0.8	2.0	2.4	3.9

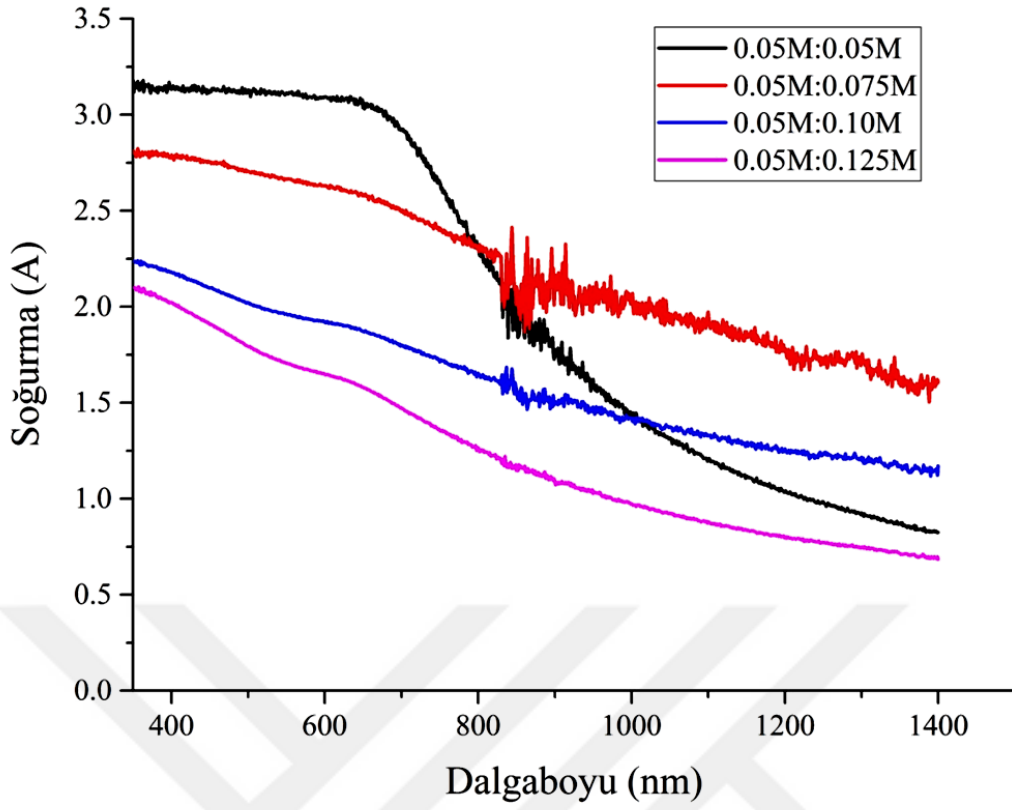
#### 4.2.4. PbS ve PbS:Ag İnce Filmlerinin Optik Analizleri

PbS ince filmlerinin ve Ag katkılı PbS ince filmlerinin optik özellikleri, Shimadzu UV-2600 Marka/model spektrofotometre kullanılarak 300-1400 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik ve soğurma spektrumları alınarak incelenmiştir. Şekil 4.27’de farklı derişimlerde thiourea sulu çözeltileri kullanılarak hazırlanan PbS ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumları verilmektedir. Şekil 4.27’den görüldüğü üzere her bir ince film görünür bölge içerisinde oldukça düşük geçirgenlik sergilerken, daha uzun dalgaboylarına doğru gidildikçe geçirgenliğin arttığı görülmektedir. Görünür bölge içerisinde geçirgenlikte meydana gelen değişim incelendiğinde, thiourea derişiminin artmasına bağlı olarak geçirgenlikte görülen artışın, ince filmlerin kalınlığı ve SEM görüntülerinden görüleceği üzere sahip oldukları gözenekli yapı ile ilişkili olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, thiourea derişiminin artmasıyla filmlerin yapısal özelliklerinde görülen iyileşmenin optik geçirgenliklerde görülen bu artışın üzerinde etkili olduğunu düşünmekteyiz.



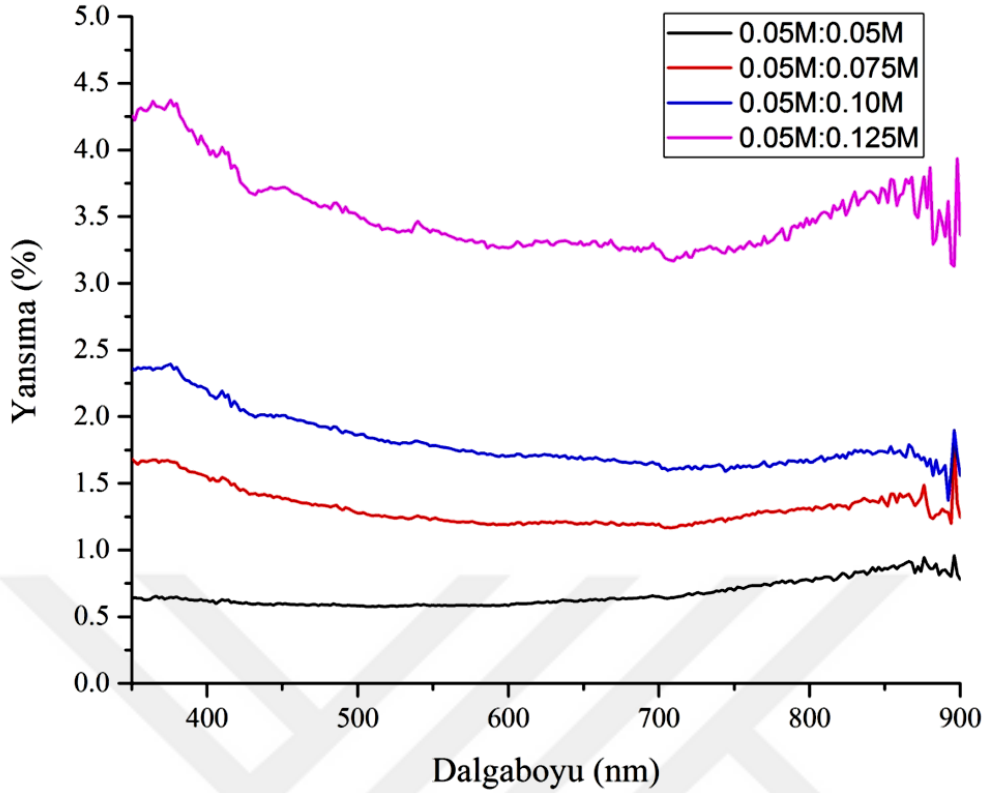
Şekil 4.27. PbS ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumları

PbS ince filmlerine ait soğurma spektrumları Şekil 4.28’de verilmektedir. Soğurma spektrumlarından görüldüğü üzere ince filmler, görünür bölge içerisinde yüksek optik soğurma sergilerken dalgaboyu azaldıkça soğurma artmaktadır. Görünür bölge içerisinde, geçirgenlik spektrumlarında görülen artışın tersi şekilde soğurmanın düştüğü görülmektedir. Buna ek olarak her iki spektrumdan çözelti içerisindeki Pb:S derişim oranı 0.05M:0.05M olacak şekilde çöktürülen PbS ince filmlerinde 1100 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboyuna sahip fotonların soğurulmasının oldukça düşük olduğu ve bunun sonucunda soğurma kenarının belirgin bir şekilde oluştuğu görülmektedir. 0.075M, 0.10M ve 0.125M Thiourea sulu çözeltisi kullanılarak çöktürülen ince filmlerin düşük enerjili ( $\lambda > 1100\text{nm}$ ) fotonları daha fazla soğurduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak, yasak enerji aralığı içerisinde yerleşmiş farklı enerji seviyelerine sahip derin ve sığ tuzak seviyelerinin daha yoğun olabileceğini ve bu nedenle düşük enerjili soğurmaların daha fazla olabileceğini söyleyebiliriz. Ayrıca görünür bölge içerisindeki ortalama soğurma katsayısı eşitlik (3.15) yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 4.15’te listelenmiştir.



Şekil 4.28. PbS ince filmlerine ait soğurma spektrumları

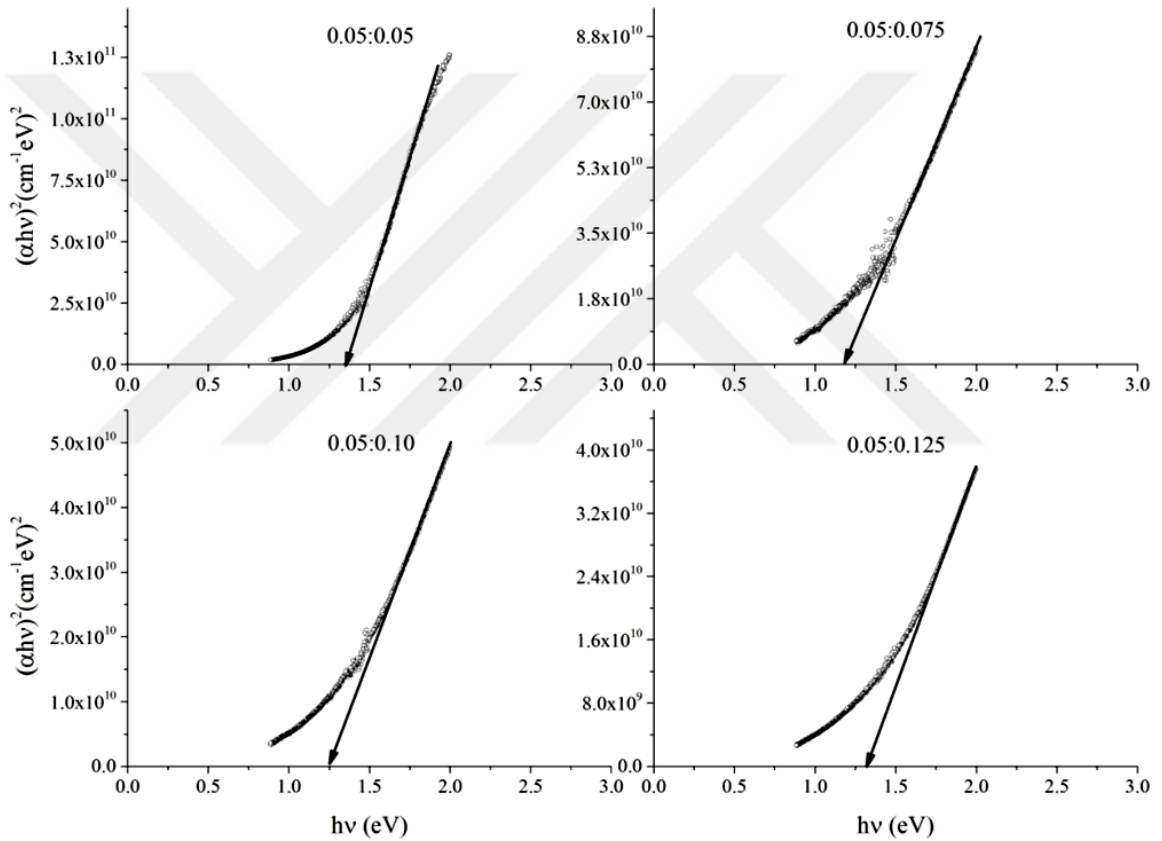
Şekil 4.29’da 350-900nm dalgaboyu aralığında alınan PbS ince filmlerine ait yansım spektrumları yer almaktadır. Yansım spektrumlarından görüldüğü üzere filmlerin oldukça düşük yansım sergiledikleri, çözelti içerisindeki thiourea derişiminin artmasına bağılı olarak yansım değerlerinin arttığı görülmektedir. Bilindiği gibi, ince filmlerin yansıtırlığı büyük oranda yüzey pürüzlülükleri ile doğrudan ilişkilidir.



Şekil 4.29. PbS ince filmlerine ait yansıtma spektrumları

Yarıiletken ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri, filmlerin uygulama alanlarının ve uygulanabilirliğinin belirlenmesinde oldukça büyük bir öneme sahiptir. Çöktürülen filmlerin direkt ya da indirekt geçişli yasak enerji aralığına sahip olduklarını belirlemek için sırasıyla  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  ve  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$  grafikleri çizdirilmiş ve bütün çöktürülen ince filmlerin direkt geçişli yasak enerji aralığına sahip olduğu görülmüştür. Şekil 4.30'da verilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafiklerinin lineer kısmının  $h\nu$  ekseninin kestiği nokta kullanılarak ince filmlerin yasak enerji aralıkları belirlenmiş ve Çizelge 4.15'te verilmiştir. Pb:S derişim oranının 1:1, 1:1.5, 1:2, ve 1:2.5 olduğu başlangıç püskürtme çözeltisi ile elde edilen PbS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları sırasıyla, 1.36 eV, 1.18 eV , 1.24 eV ve 1.37 eV olarak belirlenmiştir. Çöktürülen ince filmlerin yasak enerji aralıklarının, bulk PbS malzemesinin yasak enerji aralığından ( $\sim 0.41$  eV) oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Benzer şekilde Patel ve ark. (2014) tarafından gerçekleştirilen döndürmeli kaplama tekniği ile çöktürülen ve yaklaşık 5 nm civarında ortalama kristal büyüklüğüne sahip PbS ince filmlerin 1.7 eV civarında yasak enerji aralığına sahip olduğu, Rajbongshi ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada ise yaklaşık 13 nm civarında ortalama kristal büyüklüğüne sahip PbS ince filmlerinin 2.51 eV civarında yasak enerji aralığına sahip olduğu ifade

edilmiştir. Motlagh ve Araghi (2015) tarafından yapılan çalışmada ise RF sıçratma tekniği ile kuartz cam tabanlar üzerine çöktürülen PbS ince filmler daha sonra farklı sıcaklıklarda tavllanmış ve yaklaşık 22 nm, 28 nm ve 29 nm ortalama kristal büyüklüğüne sahip PbS ince filmlerin sırasıyla 1.78 eV, 1.48 eV ve 1.2 eV yasak enerji aralığına sahip oldukları ifade edilmiştir. Bahsedilen çalışmalar ve literatürde yer alan birçok çalışma incelendiğinde nano-boyutlu kristallerden oluşan PbS ince filmlerinin yasak enerji aralığının kuantum boyut etkisi nedeniyle bulk formdaki değerinden büyük olduğu ve kristal büyüklüğü ile yasak enerji aralığının ters orantılı olarak değiştiği ifade edilmiştir.



Şekil 4.30. PbS ince filmlerine ait  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  değişim grafiği

Bu çalışmada da çöktürülen polikristal PbS ince filmlerinin yasak enerji aralığı değerlerinin 0.41 eV'tan oldukça yüksek olmasının ince filmlerin kristal boyutu ile ilişkili olabileceğini düşünmekteyiz. Fakat çöktürülen ince filmlerin polikristal formda oluştuğu göz önüne alındığında, yasak enerji aralığındaki değişimi değerlendirmek için kristal boyut dağılımlarının dikkate alınması gerektiğini düşünmekteyiz. Çünkü malzemeler tekdüze kristallerden ziyade farklı yönelimlerde farklı boyutlarda birçok kristallerden oluşmaktadır.

Sadonvikov ve Gusev (2013) tarafından yapılan çalışmada, ince film içerisinde bulunan küçük boyutlu kristallerin yasak enerji aralığının genişlemesine neden olabileceği gibi büyük boyutlu kristallerin ise yasak enerji aralığında daralmaya neden olabileceği ileri sürülmektedir.

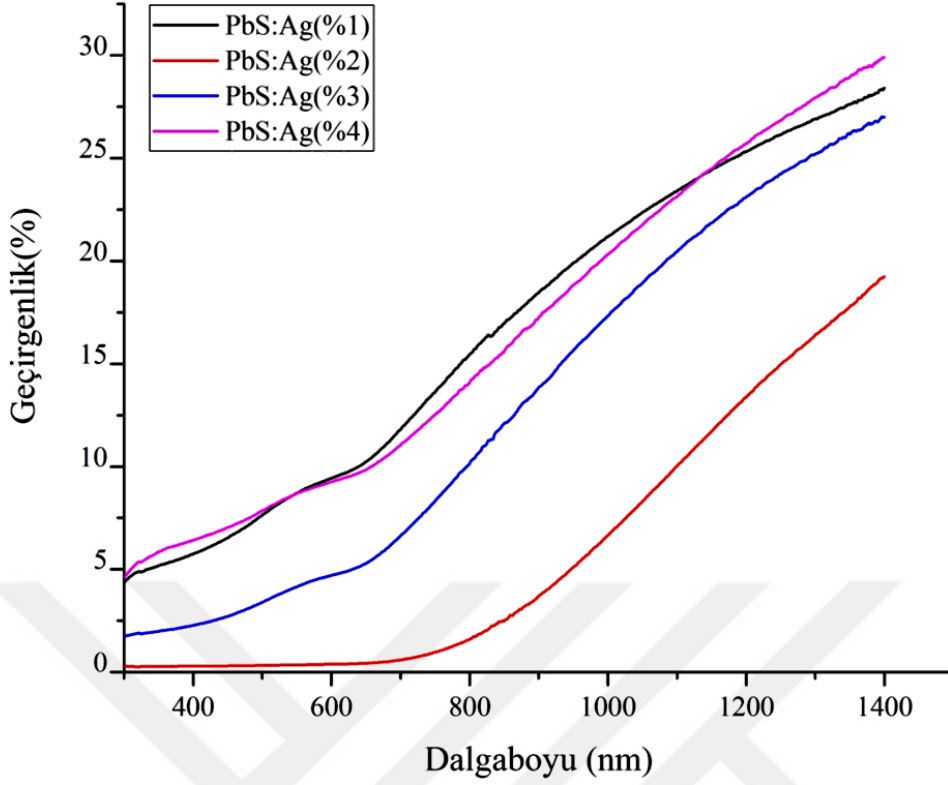
Ayrıca Çizelge 4.15'te PbS ince filmlerine ait 1200-1600 nm aralığında alınan kırılma indisi ve sönüm katsayılarının ortalama değerleri verilmiştir. Çizelge 4.15 incelendiğinde, artan thiourea derişimi ile birlikte malzemelerin kırılma indislerinin arttığı görülmüştür. Sönüm katsayıları değerlerinin ise 0.575 ile 0.829 arasında değiştiği ve soğurucu katman için uygun bir aralıkta olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.15. PbS ince filmlerine ait optik parametreler ve yasak enerji aralığı değerleri

Pb:S Derişim Oranı	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	n	k	$E_g$ (eV)
0.05M:0.05M	$1.76 \times 10^5$	2.17	0.618	1.36
0.05M:0.075M	$1.46 \times 10^5$	2.35	0.829	1.18
0.05M:0.10M	$1.13 \times 10^5$	2.65	0.816	1.24
0.05M:0.125M	$1.00 \times 10^5$	2.65	0.575	1.37

Farklı oranlarda Ag katkılı PbS ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumu ise Şekil 4.31'de verilmektedir. Ag katkılı PbS ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumlarından görüldüğü üzere filmlerin geçirgenlik değerleri 700 nm'den daha uzun dalgalaboylarında hızlı bir artış göstermektedir. Buna ek olarak %2 oranında Ag katkılı PbS ince filmlerinin düşük dalgalaboylarında (<700nm) optik geçirgenliğinin diğer Ag katkılı filmlere nazaran daha düşük olduğu görülmektedir.

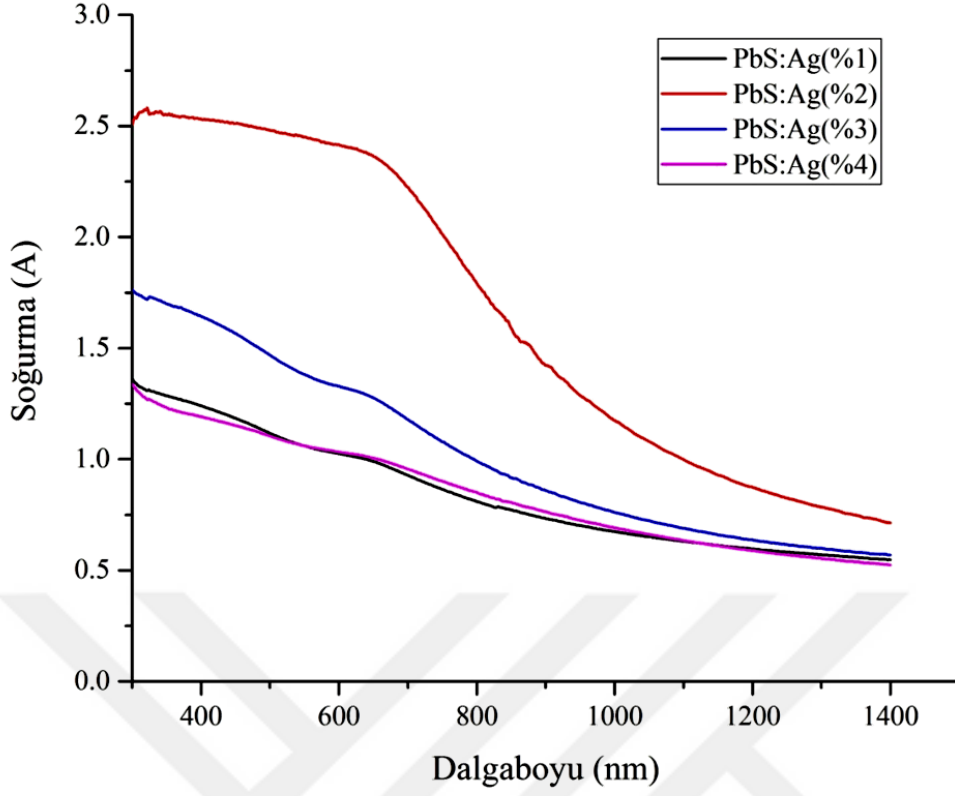




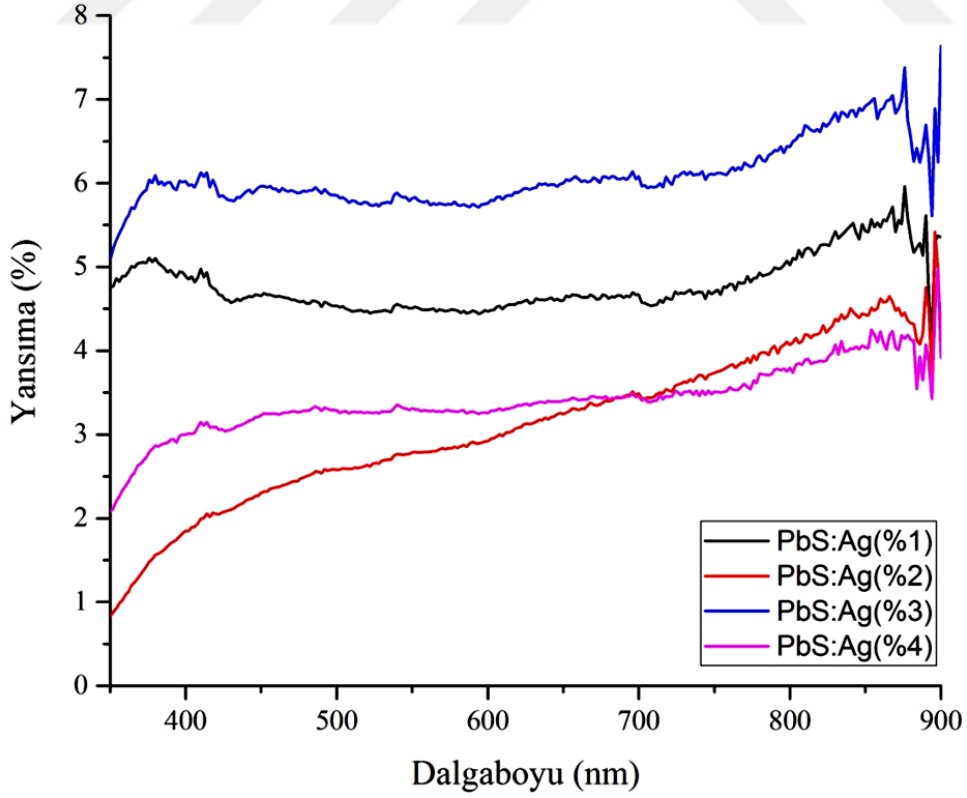
Şekil 4.31. PbS:Ag ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumları

Şekil 4.32’de verilen Ag katkılı PbS ince filmlerine ait soğurma spektrumları incelendiğinde, filmlerin kısa dalgaboylu fotonları daha fazla soğurduğu, uzun dalgaboyuna doğru gidildikçe soğurma azalsa da yine düşük bir soğurmanın meydana geldiği görülmektedir. Uzun dalgaboylarında görülen bu soğurmanın yasak enerji aralığı içerisinde bulunan yerelleşmiş durumlardan kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz. Görünür bölge içerisinde %2 oranında Ag katkılı PbS ince filmlerinin maksimum soğurmaya sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca tüm filmler için eşitlik (3.15) ile hesaplanan lineer soğurma katsayılarının görünür bölge içerisindeki ortalama değerleri Çizelge 4.16’da verilmektedir.

Ag katkılı PbS ince filmlerine ait 350–900 nm arasında alınan yansımaya spektrumu Şekil 4.33’te verilmektedir. %1, 2, 3 ve 4 oranında Ag katkılı PbS ince filmlerinin görünür bölge içerisinde sırasıyla ortalama %4.6, 2.9, 5.9 ve 3.3 yansımaya sahip oldukları belirlenmiştir. Geçirgenlik, soğurma ve yansımaya spektrumları birlikte değerlendirildiğinde %2 oranında Ag katkılı PbS ince filmlerinin düşük geçirgenliğe, yüksek soğurmaya ve düşük yansımaya sahip oldukları görülmektedir.



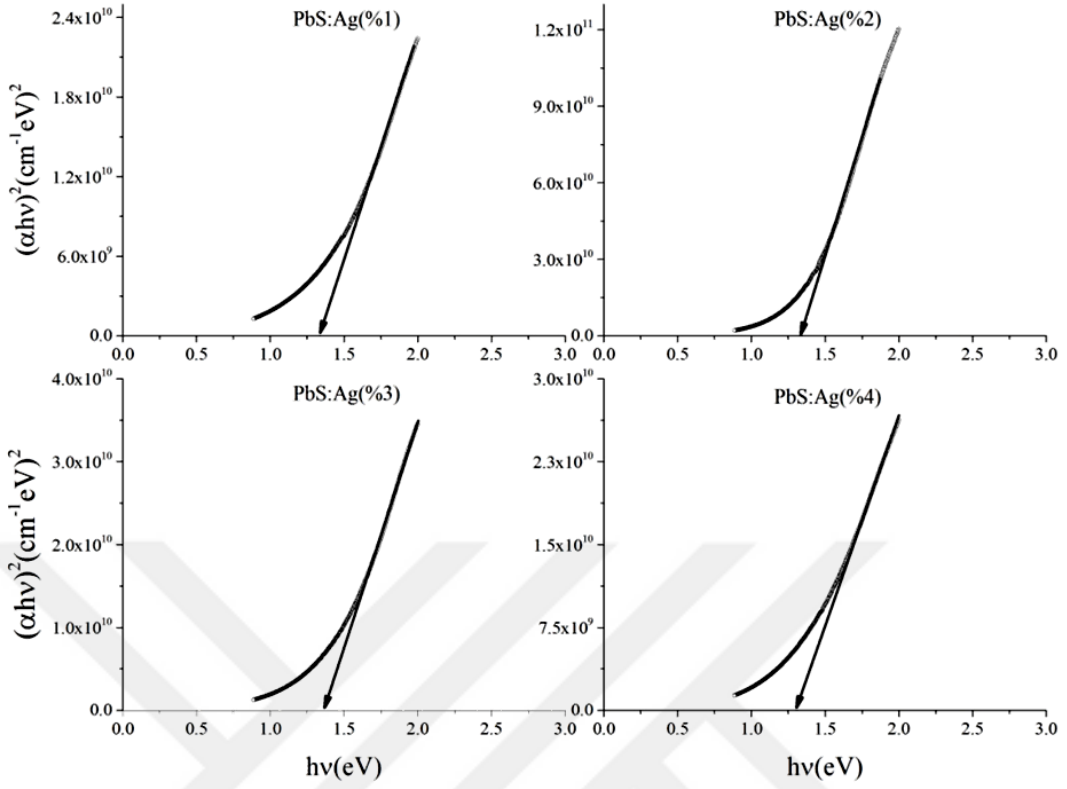
Şekil 4.32. PbS:Ag ince filmlerine ait soğurma spektrumları



Şekil 4.33. PbS:Ag ince filmlerine ait yansımada spektrumları

Şekil 4.34'te, Ag katkılı PbS ince filmlerinin yasak enerji aralıklarını belirlemek için  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafikleri verilmektedir. Buna göre %1, 2, 3 ve 4 oranında Ag katkılı PbS ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının sırasıyla 1.34 eV, 1.35 eV, 1.37 eV ve 1.28 eV oldukları belirlenmiştir. Büyük eksiton bohr yarıçapına (~18 nm) sahip PbS ince filmlerin yasak enerji aralığının kristal büyüklüğü ile ilişkili olduğu literatürde yer alan birçok çalışmada ileri sürülmüştür. Fakat farklı elementler ile katılanmış yarıiletken malzemelerde yasak enerji aralığında görülen genişleme ve daralma esasen malzemelerin taşıyıcı konsantrasyonları ile ilişkili olarak Burstein-Moss etkisi ile açıklanmaktadır. Buna göre artan taşıyıcı konsantrasyonu ile birlikte Fermi enerji seviyesinin bantlar içerisine doğru kayması yasak enerji aralığının genişlemesine neden olurken, taşıyıcı konsantrasyonun daha da artmasıyla birlikte taşıyıcıların birbirleri arasındaki etkileşimler, taşıyıcı-safsızlık iyonları arasındaki etkileşimler yasak enerji aralığının daralmasına sebep olmaktadır (Saha ve ark. 2015). Al-Ghamdi ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada ise kalkojenit malzemelerin genellikle yüksek oranda kararlı olmayan bağlar ve kusurlar içerdiği ve bu kusurların yasak enerji aralığı içerisinde yerleşmiş durumlar meydana getirdiği ifade edilmiştir. Ag katkısı ile birlikte yasak enerji aralığı içerisinde yer alan bu yerleşmiş durumların artabileceği ve yasak enerji aralığının daralabileceği ileri sürülmüştür.

Pb:S derişim oranı 0.05M:0.125M olarak çöktürülen katkısız PbS ince filmlerine kıyasla %1 oranında Ag katkılı PbS ince filmlerinin yasak enerji aralığının daraldığı görülmektedir. Buna ek olarak %2 oranında Ag katkısı ile birlikte yasak enerji aralığının önemli derecede değişmediği, %3 oranında Ag katkısı ile birlikte yasak enerji aralığının tekrar artış gösterdiği ve %4 oranında Ag katkısı ile tekrar düştüğü görülmüştür.



Şekil 4.34. PbS:Ag ince filmlerine ait  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  değişim grafiği

%3 oranında Ag katkılı PbS ince filmleri dışında diğer bütün Ag katkılı filmlerin yasak enerji aralığının, çöktürülen katkısız PbS ince filmlerine nazaran (1.37 eV) daralma eğiliminde olduğunu söyleyebiliriz. Bu daralmanın ise Ag katkısı ile birlikte malzemelerin ortalama kristal büyüklüğünde meydana gelen artış ile ilişkili olduğunu söyleyebiliriz.

Ayrıca, Çizelge 4.16'da PbS:Ag ince filmlerine ait 1200-1600 nm aralığında spektroskopik elipsometri ile alınan ortalama kırılma indisleri ve sönüm katsayıları verilmektedir. Kırılma indisleri incelendiğinde, 2.58 ile 2.96 arasında değiştiği, katkısız PbS ince filmlerine kıyasla Ag katkısının kırılma indisi değerlerinde artışın meydana geldiği görülmüştür. Sönüm katsayılarının ise 0.510 ile 0.535 arasında değiştiği ve Ag katkısının sönüm katsayısında azalmaya neden olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.16. PbS:Ag ince filmlerine ait optik parametreler ve yasak enerji aralığı değerleri

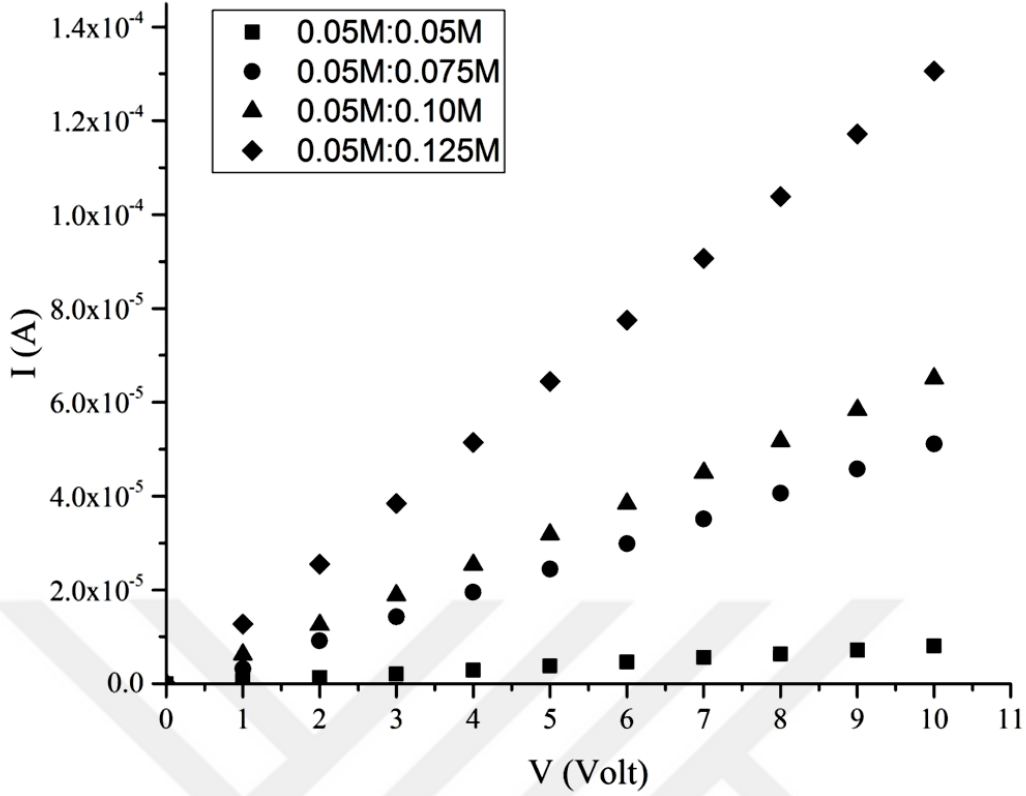
Malzeme	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	n	k	$E_g$ (eV)
%1 Ag Katkılı PbS	$0.78 \times 10^5$	2.73	0.510	1.34
%2 Ag Katkılı PbS	$1.73 \times 10^5$	2.58	0.525	1.35
%3 Ag Katkılı PbS	$0.97 \times 10^5$	2.96	0.535	1.37
%4 Ag Katkılı PbS	$0.83 \times 10^5$	2.88	0.535	1.28

#### 4.2.5. PbS ve PbS:Ag İnce Filmlerinin Elektriksel Analizleri

Çöktürülen PbS ve PbS:Ag ince filmlerinin elektriksel analizleri düzlemsel formda film yüzeylerine altın kontaklar kaplanarak Keithley 2400 Sourcemeter cihazı yardımıyla oda sıcaklığında karanlık ortamda 0-10V aralığında alınan akım-voltaj (I-V) grafikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Altın kontaklar MTI marka mini plazma sıçratma sistemi kullanılarak film yüzeyine kaplanmıştır. Çöktürülen bütün ince filmlerin elektriksel iletkenlik türlerinin belirlenmesi için sıcak uç tekniği kullanılmış ve bütün filmlerin p-tipi iletkenlik türüne sahip oldukları belirlenmiştir. Şekil 4.35'te farklı derişimlerde thiourea sulu çözeltileri kullanılarak hazırlanan PbS ince filmlerine ait I-V karakteristikleri verilmektedir.

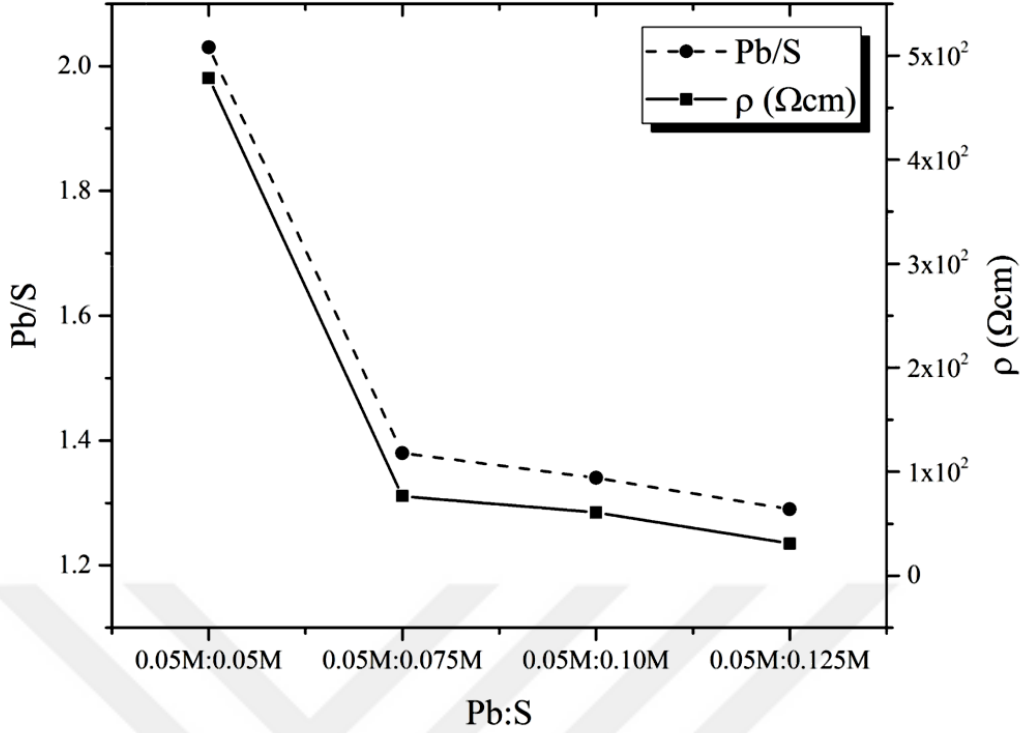
Şekil 4.35 incelendiğinde, çöktürülen bütün PbS ince filmlerine uygulanan gerilim ile birlikte akımın doğrusal bir şekilde arttığı ve bütün filmlerin omik iletim sergiledikleri görülmektedir. Ayrıca başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde bulunan thiourea derişiminin artmasıyla, uygulanan gerilime bağlı olarak elde edilen akım değerlerinde artış görülmektedir.

Çöktürülen ince filmlerin özdirenç değerleri, I-V grafiklerinden elde edilen veriler ve eşitlik (3.33) kullanılarak hesaplanmıştır. Film yüzeyi üzerine yapılan metal kontakların uzunlukları, kontaklar arası mesafeler ve hesaplanan özdirenç değerleri Çizelge 4.17'de listelenmiştir.



Şekil 4.35. PbS ince filmlerine ait I-V grafiği

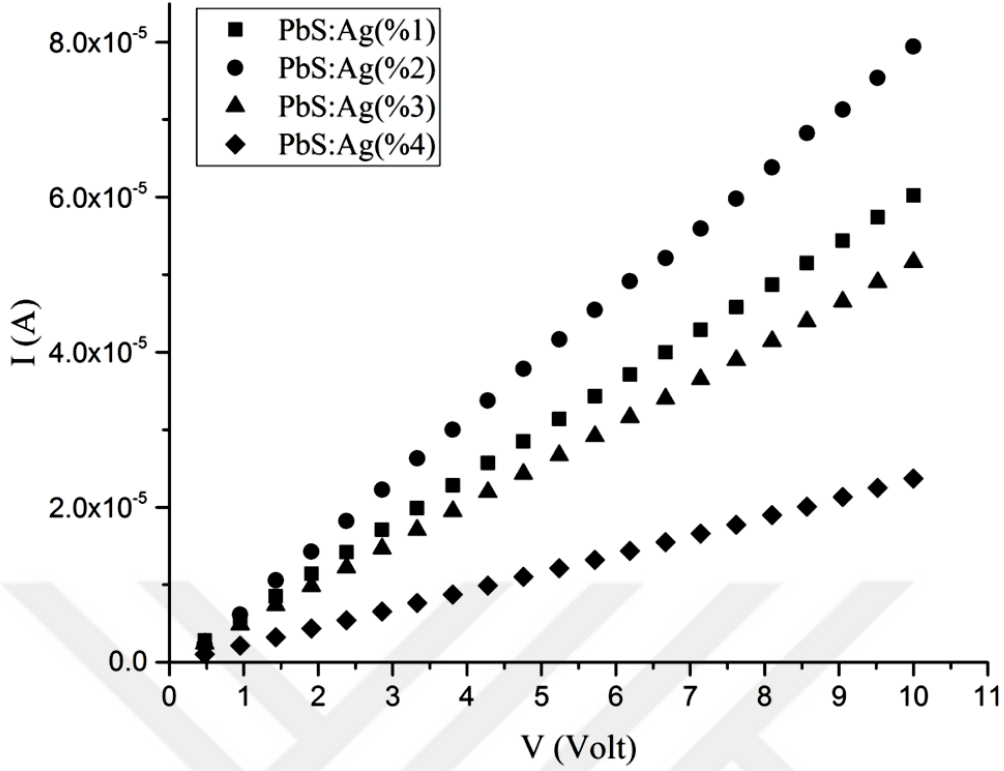
Hesaplanan elektriksel özdirenç değerleri incelendiğinde, başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde yer alan Pb:S derişim oranı 1:1 olarak çöktürülen filmler için özdirenç değerinin  $4.78 \times 10^2 \Omega \text{cm}$  olduğu, thiourea derişiminin artmasıyla birlikte Pb:S derişim oranı 1:1.5, 1:2 ve 1:2.5 olarak çöktürülen filmler için özdirenç değerlerinin sırasıyla  $7.66 \times 10^1 \Omega \text{cm}$ ,  $6.08 \times 10^1 \Omega \text{cm}$  ve  $3.08 \times 10^1 \Omega \text{cm}$  olduğu belirlenmiştir. PbS yarıiletken malzemelerin, örgü içerisindeki  $\text{Pb}^{+2}$  iyon boşlukları nedeniyle p-tipi iletkenlik sergiledikleri literatürde yer alan çalışmalarda ifade edilmektedir (Zheng ve ark.2016). Çözelti içerisindeki thiourea derişiminin artmasıyla birlikte örgü içerisindeki  $\text{Pb}^{+2}$  boşluklarının artabileceğini, bununla birlikte yasak enerji aralığında elektronların tuzaklanmasına ve perdelenmesine yol açan yerleşmiş kusurların artarak hol konsantrasyonunun artabileceğini düşünmekteyiz. Şekil 4.36'da artan thiourea derişimine bağlı olarak EDX spektrumlarından elde edilen malzeme içerisindeki Pb/S oranında ve elektriksel özdirenç değerlerindeki değişim verilmektedir.



Şekil 4.36. PbS ince filmleri içerisinde yer alan Pb/S oranının ve filmlerin özdirençlerinin değişimi

Ayrıca artan thiourea derişimine bağlı olarak PbS ince filmlerin ortalama kristal büyüklüklerinde meydana gelen artış sonucunda taşıyıcılar için saçılma merkezi olarak davranan tane sınırlarının azalmasının elektriksel özdirencin düşmesine neden olabileceğini düşünmekteyiz.

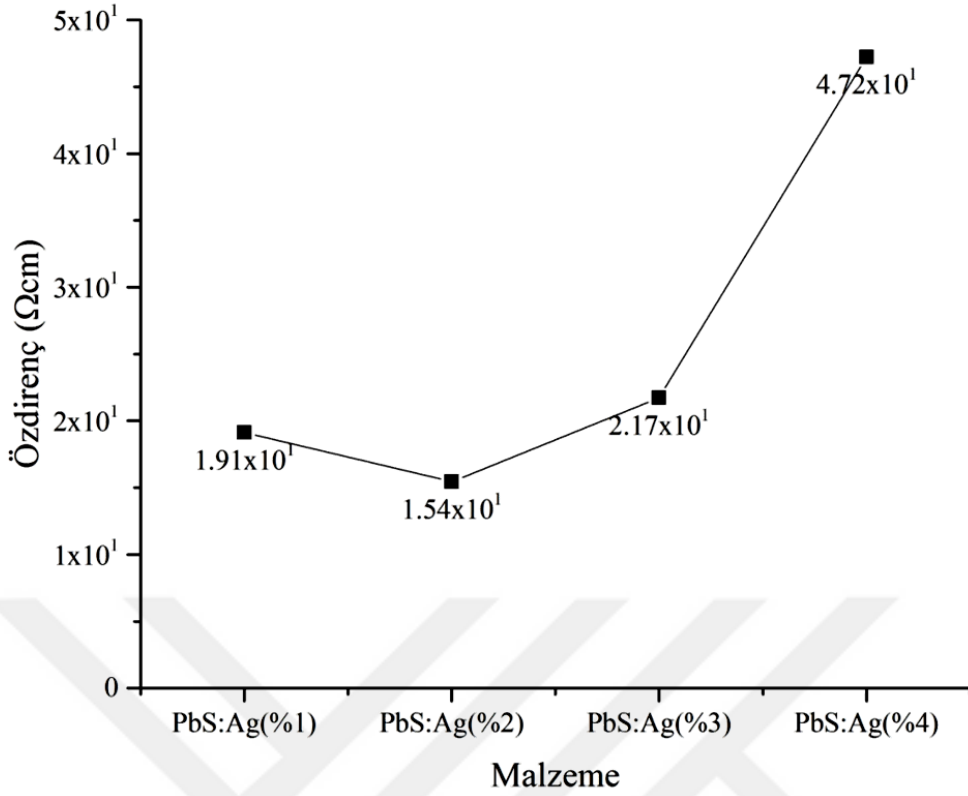
PbS:Ag ince filmlerinin elektriksel özelliklerini incelemek için Şekil 4.37’de verilen I-V grafiklerinden yararlanılmıştır. Şekil 4.37’den görüldüğü üzere Ag katkılı PbS ince filmlerine uygulanan gerilimle birlikte ölçülen akım değerlerinin doğrusal olarak arttığı ve bütün çöktürülen ince filmlerin omik iletim mekanizmasına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca sıcak uç tekniği ile çöktürülen bütün PbS:Ag ince filmlerinin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir.



Şekil 4.37. PbS:Ag ince filmlerine ait I-V grafiği

Şekil 4.37'den elde edilen veriler ve eşitlik (3.33) kullanılarak farklı oranlarda Ag katkılı PbS ince filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.17'de listelenmiştir. Buna ek olarak Çizelge 4.17'de elektriksel analizlerin gerçekleştirilmesi için film yüzeylerine yapılan metal kontaklara ait kontak uzunlukları ve kontaklar arası mesafe değerleri verilmektedir. %1, 2, 3 ve 4 oranında Ag katkılı PbS ince filmlerin özdirençlerinin sırasıyla  $1.91 \times 10^1 \Omega\text{cm}$ ,  $1.54 \times 10^1 \Omega\text{cm}$ ,  $2.17 \times 10^1 \Omega\text{cm}$  ve  $4.72 \times 10^1 \Omega\text{cm}$  olduğu görülmüş ve %2 oranında Ag katkısına kadar özdirencin azaldığı ve daha yüksek katkı konsantrasyonlarında ise tekrar artış gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 4.38'de Ag katkısı ile birlikte elektriksel özdirenç değerlerindeki değişim verilmektedir.





Şekil 4.38. Ag katkı konsantrasyonuna bağlı olarak PbS:Ag ince filmlerinde görülen elektriksel özdirenç değişimi

Zhang ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada PbS malzemesine Ag katkılanması sonucunda  $Ag^+$  iyonlarının  $Pb^{2+}$  iyonları ile yer değiştirmesi neticesinde malzeme içerisindeki akseptör seviyelerinin artacağı ifade edilmiştir. %1 ve 2 oranında Ag katkılı PbS ince filmlerinde,  $Ag^+$  iyonlarının  $Pb^{2+}$  iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda yasak enerji aralığı içerisinde akseptör seviyeleri oluşturularak hol konsantrasyonunun artırıldığını ve böylece elektriksel özdirençin azaldığını düşünmekteyiz. Fakat daha yüksek oranlarda Ag katkılanması sonucunda elektriksel özdirençte görülen artışın,  $Ag^+$  iyonlarının daha fazla  $Pb^{2+}$  iyonları ile yer değiştirmedini ve örgü içerisinde elektriksel olarak etkisiz nötr kusurlar oluşturularak elektriksel özdirençin artmasına neden olabileceğini düşünmekteyiz. Benzer sonuç Zheng ve ark. (2016) tarafından gerçekleştirilen Cu katkılı PbS ince filmleri ile ilgili çalışmada ileri sürülmüştür.

Çizelge 4.17. PbS ve PbS:Ag ince filmlerine ait elektriksel özdirenç değerleri ve film yüzeyine yapılan metal kontak uzunlukları ve kontaklar arası mesafe değerleri

<b>Malzeme</b>	<b>Kontak uzunluğu (cm)</b>	<b>Kontaklar Arası mesafe (cm)</b>	<b>Özdirenç (<math>\Omega\text{cm}</math>)</b>
0.05M:0.05M	1.015	0.1	$4.78 \times 10^2$
0.05M:0.075M	0.975	0.1	$7.76 \times 10^1$
0.05M:0.10M	1.005	0.1	$6.08 \times 10^1$
0.05M:0.125M	1.025	0.1	$3.08 \times 10^1$
%1 Ag katkılı PbS	1.035	0.28	$1.91 \times 10^1$
%2 Ag katkılı PbS	1.050	0.27	$1.54 \times 10^1$
%3 Ag katkılı PbS	0.945	0.275	$2.17 \times 10^1$
%4 Ag katkılı PbS	1.00	0.26	$4.72 \times 10^1$

## BÖLÜM 5

### SONUÇ VE ÖNERİLER

#### 5.1. Giriş

Günlük yaşantımızda sıklıkla yer alan mobil cihazlar ve elektrikle çalışan günlük araç/gereçler gibi ürünlerin artan nüfus ile birlikte daha fazla kullanılmasının yanı sıra teknolojinin gelişmesiyle birlikte, elektrikli otomobiller gibi yeni ürünlerin yavaş yavaş yaygınlaşması ve gelişen ekonomiler ile birlikte sanayi faaliyetlerinde, üretim amaçlı uygulamalarda enerji gereksinimi gün geçtikçe artmaktadır. Bir yandan artan enerji talebi, diğer yandan insan yaşantısını olumsuz yönde etkileyen çevre kirliliği ve küresel ısınmayla mücadele, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik araştırmaların gereksinimini öne çıkartmaktadır. Bu amaçla, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik güneş hücreleri, küçük gereçlerin üzerine entegre edilebilmesinin yanı sıra büyük ölçekli güneş enerji santralleri gibi uygulama alanlarının genişliği düşünüldüğünde alternatif enerji kaynakları arasında en dikkat çekici olanıdır.

Güneş hücrelerinin ticarileşme potansiyeli, üretim maliyetleri ile hücrelerden elde edilen güç ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle düşük hammadde gereksinimi ve düşük maliyetli sistemler ile üretilebilen ince film güneş hücreleri üzerine yapılan araştırmalar hızla artmaktadır. Bu tez çalışmasında da, ince film güneş hücrelerinde tampon tabaka olarak kullanılan CdS ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine F katkısının etkisi incelenmiş ve fotovoltaik uygulamalarda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Buna ek olarak ise CIGS, CdTe gibi soğurucu tabakalara alternatif olabilecek PbS yarıiletken ince filmlerinin fiziksel özellikleri ve Ag katkısının PbS ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

#### 5.2. CdS:F İnce Filmleri

Katkısız ve farklı oranlarda F katkılı CdS ince filmler, geniş alanlara kaplama olanağı, düşük maliyet ve kolay kullanım gibi avantajlara sahip olan Spray pyrolysis sistemi kullanılarak 350°C sıcaklıkta mikroskop cam tabanlar üzerine çöktürülmüştür. Cd kaynağı olarak 0.01M kadmiyum asetat sulu çözeltisi ile S kaynağı olarak ise 0.01M thiourea sulu çözeltileri eşit oranlarda karıştırılarak başlangıç püskürtme çözeltileri hazırlanmıştır. F katkısının filmlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla başlangıç püskürtme çözeltisi içerisine %2, 4, 6 ve 8 oranında 0.01M'lık NH<sub>4</sub>F sulu çözeltisi eklenmiştir.

X-ışını kırınım tekniği ile çöktürülen filmlerin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla XRD desenleri alınmıştır. Alınan XRD desenleri yardımıyla filmlerin polikristal yapıda ve hekzagonal kristal sistemine sahip oldukları belirlenmiştir. Desenler üzerinde görülen her bir pik için yapılanma katsayısı hesaplanarak filmlerin (002) tercihli yönelimine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca XRD desenleri referans kartlar ile karşılaştırıldığında, desenler üzerinde görülen piklerin daha büyük kırınım açılarında olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte XRD desenleri üzerinde görülen her bir pike ait düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerlerden düşük olması, CdS:F ince filmleri üzerinde makro boyutta basma gerilimi olduğunu göstermektedir. Debye-Scherrer bağıntısı yardımıyla CdS:F ince filmlerine ait hesaplanan ortalama kristal büyüklüklerinin 23.8 nm ile 36.0 nm arasında değiştiği ve artan F katkısıyla birlikte ortalama kristal büyüklüğünün arttığı belirlenmiştir. Buna ek olarak F katkısıyla birlikte mikro gerilme değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Çöktürülen filmlere ait örgü sabitleri hesaplandığında F katkısıyla birlikte örgü sabitlerinin artmasına rağmen bütün filmlere ait örgü sabitlerinin referans değerlerinden düşük olduğu fakat *c/a* oranının referans değerlerine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir.

Katkısız ve farklı oranlarda F katkılı CdS ince filmlerine ait AFM görüntüleri incelendiğinde, film yüzeyleri üzerinde farklı şekil ve büyüklüklerde çukur ve tepelik oluşumlarının meydana geldiği görülmüştür. Yüzey üzerinde görülen bu değişimler, özellikle ince film güneş hücrelerinde, eklem ara yüzeyinde kusur oluşumlarını arttırmakta ve hücre verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Fakat F katkılanması sonucunda bu tepelik oluşumlarının yüksekliğinin azaldığı ve film yüzeylerinin daha homojen olduğu görülmüştür. Buna ek olarak F katkısı ile birlikte yüzey pürüzlülüklerinin önemli derecede azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle F katkısının yüzey homojenliğini arttırdığını ve güneş hücresi uygulamalarında olumlu bir etki yaratabileceğini düşünmekteyiz.

Alınan SEM görüntüleri ile morfolojik özellikleri incelendiğinde, filmler üzerinde herhangi bir çatlak oluşumunun olmadığı ve filmlerin hemen hemen homojen bir yüzeye sahip oldukları belirlenmiştir. Film yüzeyleri üzerinde görülen açık renkli oluşumların zayıf çözelti atomizasyonu neticesinde meydana gelen kümelenmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca elemental analizlerinin gerçekleştirilmesi için alınan EDX spektrumlarından beklenildiği üzere Cd, S ve F elementlerinin yapı içerisinde buldukları belirlenmiştir.

CdS:F ince filmlerinin optik analizleri gerçekleştirildiğinde, katkısız filmlerin %55 civarında optik geçirgenliğe sahip olduğu, %2 ve 4 oranında F katkısıyla optik

geçirgenliğin azaldığı ve yaklaşık %50 civarında olduğu, fakat katkı oranı daha da artırıldığında, optik geçirgenliğin arttığı, %6 oranında F katkılı CdS ince filmler için %62 civarında, %8 oranında F katkılı CdS ince filmler için maksimum değerde olup ~%70 civarında olduğu görülmüştür. Güneş hücresi uygulamalarında, daha fazla fotonun soğurucu katmana ulaşabilmesi için tampon katmanının yüksek optik geçirgenliğe sahip olması gerekmektedir. Bu açıdan bakıldığında, F katkısıyla birlikte CdS ince filmlerinin optik geçirgenliğinde görülen artışın fotovoltaik uygulamalarda olumlu etki yaratabileceğini düşünmekteyiz. Soğurma spektrumlarından filmlerin görünür bölge içerisinde düşük soğurmaya sahip oldukları, yasıma spektrumlarından ise filmlerin oldukça düşük yansımaya (<%10 ) sahip oldukları görülmüştür.

Optik metotla belirlenen yasak enerji aralığının, katkısız CdS ince filmleri için 2.39 eV olduğu, %2, 4, 6 ve 8 oranında F katkılı ince filmler için ise sırasıyla 2.42 eV, 2.41 eV, 2.39 eV ve 2.41 eV civarında olduğu belirlenmiştir. Belirlenen yasak enerji aralıkları, CdS:F ince filmlerinin güneş hücresi uygulamalarında, tampon tabaka olarak kullanılabilmesini göstermektedir. Bant sarkmalarının bir ölçüsü olan Urbach enerjisi ise katkısız CdS ince filmler için 213 meV, %2, 4, 6 ve 8 oranında F katkılı CdS ince filmler için sırasıyla 192 meV, 203 meV, 213 meV ve 213 meV olarak belirlenmiştir.

Oda sıcaklığında karanlık ortamda alınan I-V karakteristikleri yardımıyla hesaplanan elektriksel özdirenc değerlerinin katkısız CdS ince filmler için  $1.1 \times 10^3 \Omega \text{cm}$  olduğu ve F katkısıyla birlikte elektriksel özdirencin arttığı görülmüştür.

Yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel analizler bir bütün olarak ele alındığında, F katkısıyla birlikte kristal yapısının iyileşmesi, optik geçirgenliğinin artması ve yasak enerji aralığında meydana gelen artış fotovoltaik uygulamalar açısından bir avantaj sağlayacağı fakat elektriksel özdirencin F katkısıyla birlikte artması CdS:F ince filmlerinin güneş hücrelerinde kullanılabilirliğini kısıtladığını düşünmekteyiz. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde CdS ince filmlerine Sn katkılanmasıyla filmlerin elektriksel iletkenlik özelliklerinin önemli derece iyileştirilebildiği fakat bununla birlikte yasak enerji aralığında önemli derece azaldığını gösteren çalışmalar mevcuttur. Bu açıdan bakıldığında Sn ile birlikte F elementinin ikili katkısıyla CdS ince filmlerinin, optoelektronik özelliklerinin iyileştirilebileceğini ve güneş hücresi uygulamaları açısından önemli bir iyileştirme elde edilebileceğini düşünmekteyiz.

### 5.3. PbS ve PbS:Ag İnce Filmleri

Bulk yapıda oda sıcaklığında  $\sim 0.41$  eV civarında yasak enerji aralığına sahip olan PbS ince filmler, sahip oldukları nispeten geniş Bohr eksiton yarıçapından ( $\sim 18$  nm) dolayı oldukça yüksek kuantum boyut kısıtlama etkisi gösterir ve kristal boyutlarına göre oldukça geniş aralıkta ( $\sim 0.4$  eV- $2.5$  eV) yasak enerji aralığına sahip olabilmektedirler. Bu nedenle PbS ince filmler, çok farklı optoelektronik uygulamalarda yer alabilmektedir.

Bu tez çalışmasında PbS ve Ag katkılı PbS ince filmler ultrasonik Spray pyrolysis tekniği ile cam tabanlar üzerine çöktürülmüştür. Öncelikle başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde yer alan Pb ve S kaynaklarının derişim oranları değiştirilerek PbS ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, başlangıç püskürtme çözeltileri içerisinde yer alan Pb ve S kaynağı olarak kullanılan kurşun asetat ve thiourea sulu çözeltilerinin derişim oranları Pb:S, 0.05M:0.05M, 0.05M:0.075M, 0.05M:0.10M ve 0.05M:0.125M olarak seçilmiştir. Hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltileri  $225^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta cam tabanlar üzerine 30 dakika boyunca 5 ml/dk akış hızında püskürtülerek PbS ince filmler çöktürülmüştür. Çöktürülen PbS ince filmlerinin yapısal analizlerini gerçekleştirmek için alınan XRD desenleri incelendiğinde, çöktürülen bütün filmlerin yüzey merkezli kübik yapıya sahip oldukları, desenler üzerinde farklı yönelimlere sahip çok sayıda kırınım pikinin mevcut olduğu, ayrıca kırınım piklerinin referans değerlere kıyasla daha büyük kırınım açılarında olduğu belirlenmiştir. Her bir kırınım pikine ait düzlemler arası mesafe değerinin referans değerinden küçük olması bütün PbS ince filmleri üzerinde basma geriliminin var olduğunu göstermektedir. Ayrıca ince filmlere ait ortalama kristal büyüklükleri Debye-Scherrer bağıntısı ile hesaplanmış ve 11–24 nm arasında değiştii ve artan thiourea derişimi ile birlikte filmlerin ortalama kristal büyüklüklerinde bir artış olduğu görülmüştür.

İnce filmlerin morfolojik özellikleri incelendiğinde, film yüzeylerinde çatlak ve boşluk oluşumlarının mevcut olduğu göze çarpmaktadır. Artan thiourea derişimine bağlı olarak yüzeydeki değişimler incelendiğinde, 1:1 Pb:S derişim oranı ile çöktürülen PbS ince film yüzeyinin oldukça yoğun olduğu ve film yüzeyinde  $\sim 50$ - $100$  nm aralığında farklı büyüklüklerde tanecik oluşumlarının olduğu görülmüştür. Başlangıç püskürtme çözeltisi içerisindeki thiourea derişimi arttırıldığında, bu tanecik oluşumlarının arttığı ve taneler arasındaki boşluklar göz önüne alındığında gözenekli bir yüzeye sahip olmaya başladığı belirlenmiştir. Buna ek olarak film yüzeylerinde boşlukların meydana geldiği göze çarpmaktadır. EDX spektrumları alınarak elemental analizleri gerçekleştirildiğinde ince

film yapısında bulun Pb:S oranı artan thiourea derişimiyle birlikte 2.03'den 1.29'a düşmüş fakat hiçbir zaman 1'e ulaşmamıştır.

Optik analizlerin gerçekleştirilmesi için alınan geçirgenlik, soğurma ve yansıma spektrumları incelendiğinde, filmlerin düşük geçirgenliğe, yüksek soğurmaya ve ~%0.75-%4.5 aralığında optik yansımaya sahip olduğu görülmüştür. Beer-Lambert eşitliği ile hesaplanan soğurma katsayısının  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$  mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Optik metotla belirlenen yasak enerji aralığının Pb:S derişim oranı 1:1, 1:1.5, 1:2 ve 1:2.5 olan PbS ince filmler için sırasıyla 1.36 eV, 1.18 eV, 1.24 eV ve 1.37 eV olduğu belirlenmiştir. Filmlerin soğurma katsayılarının güneş hücresi uygulamaları için oldukça iyi bir değerde olduğu, ayrıca yasak enerji aralığı değerlerinin Schokley-Queisser limiti ile belirlenen optimum dönüştürme verimliliği için kabul edilebilir oldukları görülmektedir.

PbS ince filmlerinin elektriksel iletim türlerini belirlemek için sıcak uç tekniği uygulanmış ve bütün filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca oda sıcaklığında ve karanlık ortam altında alınan I-V karakteristikleri incelenerek filmlerin elektriksel özdirenç değerleri hesaplanmıştır. Buna göre 1:1 Pb:S derişim oranına sahip başlangıç püskürtme çözeltisi ile hazırlanan PbS ince filmlerinin  $4.78 \times 10^2 \Omega \text{cm}$  özdirence sahip olduğu, artan thiourea derişimi ile birlikte elektriksel özdirencin yaklaşık on kat azaldığı ve  $3.08 \times 10^1 \Omega \text{cm}$  olduğu görülmüştür. Buna göre başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde yer alan thiourea sulu çözeltisinin derişimi artırılarak hol konsantrasyonunun artırılabilceğini düşünmekteyiz.

Gerçekleştirilen incelemeler sonucunda PbS ince filmlerinin başarılı bir şekilde ultrasonik spray pyrolysis tekniği ile çöktürüldüğü ve başlangıç püskürtme çözeltisi içerisindeki Pb:S derişim oranının filmlerin morfolojileri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca Pb:S derişim oranının değıştirilmesiyle yapısal ve elektriksel özelliklerinin önemli derece iyileştirilebileceği ileri sürülmüştür. Bunun yanı sıra, morfolojik incelemeler, filmlerin yüzeysel özelliklerinin iyileştirilmesinin gerektiğini ortaya koymaktadır. Sıcak taban üzerine gönderilen damlacığın içerdiği çözücünün altaşa ulaşırken tamamen buharlaşmaması film yüzeylerinde ıslak bir katmanın oluşmasına ve bu katmanın hızlı bir şekilde buharlaşması film yüzeylerinde çatlakların oluşmasına neden olabilmektedir. Buradan yola çıkarak önemli bir deney parametresi olan çözelti akış hızının optimizasyonunun gerçekleştirilmesiyle, film yüzeylerinde görülen çatlak ve boşluk oluşumlarının engellenebileceğini düşünmekteyiz. Benzer şekilde, damlacıkların içerdiği çözücünün tabana ulaşmadan buharlaşabilmesi için ultrasonik başlık ile altaş

arasındaki mesafenin optimizasyonu gerçekleştirilerek çatlak oluşumlarının engellenebileceğini düşünmekteyiz.

Ag katkısının PbS ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelemek için 0.05M:0.125M Pb:S derişim oranı ile hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisi içerisine 0.05M AgNO<sub>3</sub> sulu çözeltisi %1, 2, 3 ve 4 oranlarında ilave edilmiş, hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisi 225°C sıcaklıkta cam tabanlar üzerine 5 ml/dk akış hızında 30 dakika boyunca püskürtülerek Ag katkılı PbS ince filmler elde edilmiştir.

Ag katkılı PbS ince filmlerine ait XRD desenleri incelendiğinde Ag katkısı ile birlikte XRD desenleri üzerinde yer alan piklerin yarı pik genişliklerinde daralma meydana geldiği ve Debye-Scherrer bağıntısı ile hesaplanan ortalama kristal büyüklüklerinin ~39–49 nm civarında olduğu ve Ag katkısıyla birlikte arttığı belirlenmiştir. Yapısal analizler sonucunda Ag katkısının PbS ince filmlerin kristalleşmesini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Buna ek olarak %1 ve 2 oranında Ag katkılı PbS ince filmlerinin (200) tercihli yönelimine sahip iken katkı konsantrasyonu daha da artırıldığında tercihli yönelimin değiştiği ve (111) yöneliminde olduğu belirlenmiştir.

Ag katkısının PbS filmlerinin yüzey morfolojileri üzerindeki etkisini incelemek için SEM görüntülerine bakıldığında, Ag katkısının etkisiyle yüzey üzerinde görülen tanecik oluşumları arasındaki boşlukların azaldığı görülmüştür. Ayrıca katkısız PbS ince filmlerinin yüzeylerinde görülen çatlak benzeri oluşumlara rastlanılmamıştır.

PbS:Ag ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, %2 oranında Ag katkılı PbS ince filmlerinin katkısız filmlere oranla daha yüksek geçirgenliğe sahip olduğu, % 4 oranında Ag katkısıyla birlikte görünür bölge içerisinde geçirgenliğin önemli derece azaldığı, daha yüksek Ag katkı konsantrasyonlarında ise tekrar arttığı görülmüştür. Filmlerin soğurma spektrumlarından alınan veriler ve Beer-Lambert kanunu kullanılarak PbS:Ag ince filmlerinin soğurma katsayısının  $\sim 10^4$ - $10^5$  cm<sup>-1</sup> civarında olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca alınan yansıma spektrumlarından optik yansıma değerlerinin %2–6 arasında değiştiği görülmüştür. Çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimlerinin lineer bölgesinin eksenini  $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği nokta kullanılarak PbS:Ag ince filmlerine ait yasak enerji aralıkları belirlenmiş ve %1, 2, 3 ve 4 oranında Ag katkılı PbS ince filmleri için sırasıyla 1.34 eV, 1.35 eV, 1.37 eV ve 1.28 eV olduğu görülmüştür.

Elektriksel özellikleri incelendiğinde, sıcak uç tekniği ile bütün Ag katkılı PbS ince filmlerinin p-tipi iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca oda sıcaklığında karanlık ortamda alınan I-V karakteristikleri yardımıyla elektriksel özdirenç değerleri



hesaplandığında, %2 oranında Ag katkısına kadar filmlerin elektriksel özdirencinin azaldığı, %3 ve 4 oranında Ag katkısıyla birlikte tekrar artmaya başladığı görülmüştür. Düşük katkı oranlarında  $Ag^+$  iyonlarının  $Pb^{2+}$  iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda yasak enerji aralığı içerisinde akseptör enerji seviyelerinin arttığı ve bunun sonucunda hol konsantrasyonunun arttığını düşünmekteyiz. Katkı oranı yükseldikçe, katkı atomlarının yapı içerisinde nötr kusurlar oluşturarak elektriksel özdirencin artmasına yol açtığını düşünmekteyiz.

Genel olarak Ag katkısının PbS ince filmler üzerindeki etkisi incelendiğinde, filmlerin büyümelerini olumlu yönde etkilediği ve ortalama kristal boyutlarının önemli derecede arttığı görülmüştür. Ayrıca ~%2 civarında Ag katkısıyla hol konsantrasyonunun artırılabilirliğini düşünmekteyiz. Bu durum, özellikle güneş hücrelerinde p-tipi soğurucu tabaka ile uygun iş fonksiyonuna sahip kontak metali seçiminde önemli kolaylık sağlamaktadır.

Bilindiği gibi p-tipi malzeme ile birlikte kullanılan metal kontak arasında omik iletim meydana gelebilmesi için p-tipi yarı iletken malzemenin iş fonksiyonunun ( $\phi_s$ ), metalin iş fonksiyonundan ( $\phi_m$ ) küçük olması gerekmektedir. Bu durum metal kontak için seçilecek malzemeleri kısıtlamaktadır. Fakat yarıiletken malzeme yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olduğunda ( $>10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) metal-yarıiletken arasındaki eklem bölgesi taşıyıcıların tünelleme yapmasına olanak sağlayacak kadar ince oluşmaktadır. Bu durumda, bu tez çalışmasında gerçekleştirildiği gibi, yüksek thiourea derişimi içeren başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde %2 oranında Ag katkılanarak yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna sahip PbS ince filmlerinin elde edilebileceğini ve n-CdS/p-PbS heteroeklemi üzerine ince bir katman büyütülmesiyle, n-CdS/p-PbS/p<sup>+</sup>-PbS:Ag yapısı oluşturularak yüksek iş fonksiyonuna sahip arka metal gereksinimi duymadan yarıiletken-metal arasında omik iletim elde edilebilmesine olanak sağlayabileceğini düşünmekteyiz.

## KAYNAKLAR

- Akgün Ç. 2014. Plasma –Assisted Atomic Layer Deposition of III-Nitride Thin Films. PhD dissertation (Doktora Tezi). Bilkent University, Türkiye.
- Akyüz İ., 2005. CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri. Doktora Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Türkiye
- Al-Ghamdi A. A., Al-Heniti S., Khan S. A., 2013. Structural, Optical and Electrical Characterization of Ag Doped Lead Chalcogenide (PbSe) Thin Films. Journal of Luminescence, 135: 295-300.
- Askeland D.R., 1998. Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, Cilt 2. Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti. Ankara. 712s.
- Aydoğan Ş., 2011. Katıhal Fiziği, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, Türkiye, 616s.
- Baruah B. J., Bora M. N., Saikia L., Saikia D., Phukan P., Sarma K. C., 2016. Effects of Deposition Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of Tea Complexed Nanocrystalline Films of Pbs Prepared From Lead Acetate with Reduced Concentration. Journal Of Materials Science: Materials in Electronics, 27 (4): 3911-3917.
- Bilgin V., 2003. ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi. Doktora Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Türkiye.
- Bosio A., Romeo N., Canevari V., 2005. Doped transparent conducting oxides suitable for the fabrication of high efficiency thin film solar cells-Chapter 23. Fluorinated Materials for Energy Conversion. 535-548.
- Bozdoğan Ö., 2009. Kimyasal Depolama Yöntemi ile MoSe<sub>2</sub> İnce Filmlerin Alınması ve Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Kafkas Üniversitesi, Türkiye.
- Brus V. V., Maryanchuk P. D., Ilashchuk M. I., Rappich J., Babichuk I. S., Kovalyuk Z. D., 2015. Graphitic Carbon/n-CdTe Schottky-Type Heterojunction Solar Cells Prepared by Electron-Beam Evaporation. Solar Energy, 112: 78-84.

- Chopra K. L., Das S. R., 1983. Thin film solar cells. Springer Science+Business Media, New York. 607p.
- Choy K. L., Su B., 2001. Growth Behavior and Microstructure of CdS thin Films Deposited By An Electrostatic Spray Assisted Vapor Deposition (ESAVD) Process. Thin Solid Films, 388 (1): 9-14.
- Colinge J. P., Colinge C. A. (2005). Physics of semiconductor devices. Springer Science & Business Media, USA. 443p.
- Cullity B.D., 1956. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA. 514p.
- Dharmadasa I. M., Ojo A. A., Salim H. I., Dharmadasa R., 2015. Next Generation Solar Cells Based on Graded Bandgap Device Structures Utilising Rod-Type Nano-Materials. Energies, 8(6): 5440-5458.
- Dharmadasa I. M., 2012. Advances in thin-film solar cells. CRC Press, USA. 216 p.
- Durlu T.N., 1992. Katıhal Fizikine Giriş (3rd ed.).Zirve Ofset,Ankara Üniversitesi,Ankara. 311s.
- Erbaş İ.S., 2009. Karbon Esaslı Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Ertürk K., 2007. Metal/Si ve Metal /Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si Schottky Bariyer Diyotlarının Elektrik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Uludağ Üniversitesi, Türkiye.
- Fahrenbruch A., Bube R., 1983. Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion. Academic Press, New York. 559 p.
- Filipovic L., Selberherr S., Mutinati G. C., Brunet E., Steinhauer S., Köck A., Teva J., Kraft J., Siegert J., Schrank, F., 2013. Modeling spray pyrolysis deposition. In Proceedings of the world congress on Engineering, 2: 987-992.
- Fonash S., 2012. Solar cell device physics. Academic Press-Elsevier, USA. 353 p.
- Fraas L. M., Partain L. D, 2010. Solar cells and their applications . John Wiley & Sons, New Jersey. 627 p.
- Fukui K.İ., Onishi H., Iwasawa Y., 1997. Imaging of Individual Formate Ions Adsorbed on

- TiO<sub>2</sub> (110) Surface by Non-Contact Atomic Force Microscopy. *Chemical Physics Letters*, 280: 296–301.
- Garcia L. V., Loredó S. L., Shaji S., Martínez J. A., Avellaneda D. A., Roy T. D., Krishnan B., 2016. Structure and Properties of CdS thin Films Prepared by Pulsed Laser Assisted Chemical Bath Deposition. *Materials Research Bulletin*, 83: 459-467.
- Göde F., 2007. Kimyasal Depolama Yöntemi ile ZnS Yarıiletken Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.
- Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E. D., 2016. Solar Cell Efficiency Tables (Version 48). *Progress in photovoltaics: Research and Applications*, 24(1): 905-913.
- Grundmann M., 2010. *The Physics of Semiconductors* (2nd ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 864p.
- Guinebretière R., 2007. X-ray diffraction by polycrystalline materials. ISTE Ltd., London. 383 p.
- Güngör N., 2013. Plazma ile Etkilendirilmiş Atomik Katman Büyütme Yöntemi ile Büyütülen Aln İnce Filmlerinin Optik Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi. Marmara Üniversitesi, Türkiye.
- Halder N. N., Biswas P., Kundu S., Banerji P., 2015. Au/p-Si Schottky Junction Solar Cell: Effect of Barrier Height Modification by InP Quantum Dots. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132: 230-236.
- Haug F. J., Rudmann D., Romeo A., Zogg H., Tiwari A. N., 2003. Electrical properties of the heterojunction in Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> superstrate solar cells. In 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka.
- Hosseini S. M., Sarsari I. A., Kameli P., Salamati H., 2015. Effect of Ag Doping On Structural, Optical, and Photocatalytic Properties of ZnO Nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 640: 408-415.
- Ibach H., Lüth H., 2009. *Solid-State Physics An Introduction to Principles of Materials Science* (4th ed.). Springer-Verlag, Berlin. 533p.

- Islam M. A., Haque F., Rahman K. S., Dhar N., Hossain M. S., Sulaiman Y., Amin N., 2015. Effect of Oxidation on Structural, Optical and Electrical Properties of CdS Thin Films Grown by Sputtering. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 126 (21): 3177-3180.
- Ito K., 2015. *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells*. John Wiley & Sons UK. 421 p.
- İbrahim D., 2006. *Güneş Enerjisi Uygulamaları*. TMMOB Elektrik Mühendisleri Odası, Ankara. 204 s.
- Jaworek A., 2007. Electrospray Droplet Sources for Thin Film Deposition. *Journal of Materials Science*, 42 (1): 266-297.
- Ji J., Ji H., Wang J., Zheng X., Lai J., Liu W., Li T., Ma Y., Li H., Zhao S., Jin, Z., 2015. Deposition and Characteristics of PbS Thin Films by An In-Situ Solution Chemical Reaction Process. *Thin Solid Films*, 590: 124-133.
- Jin X., Zhang L., Jiang G., Liu W., Zhu C., 2017. High Open-Circuit Voltage of Ternary  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  Thin Film Solar Cells From Combustion Synthesized Cu-Ge Alloy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 160: 319-327.
- Karaman M., 2011. Characterization and Fabrication of Silicon Thin Films for Solar Cell Applications. MSc Thesis (Yüksek Lisans Tezi). Middle East Technical University (Orta Doğu Teknik Üniversitesi), Türkiye.
- Karaman M., (2011). Characterization And Fabrication Of Silicon Thin Films For Solar Cell Applications. MSc Thesis (Yüksek Lisans Tezi). Middle East Technical University (Orta Doğu Teknik Üniversitesi), Türkiye.
- Kittel C., 2005 *Introduction to Solid state Physics* (8th ed.). John Wiley&Sons, Inc.USA. 680p.
- Kodigala S. R., 2010. *Cu (In<sub>1-x</sub>Gax) Se<sub>2</sub> Based thin film solar cells* (Vol. 35). Academic Press, Elsevier, San Diego. 684 p.
- Kose S., Atay F., Bilgin V., Akyuz I., Ketenci E., 2010. Optical Characterization And Determination of Carrier Density of Ultrasonically Sprayed CdS: Cu films. *Applied Surface Science*, 256 (13): 4299-4303.

- Kosyachenko L. A., 2011. Solar Cells: Thin-film Technologies. InTech., Croatia. 456 p.
- Köse S., 1993. Spray-Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Osmangazi Üniversitesi, Türkiye.
- Kumar K. S., Manohari A. G., Dhanapandian S., Mahalingam T., 2014. Physical Properties of Spray Pyrolyzed Ag-Doped SnS Thin Films for Opto-Electronic Applications. *Materials Letters*, 131: 167-170.
- Lee S. M., Yeon D. H., Chon S. S., Cho Y. S., 2016. Effect of Double Substitutions of Cd and Cu on Optical Band Gap and Electrical Properties of Non-Colloidal PbS Thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 129-134.
- Lin P., Lin S., Cheng S., Ma J., Lai Y., Zhou H., Jia H., 2014. Optical and Electrical Properties of Ag-Doped In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Thermal Evaporation. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014:1-4.
- Luque A., Hegedus S., 2011. Handbook of photovoltaic science and Engineering (2nd ed.). John Wiley & Sons, UK.
- Li S.S., 2006. Semiconductor Physical Electronics (2nd ed.). Springer Science-Business Media, New York. 697p.
- Márquez J. A. R., Rodríguez C. M. B., Herrera C. M., Rosas E. R., Rosas L. E. M., 2011. Effect of Surface Morphology of ZnO Electrodeposited on Photocatalytic Oxidation of Methylene Blue Dye Part II: Estatistical Study. *Int. J. Electrochem. Sci*, 6: 4070-4076.
- Martínez-Duart J.M., Martín-Palma R.J., Agulló-Rueda F., 2006. Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics. Elsevier B.V., Great Britain. 279p.
- McEvoy A. J., Castaner L., Markvart T., 2012. Solar cells: materials, manufacture and operation. Academic Press, UK. 641 p.
- Morosanu C. E., 2013. Thin films by chemical vapour deposition (Vol. 7). Elsevier, Amsterdam. 718p.
- Motlagh Z. A., Araghi M. E. A., 2015. Effect of Annealing Temperature on Optical and Electrical Properties of Lead Sulfide Thin Films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40: 701-707.

- Mwakikunga B. W., 2010. Nano-Size Effects on Opto-Electronic, Structural and Vibrational Properties of Vanadium and Tungsten Oxides Produced by Laser and Ultrasonic Spray Pyrolysis Techniques. PhD Dissertation (Doktora Tezi). University of the Witwatersrand, Johannesburg Republic of South Africa.
- Nasser S.A., Afify H.H., El-Hakim S.A. and Zayed M.K., 1998. Structural and Physical Properties of Sprayed Copper-Zinc Oxide Films. *Thin Solid Films*, 315: 327–335
- Neamen D.A., 2003. *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles* (3rd ed.). The McGraw-Hill Companies, Inc., New York. 728p.
- Neville R. C., 1995. *Solar energy conversion: the solar cell*. Elsevier, Amsterdam. 426 p.
- Niemegeers A., Burgelman M., De Vos A., 1995. On the CdS/CuInSe<sub>2</sub> Conduction Band Discontinuity. *Applied Physics Letters*, 67 (6): 843-845.
- Omran Alkhayatt A.H., Hussein Al-Haddad G.M., 2016. Synthesis and Structural Characterization of Sol-Gel Deposited Fluorine Doped Nanocrystalline Cds Thin Films. *IMPACT: International Journal of Research in Applied Natural and Social Sciences*, 4 (5): 125-136.
- Ortel M., 2013. Film growth and electrical properties of solution processed zinc oxide in thin film transistors (Doctoral dissertation), Imperial College London, UK.
- Ortuño-López M. B., Ochoa-Landín R., Sandoval-Paz M. G., Sotelo-Lerma M., Flores-Acosta M., Ramírez-Bon R., 2013. Studies on The Properties of Cds Films Deposited from pH-Controlled Growth Solutions. *Materials Research*, 16(4): 937-943
- Pagliari M., Palmisano G., Ciriminna R., 2008. *Flexible Solar Cells*. Wiley-VCH, Weinheim, 190p.
- Patel J., Mighri F., Ajji A., Tiwari D., Chaudhuri T. K., 2014. Spin-Coating Deposition of PbS and CdS Thin Films for solar cell Application. *Applied Physics A*, 117 (4): 1791-1799.
- Pankove J.I., 1971. *Optical process in semiconductors*, Solid State Physical Electronics Series. Prentice-Hall, New Jersey, 422p

- Patil P. S., 1999. Versatility of Chemical Spray Pyrolysis Technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59 (3): 185-198.
- Pecharsky V. K., Zavalij P. Y. (2009). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials (Vol. 69)*. Springer, New York. 713 p.
- Perednis D., (2003). *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells*. PhD dissertation (Doktora Tezi). Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, Switzerland.
- Perednis D., Gauckler L. J., 2005. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2): 103-111.
- Peter Y. U., Cardona M., 2010. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties (4th ed)*. Springer Science & Business Media, Berlin. 775 p.
- Pilegio C., Protesescu L., Bisri S. Z., Kovalenko M. V., Loi M. A., 2013. 5.2% Efficient PbS Nanocrystal Schottky Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, 6 (10): 3054-3059.
- Podesta A., Armani N., Salviati G., Romeo N., Bosio A., Prato M., 2006. Influence of the Fluorine Doping on The Optical Properties of CdS Thin Films for Photovoltaic Applications. *Thin Solid Films*, 511: 448-452.
- Poortmans J., Arkhipov V., 2006. *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications (Vol. 5)*. John Wiley & Sons, Chichester. 471 p.
- Portillo M. C., Mathew X., Santiesteban H. J., Castillo M. P., Moreno O. P., 2016. Growth and Characterization of Nanocrystalline PbS: Li Thin Films. *Superlattices and Microstructures*, 98: 242-252.
- Rajan R., Pandit A. B., 2001. Correlations to Predict Droplet Size in Ultrasonic Atomisation. *Ultrasonics*, 39(4): 235-255.
- Rajbongshi A., Kalita M. P. C., Singh F., Sarma K. C., Sarma B. K., 2016. Swift Heavy Ion-Irradiation Effects on Microstructure, Surface Morphology and Optical Properties of PbS Thin Films. *Applied Physics A*, 122 (5): 1-11.
- Ramachandran T.R., Baur C., Bugacov A., Madhukar A., Koel B.E, Requicha A., Gazen C., 1998. Direct and Controlled Manipulation of Nanometer-Sized Particles Using



- The Non-Contact Atomic Force Microscope. *Nanotechnology*,9: 237–245.
- Rau U., Abou-Ras D., Kirchartz T., 2011. Advanced characterization techniques for thin film solar cells. John Wiley & Sons, Weinheim, Germany. 547 p.
- Ravichandran K., Philominathan P., 2008. Investigations on Microstructural and Optical Properties of Cds Films Fabricated by a Low-Cost, Simplified Spray Technique Using Perfume Atomizer for Solar Cell Applications. *Solar Energy*, 82(11): 1062-1066.
- Sadovnikov S. I., Gusev A. I., 2013. Structure and Properties of PbS Films. *Journal of Alloys and Compounds*, 573: 65-75.
- Saha M., Ghosh S., Ashok V. D., De S. K., 2015. Carrier Concentration Dependent Optical and Electrical Properties of Ga Doped ZnO Hexagonal Nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (24): 16067-16079.
- Sakaoğlu T., 2014. Kimyasal Banyo Tekniği Kullanılarak Cam ve Ito Altlık Üzerine Cdo Nanoyapıların Büyütülmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Erzincan Üniversitesi, Türkiye
- Santiago Tepantlán C., Pérez González A. M., Valeriano Arreola I., 2008. Structural, Optical and Electrical Properties of CdS Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis. *Revista Mexicana De Física*, 54 (2): 112-117.
- Schroder D.K., 2006. Semiconductor Material and Device Characterization (3 ed.). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 779p.
- Shah A., Torres P., Tscharnner R., Wyrsh N., Keppner H., 1999. Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells. *Science*, 285 (5428): 692-698.
- Sivaraman T., Nagarethinam V. S., Balu A. R., 2016. Properties of Cds Films Doped with Magnesium and Fluorine. *Surface Engineering*, 32 (8): 596-600.
- Smith W.F., 1990. Principles of materials science and engineering, McGraw-Hill, Inc., USA, 864p.
- Soga T., 2006. Nanostructured Materials For Solar Energy conversion. Elsevier, UK. 600p.
- Sze S.M., 1981. Physics of semiconductor devices. John Wiley & Sons, Inc. USA, 868p.

- Sze S. M., Ng K. K., 2006. Physics of semiconductor devices (3rd ed.). John Wiley & Sons, New Jersey. 815 p.
- Thangaraju B., Kaliannan P., 2000. Spray Pyrolytically Deposited Pbs Thin Films. Semiconductor Science and Technology, 15 (8): 849.
- Urfa Y., 2014. Ferromanyetik Yarı İletken CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> İnce Filmlerinin Kimyasal Banyo Çökertme (Cbd) Yöntemiyle Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Marmara Üniversitesi, Türkiye
- Veena E., Bangera K. V., Shivakumar G. K., 2016. Effect of substrate temperature on the structural and electrical properties of spray deposited lead sulfide thin films. Materials Today: Proceedings, 3(6): 2225-2231.
- Wang Y., Chen C., Fang X., Li Z., Qiao H., Sun B., Bao Q., 2015. Top-grid Monolayer Graphene/Si Schottkey Solar Cell. Journal of Solid State Chemistry, 224: 102-106.
- Zhang N., Zou X., Gao Y., 2015. Heterovalent Cation Substitutional and Interstitial Doping in Semiconductor Sensitizers for Quantum Dot Cosensitized Solar Cell. International Journal of Photoenergy, 2015.
- Zheng, X., Gao, F., Ji, F., Wu, H., Zhang, J., Hu, X., Xiang, Y., 2016. Cu-Doped PbS Thin Films with Low Resistivity Prepared via Chemical Bath Deposition. Materials Letters, 167: 128-130.
- Zhou W. Ve Wang Z.L., 2006. Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications. Springer Science-Business Media, New York. 522 p.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emrah SARICA

Doğum Yeri : Yenişehir/BURSA

Doğum Tarihi : 07/10/1987

## EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat  
Fakültesi, Fizik Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen  
Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

Doktora Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri  
Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

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- **E. Sarica**, V.Bilgin, Structural, Optical, Electrical and Magnetic Studies of Ultrasonically Sprayed ZnO Thin Films Doped with Vanadium, Surface and Coatings Technology, 286, 1–8, 2016.

### 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- **1-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", 7<sup>th</sup> 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*”, 7<sup>th</sup> 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 Sarica**, Vildan Bilgin ve Barbaros Demirselçuk, “*ITO İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Optik Özellikleri Üzerine Isıl Tavlamanın Etkisi*”, 18. Yoğun Madde Fiziği Ankarak Toplantısı (YMF-18) 25 Kasım 2011, ODTÜ, ANKARA.
- 10- **Emrah Sarica**, Vildan Bilgin ve Barbaros Demirselçuk, “*Katkısız ve V Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Manyetik Karakterizasyonu*”, 18. Yoğun Madde Fiziği Ankarak Toplantısı (YMF-18) 25 Kasım 2011, ODTÜ, ANKARA.
- 11- B.Demirselçuk, **E.Sarica**, K.Sel, V. Bilgin, “*Fotovoltaik Güneş Gözesi Uygulamaları İçin CdO İnce Filmlerinin Sol-gel Spin Kaplama Yöntemi İle Büyütülmesi ve Fiziksel Özellikleri Üzerine Tavlamanın Etkisi*”, 14. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı, 14 Eylül 2012 Koç Üniversitesi İSTANBUL.
- 12- **Emrah Sarica**, Barbaros Demirselçuk, Kadir Ertük ve Vildan Bilgin, “*n-CdS:Al/p-Si Heteroyapıların Elektrik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi*” IV.Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi 22-23 Mayıs 2014, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR.
- 13- V.Bilgin, B. Demirselcuk, **E. Sarica**, B.Taskiran, Y. Semiz, U. Aktoka and K. Yilmaz, “*Electrical, optical and surface studies of CdS thin films doped with iron*”11<sup>th</sup> Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR-11), Middle East Technical University, ANKARA, 22-25June, 2015.
- 14- V.Bilgin, **E. Sarica**, B. Demirselcuk, S. Turkyilmaz, “*Ultrasonically sprayed ZnO:Fe diluted magnetic semiconductor thin films: influence of Fe content on room temperature ferromagnetism*”11<sup>th</sup> Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR-11), Middle East Technical University, ANKARA, 22-25June, 2015.
- 15- **Emrah SARICA** ve Vildan BİLGİN, “*Güneş Hücresi Uygulamaları İçin PbS İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Karakterizasyonu*”, V. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi (UGHEK’2016), 12-13 Mayıs 2016, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir/TÜRKİYE
- 16- **E. Sarica**, V.Bilgin and S. Elmas, “*Effect of substrate temperature on the physical properties of PbS thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis*”, 2 nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016) May17-19, 2016Çanakkale, TURKEY
- 17- Vildan Bilgin, Savas Elmas and **Emrah Sarica**“*Electrical and surface characterization of PbS thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis*” 12th International Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR-12), 03-05 June 2016, Gebze Technical University, Kocaeli/TURKEY
- 18- **Emrah Sarica**, Vildan Bilgin, “*Growth and Investigation of Structural, Optical and Electrical Properties of PbS Thin Films*”,19-23 September 2016, Science & Application of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF16), Izmir Institute of Technology, Izmir/TURKEY

c) Katıldığı Projeler

PROJE ADI	KURUM	BÜTÇE	TARİH	GÖREV	PROJE TÜRÜ
Fotovoltaik uygulamalar için ITO ve n-ZnO ince filmlerin üretimi ve tavlama işlemi ile karakteristiklerinin iyileştirilmesi	Çanakkale Onsekiz Mart Ün.	12.500,00	2010/2011	Araştırmacı	BAP (2010/199)
Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile Vanadyum katkılı ZnO ince filmlerinin büyütülmesi ve karakterizasyonu	Çanakkale Onsekiz Mart Ün.	15.000,00	2011/2012	Araştırmacı	BAP (2011/011)
Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Hazırlanan N-Cds:Al/P-Si Hetero-Eklemine Yapısal, Optiksel Ve Elektriksel Özellikleri	TÜBİTAK	25.000,00	2011/2012	Bursiyer	TÜBİTAK (111T057)
Elektrostatik-Ultrasonik Spray Pyrolysis Yarıiletken İnce Film Kaplama Sistemi Tasarımı ve Üretimi	TÜBİTAK	149.133,33	2016/----	Proje Ekibi&Şirket Ortağı	TEYDEB/B İGG (2150358)
Vanadyum Oksit Filmlerinin Ultrasonik Spray Pyrolysis Tekniği ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu	Çanakkale Onsekiz Mart Ün.	20.000,00	2016/---	Araştırmacı	BAP (FBA-2016-722)

## İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : İstanbul Aydın Üniversitesi / 2012-2015

## İLETİŞİM

E-posta Adresi :saricaemrah@gmail.com