



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNCE FİLM ÜRETİMİNDE YENİLİKÇİ YAKLAŞIM; KEMOMETRİK
YÖNTEMLE KİMYASAL BİRİKTİRME**

Mustafa DURAK

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
HAZİRAN-2017**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNCE FİLM ÜRETİMİNDE YENİLİKÇİ YAKLAŞIM; KEMOMETRİK
YÖNTEMLE KİMYASAL BİRİKTİRME

Mustafa DURAK

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

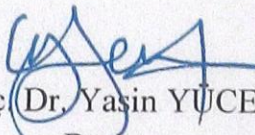
HATAY
HAZİRAN-2017

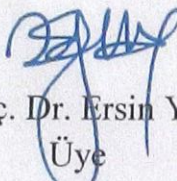
T.C.
MUSTAFAKEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

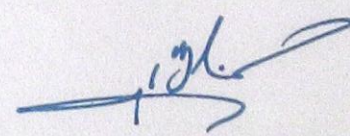
İNCE FİLM ÜRETİMİNDE YENİLİKÇİ YAKLAŞIM; KEMOMETRİK
YÖNTEMLE KİMYASAL BİRİKTİRME

MUSTAFA DURAK
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. Yasin YÜCEL danışmanlığında hazırlanan bu tez 12./06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Yasin YÜCEL
Başkan


Yrd. Doç. Dr. Ersin YÜCEL
Üye


Yrd. Doç. Dr. Abdullah ÖZKAN
Üye

Kod No: 968

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 13801

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

.../.../2017

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Mustafa DURAK

ÖZET

İNCE FİLM ÜRETİMİNDE YENİLİKÇİ YAKLAŞIM; KEMOMETRİK YÖNTEMLE KİMYASAL BİRİKTİRME

Malzemelerin ince film formunda biriktirilmesi güneş pilleri, fotoiletkenler ve sensörler gibi çeşitli alanlara uygulanabildiğinden dolayı son yıllarda yoğun araştırma konusu haline gelmiştir. İnce filmler solvothermal, sprej piroliz, magnetron sıçratma, termal buharlaştırma, fotokimyasal depolama (PCD), sol-jel, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) ve kimyasal banyo depolama (CBD) gibi çeşitli teknikler ile hazırlanmaktadır. Bu yöntemler arasında, kimyasal banyo depolama metodu düşük maliyet, düşük depolama sıcaklığı, geniş yüzeylere kolayca kaplanması ve endüstriyel ölçeklerde uygulanabilir olması gibi çeşitli avantajlarından dolayı oldukça ilgi çeken yaklaşımdır.

İnce filmlerin bant aralığı değerleri pH, karıştırma hızı ve depolama süresi gibi pek çok faktörden etkilenmektedir. Faktörler geleneksel olarak bir seferde tek faktör yöntemiyle ya da istatistiksel yöntemler ile optimize edilebilir. Geleneksel yöntemlerde diğer faktörler sabit tutulurken bir defada yalnız bir bağımsız değişkenin değiştirilmesini içerir. Yüzey analiz yöntemi (RSM) çoklu proses değişkenlerinin analizinde güçlü bir tekniktir. Çünkü geleneksel olan bir seferde tek faktör yöntemiyle kıyaslandığında daha az deneysel çalışmaya ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca değişkenler arasındaki etkileşimler bu yöntemle tanımlanabilir ve ölçülebilir.

Bu çalışmada kimyasal metotla PbS ince filmler üretilmiş ve ince film üretiminde etkili faktörler kemometrik yaklaşımla optimize edilmiştir. Faktör optimizasyonunda merkezi kompozit dizayn (CCD) ve yanıt yüzey analiz yöntemi (RSM) kullanılmıştır. Faktörlerin PbS ince film band aralığına etkilerini değerlendirmek için 5-seviyeli-3-faktörlü deneysel dizayn kullanılmıştır. Filmlerin morfolojik, yapısal ve optik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve ultraviyole spektroskopisi (UV) ile araştırılmıştır.

2017, 46 Sayfa

Anahtar Kelimeler: PbS, İnce film, Kemometri, Optimizasyon, Yarıiletken malzemeler

ABSTRACT

INNOVATIVE APPROACH TO PRODUCTION OF THIN FILMS; CHEMICAL DEPOSITION BY CHEMOMETRIC METHOD

The deposition of materials in the thin film form has been the subject of intense research over the past years due to applications in various fields such as solar cells, photoconductors and sensors, etc. Thin films have been prepared by various techniques including solvothermal, spray pyrolysis, magnetron sputtering, thermal evaporation, photochemical deposition (PCD), sol-gel, successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) and chemical bath deposition (CBD). Among these methods, chemical bath deposition is the most attractive approach due to a number of advantages, such as low cost, low deposition temperature, easy coating of large surfaces and can easily be applied to an industrial scale. CBD process uses a controlled chemical reaction to achieve thin film deposition by precipitation.

The band gap value is affected by many factors, such as pH, stirring speed and deposition time. The factors can be optimized by conventional one-factor-at-a-time method or statistical methods. Conventional methods involve changing one independent variable at a time, while keeping other factors at a fixed level. The response surface methodology (RSM) is a powerful technique for testing multiple process variables because fewer experimental trials are needed compared to the study of one-factor-at-a-time. Also, interactions between variables can be identified and quantified by such a technique.

In this study, PbS thin films produced by chemical method and effective factors in the production of thin film were optimized by chemometric approach. Central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM) was used to optimize the factors. 5-level-3-factor experimental design was employed to evaluate the effects of the deposition parameters on the optical band gap of PbS thin films. The morphological, structural and optical properties of the films have been investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and UV-visible spectrophotometer respectively.

2017, 46 pages

Keywords: PbS, Thin film, Chemometrics, Optimization, Semiconducting materials

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada; araştırma konunun seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında yardımını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışkanlığı ve enerjisiyle ilham veren, bilgi, tecrübe ve imkânlarından her fırsatta yararlanmama olanak sağlayan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yasin YÜCEL' e sonsuz saygılarımı ve teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, birçok konuda imkân sağlayan, saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Ersin YÜCEL'e ve tez çalışmalarım süresince ilgi ve desteklerini gördüğüm yüksek lisans arkadaşlarıma,

Beni her zaman ve her koşulda özveriyle, güvenle ve sabırla destekleyip yanımda olan ve bugüne gelmemi sağlayan sevgili aileme, En içten minnet ve şükran duygularıyla sonsuz teőekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	12
3.1. Materyal.....	12
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Reaktifler.....	12
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	12
3.2. Yöntem.....	13
3.2.1. Altlık Malzemelerin Temizlenmesi.....	13
3.2.2. PbS İnce Film Üretimi.....	14
3.2.3. Üretilen PbS İnce Filmlerin Kemometrik Optimizasyonu.....	15
3.2.4. Üretilen PbS İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Karakterizasyonu.....	18
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	19
4.1. Üretilen PbS İnce Filmlerin Kemometrik Analiz Sonuçları.....	19
4.1.1. Merkezi Kompozit Dizayn.....	19
4.1.2. ANOVA Analizi.....	21
4.1.3. Yanıt Yüzey Analizi.....	23
4.2. Optimize Koşullarda Üretilen PbS İnce Filmlerin Yapısal Analiz Sonuçları.....	26
4.3. Optimize Koşullarda Üretilen PbS İnce Filmlerin Morfolojik Analiz Sonuçları.....	28
4.4. Optimize Koşullarda Üretilen PbS İnce Filmlerin Optik Analiz Sonuçları.....	29
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	33
KAYNAKLAR.....	36
ÖZGEÇMİŞ.....	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Kimyasal Biriktirme Yöntemiyle İnce Film Üretim Düzeneği.....	15
Şekil 4.1. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince film için deneysel band aralığına karşı tahmini band aralığı grafiği	21
Şekil 4.2. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmlerde akış hızı ve sirkülasyon süresi parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği	23
Şekil 4.3. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmlerde akış hızı ve sıcaklık parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği	24
Şekil 4.4. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmlerde sirkülasyon süresi ve sıcaklık parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği	25
Şekil 4.5. Optimize koşullarda üretilen PbS ince film numunesinin X-ışını kırınım deseni	27
Şekil 4.6. Optimize koşullarda üretilen PbS ince film numunesinin SEM görüntüsü	29
Şekil 4.7. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmin optik bant spektrumu.....	30
Şekil 4.8. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS yarıiletken ince film numunesinin optik geçirgenlik spektrumu.....	31

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kimyasal biriktirme metoduyla PbS ince film üretiminin optimizasyonunda kullanılan faktörler ve seviyeleri.....	16
Çizelge 3.2. Kimyasal biriktirme metoduyla PbS ince film üretiminin optimizasyonunda kullanılan kodlu ve deneysel veriler	17
Çizelge 4.1. Kimyasal biriktirme metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimizasyonunda kullanılan 5 seviyeli 3 faktörlü merkezi kompozit dizayn analiz sonuçları	20
Çizelge 4.2. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmin optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA).....	22
Çizelge 4.3. Optimize koşullarda üretilen PbS ince film numunesinin standart ve hesaplanan d-değerleri ile örgü sabitleri.....	28



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Å	: Ångström
Ev	: Elektron-volt
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
M	: Molarite
nm	: Nanometre
⁰ C	: Santigrat Derece
cm ³	: Santimetre küp

KISALTMALAR

RSM	: Yüzey Analiz Yöntemi
TEA	: Tri-Etanol-Amin
TSS	: Tri-Sodyum Sitrat
CCD	: Merkezi Kompozit Dizayn
SILAR	: Ardışık İyon Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
SEM	: Elektron Mikroskobu
CBD	: Kimyasal Banyo Depolama
PbCH ₃ COOH	: Kurşun Asetat
PbS	: Kurşun Sülfür
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
CH ₄ N ₂ S	: Tiyoüre
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	: Tri- Sodyum Sitrat
UV	: Ultraviyole Spektroskopisi
ANOVA	: Varyans Analizi
XRD	: X Işını Difraktometresi

1. GİRİŞ

Günümüzde ince film formunda üretilen yarıiletken malzemeler güneş panelleri, fotosensörler ve çeşitli elektronik uygulamalar alanında oldukça yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar. Elektromanyetik spektrumun çeşitli dalga boylarındaki ışığın nano boyutta üretilen malzeme ile etkileşerek malzemenin kendine has karakteristik özelliklerine bağlı olarak optoelektronik sektöründe uygulama alanı bulduğu görülmektedir. Çevremizde nano boyutta üretilen yarıiletken malzemelerin sensör uygulamalarında, ısıya duyarlı görüş sistemlerinde, iletişim araçlarında, ısıtma sistemlerinde, dedektör teknolojisinde ve ulaşım gibi çeşitli alanlarda kullanıldığını görüyoruz. Enerji talebindeki hızlı artış ve mevcut enerji kaynaklarının yetersizliği nedeniyle güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü güneş pili uygulamaları oldukça önemli hale gelmiştir. Enerji üretimi ve dönüşümü alanında yeni malzemelerin geliştirilmesi ilerleyen teknoloji sayesinde daha da dikkat çekici hale gelmiştir. Bu alanda çeşitli bilim dallarındaki birçok araştırmacı yenilikçi malzeme üretmek için çalışmalar yapmaktadır. Malzemelerin üretim metodu ve üretim parametrelerinin optimizasyonu elde edilecek malzemelerin kalitesi açısından son derece önemlidir. (Pawar ve ark., 2011; Brereton, 2003; Sun ve ark., 2014; Yücel ve ark., 2014; Yücel ve ark., 2015a; Yücel ve ark., 2015b, Yücel ve ark., 2016).

Yarıiletken ince filmler farklı metotlarla üretilmektedir. Kimyasal depolama (Puspitasari ve ark., 2007; Kariper ve ark., 2011; Lokhande ve ark., 2009), kimyasal püskürtme (Sajeesh ve ark., 2010), vakumda buharlaşma (Murali ve ark., 2004), RF sputtering (Prabitha ve ark., 2011), ve sol jel metodu (Znaidi, 2010) yarıiletken ince film malzemelerinin altlık malzeme üzerine kaplanmasında kullanılan yöntemler arasındadır. İnce film kaplamada kullanılan üretim metotlarının çoğu maliyetin yüksek olması, yüksek sıcaklıklarda çalışma zorunluluğu ve yarıiletken sektöründeki uygulama zorlukları gibi nedenlerle çok tercih edilmemektedir. İnce film üretim yöntemleri arasında metodun nispeten basit olması ve üretim maliyetinin göreceli olarak düşük olması nedeniyle kimyasal banyo depolama yöntemi ilk sıralarda yer almaktadır. Bu yöntemde altlık malzeme, üzerine kaplanacak kimyasal maddenin bulunduğu çözelti içerisine daldırılarak uygun sıcaklık ve sürelerde bekletilmekte ve malzemenin altlık üzerine tutunması sağlanmaktadır. Fakat bu metotta çözeltinin karıştırılma şekli, hızı ve

çözeltiyeye daldırılan altlığın pozisyonunun iyi ayarlanamaması sebepleriyle çözelti içerisinde yığınlar meydana gelmesi, pürüzlü ve altlık yüzeyine iyi tutunmamış filmlerin oluşması gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. İnce film üretiminde etkili parametrelerin optimize edilmesinde kemometrik yaklaşımın kullanılması ince film üretiminde karşılaşılan sorunların çözümüne ve kaliteli filmlerin üretilmesine katkı sağlamaktadır. Üretim parametrelerinin optimize edilmesinde genellikle merkezi kompozit dizayn (CCD) ve yanıt yüzey analiz yöntemi (RSM) gibi kemometrik optimizasyon metotları kullanılmaktadır (Yücel ve ark., 2015a; Yücel ve ark., 2015b, Yücel ve ark., 2014; Cornell, 1990; Yücel ve ark., 2012a; Yücel, 2012b; Yücel, 2012c; Yücel ve ark., 2016; Yücel ve ark., 2017).

Dünyada ve ülkemizde modern analitik tekniklerin değişik araştırma alanlarında kullanımı hızla artmaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle beraber analiz cihazlarının araştırmacıya sunduğu verinin kalitesi artmakta fakat cihazdan alınan verilerin anlaşılabilir hale getirilmesi en az verilerin doğru bir şekilde elde edilmesi kadar önemlidir. Üretilen veriler çok değişkene bağlı olarak elde ediliyorsa uygun veri değerlendirme metotlarının kullanılması zorunlu olmaktadır. Bu metotlar arasında 1970'li yıllardan sonra araştırma ve endüstriyel alanlarda kullanılmakta olan kemometrik yöntemler büyük yer işgal etmektedir. Kemometri; bilgisayar, istatistik ve matematiksel yöntemlerin kimyasal verilere uygulanmasıdır. Çok değişkenli verilerin analizinde çoğu zaman kemometrik metotlar kullanılmaktadır (Brereton, 2003).

Kemometri yöntemlerinde veriler genellikle matris formundadır. Satır ve sütunlardan oluşan matris yapıları kimyasal verileri karakterize etmektedir. Matrixler vektörlerden oluşmaktadır. Vektörler küçük, koyu ve italik simgelerle gösterilirler. Matrisler ise büyük, koyu ve italik simgelerle ifade edilir. Çok değişkenli veri analizinde ham veri X simgesiyle gösterilir. Bu verinin boyutları $I \times J$ şeklinde ifade edilir. Burada I örneği, J ise değişkeni gösterir. Konsantrasyon vektörleri ise y simgesiyle gösterilir. Eğer birden fazla konsantrasyon vektörü varsa simge Y şeklini alır ve konsantrasyon matrisi olarak isimlendirilir (Brereton, 2003).

Deney yapılırken sonuç üzerinde önemli etki gösteren faktörler için uygun koşullar belirlenirken klasik optimizasyon tekniğinde faktörün bir tanesi seçilir ve mümkün olan bütün deneysel değerler incelenir diğer faktörler ise sabit bir değerde tutulur. Bu işlem tüm faktörler için en iyi deneysel koşullar belirlenene kadar

tekrarlanır. Bu yöntemde faktörlerin her biri için ayrı ayrı çok sayıda deney yapılması maliyeti artırmakta ve faktörlerin birbirleri arasındaki etkileşimler de incelenememektedir. İstatistiksel analiz metotları bu aşamada öne çıkmakta ve klasik yöntemin eksik kaldığı yönleri tamamlamaktadır. Deneysel çalışmada hangi faktörün

deneysel sonuç üzerinde ne ölçüde etkili olduğu, etkili olmayan faktörlerin olup olmadığı ve faktörler arası etkileşimlerin deneysel sonuca etkileri gibi kavramlar Kemometrik analiz tekniklerinde incelenmektedir. Kemometrik metotlar deneysel faktörlerin optimize edilmesinde deneysel dizayn yöntemlerini kullanır. Bu dizaynlar deneysel çalışmanın planlı bir şekilde, zaman kaybı olmadan ve yeterli sayıda yapılmasını sağlamaktadır (Brereton, 1990).

Bu çalışmada kimyasal metotla PbS yarıiletken ince filmler üretilmiş ve PbS yarıiletken ince film üretiminde etkili faktörler merkezi kompozit dizayn (CCD) ve yüzey analiz yöntemi (RSM) ile optimize edilmiştir. Parametrelerin PbS ince film band aralığına etkilerini değerlendirmek için 5-seviyeli-3-faktörlü merkezi kompozit dizayn kullanılmıştır. PbS ince film üretiminde hangi parametrelerin daha etkili olduğu ANOVA analiz metodu ile belirlenmiştir. Optimize edilmiş deneysel koşullarda üretilen PbS yarıiletken ince filmlerin morfolojik, yapısal ve optik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve ultraviyole spektroskopisi (UV) ile incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Zhang ve arkadaşları (2010), kimyasal banyo depolama (CBD) yöntemi kullanarak farklı karıştırma hızlarında ZnS ince filmlerin özelliklerini incelemiştir. Alt taban olarak soda-lime cam yüzeyi kullanmışlardır. Yüzey üzerinde; yapısal optiksel ve geçirgenlik durumlarını, farklı karıştırma hızlarının nasıl bir etkiye sahip olduklarını araştırmışlardır. Bu araştırmaya göre yapısal ve optiksel özelliklerin farklı karıştırma hızları ile çok fazla değişkenlik göstermediği, karıştırma hızının yalnızca karıştırma hızına ve zamana bağlı olarak film kalınlıklarını ve bundan doğan film pürüzlülüğünü etkilediğini ortaya koymuşlardır. Film kalınlıkları, farklı iki karıştırma hızı olarak 60 dakikada 300 devir/dakika ve 525 devir/dakika karıştırma hızları ile çalışılmış ve karıştırma hızının artışı ile artışı saptanmıştır. ZnS ince filmlerin band aralıkları (band gap) için karıştırma hızları ardışık olarak 150 devir/dakika 375 devir/dakika 525 devir/dakika gibi üç farklı karıştırma hızlarında çalışmışlar ve band aralığının 3,63 eV civarında olduğunu yaptıkları çalışmada ifade etmişlerdir.

Seghaier ve arkadaşları (2006), Kimyasal banyo depolama yöntemi (CBD) ile PbS ince filmlerin optiksel ve yapısal özelliklerini incelemiştir. Film kalınlıklarının zamanla değişimini araştırmışlardır. PbS ince filmler için gerekli reaktiflerin konsantrasyonu ve birikme zamanını araştırmışlardır. Oda sıcaklığında optimum birikme süresi olarak cam altlıkların toplam daldırma süresinin 60 dakika olarak belirlemişlerdir. Kurşun nitrat $[Pb(NO_3)_2]$ konsantrasyonunu 0,170 M, tiyoürenin (NH_2CSNH_2) konsantrasyonunu 0,1 M ve sodyum hidroksit (NaOH) konsantrasyonun 0,57 M olarak en uygun olduğunu araştırmalarında rapor etmişlerdir.

Yücel ve arkadaşları (2015b) farklı birikme parametreleri altında kimyasal banyo depolama (CBD) yöntemi ile PbS ince filmlerin üretilmesi üzerine çalışmıştır. Elde edilen PbS ince filmlerin yapısal analizini XRD, morfolojik özelliklerini taramalı elektron mikroskobu (SEM), optiksel özelliklerini UV-görünür spektrofotometre kullanarak incelemiştir. Kimyasal banyo depolama (CBD) yöntemi için katyon kaynağı olarak kurşun asetat dihidrat $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, kompleks arabulucu olarak tri-sodyumsitrat (TSS) $(C_6H_5Na_3O_7)$, anyon kaynağı olarak tiyoüre (NH_2CSNH_2) ve pH için sodyum hidroksit (NaOH) kullanmışlardır. 5-seviyeli 3-faktörlü merkezi kompozit dizayn (CCD) kullanarak; birikme sıcaklığının, birikme süresinin ve tri-sodyumsitrat

($C_6H_5Na_3O_7$) miktarının optimizasyonunu çalışmışlardır. İkili etkileşimleri ve herbirinin etkisini (ANOVA) analizi ile test etmişlerdir. Ön denemeler ile optimum değerler belirlenmiş ve tasarımın sunmuş olduğu teoriksel sonuçlar hesaplanmıştır. Bu tasarım için 20 deney oluşturulmuş ve bu deneysel tablodan elde edilen sonuçlara göre en uygun faktör sonuçları; birikme sıcaklığı olarak $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, birikme zamanı 18,07 saat ve tri-sodyumsitrat miktarı ise 0,7 ml olarak bulunmuştur. Tasarımın sunmuş olduğu koşullar altında PbS ince filmlerin deneysel band aralığı 2,20 eV, model tarafından tahmin edilen teoriksel değer 1,98 eV olarak bulunmuş ve bu sonuçlarla göre yaptıkları çalışmaların iyi bir korelasyona sahip olduklarına kanaat getirmişlerdir.

Güzeldir ve arkadaşı (2015), bakır selenid (Cu_3Se_2) ince filmlerin birikmesi için farklı kimyasal metodlar kullanarak karakterizasyonlarını karşılaştırmışlardır. SILAR (ardışık iyonik tabaka adsorbsiyonu ve reaksiyonu), çevirerek kaplama, ve sprej piroliz metodlarıyla cam yüzeylerde bakır selenid ince filmlerin birikmesini esas alan yöntemleri kullanmışlardır. Bakır selenid ince filmlerin karakterizasyonu için XRD, AFM, EDX ve UV ölçümlerini kullanmışlardır. SEM çalışmaları tüm filmlerin polikristal yapısının, çevirerek kaplama ve SILAR yöntemlerinden daha fazla sprej piroliz ile hazırlanan bakır selenid ince filmlerin kristallik sergilediğini görmüşlerdir. SILAR metodu için, ardınca dört beher içerisinde sırayla katyonik çözelti, ultra saf su, anyonik çözelti ve tekrardan ultra saf su içerisine cam yüzeylerin daldırılmasını esas alan yöntem olmakta ve bir turunu bu şekilde dört beher içerisine daldırılmasıyla tamamlanmaktadır. Bu yapılan çalışmada katyon kaynağı olarak bakır sülfat ($CuSO_4$), anyon kaynağı olarak sodyum selen sülfat (Na_2SeSO_3) kullanılmakta olup 55 kez tur tekrar edilmiştir.

Çevirerek kaplama tekniği, SILAR yönteminde kullanılan reaktiflere ilaveten sodyum sülfat ve sodyum hidroksit kullanılarak yapılmıştır. Çözeltinin toplam hacmi 100 ml olacak şekilde pH 12'de 3000 rpm 30 saat boyunca çevirilmesi ile kaplama oluşturulmuştur.

Sprej piroliz tekniğinde, alt taban olarak kullanılan cam yüzeylerin ısıtılmasıyla 40 cm mesafeden hazırlanan çözeltinin püskürtülmesi ile birikme süresi olarak 5 ile 15 dakika aralığında değiştirilerek yapılmıştır. Elde edilen filmler oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Yapılan bu çalışmada farklı birikme metodları farklı özellikleri oluşmuş yapıların özellikleri araştırılmış. Diğer iki yöntemle karşılaştırıldığında spray piroliz tekniği bakır selenid ince filmler için kimyasal birikme yönünden daha olumlu olduğunu saptamışlardır. Bu üç farklı yöntem ile hesaplanan 'eg' değerleri SILAR, spray piroliz, çevirerek kaplama için sırası ile 2,93 eV, 2,84 eV ve 2,89 eV olarak bulunmuştur.

İslam ve arkadaşları (2013), Yakın aralıklı buhar taşıma (CSVST) ile büyütülen ince filmlerin kimyasal banyo depolama (CBD) ve püskürtme tekniği ile yapısal ve optiksel özelliklerini karşılaştırılmasını incelemiştir. CSVST, CBD ve püskürtme tekniği ile hazırlanan CdS ince filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri sırası ile XRD, SEM, EDX ve UV- vis ile incelemiştir. En yüksek kristallik diğer iki yöntemle hazırlanan filmlere göre püskürtme yöntemi ile hazırlanan CdS ince filmlerde olduğunu ortaya koymuşlardır. Kristal boyutları için ayrıca elde edilen ince filmler 400 ve 500 °C' de tavlama olarak ölçümler yapılmış. CSVST- CdS kristal boyutları için; tavlama yapmadan, 400 ve 500 °C'de nanometre olarak sırasıyla, 20,12-17,78-17,09 olarak bulmuşlardır. CBD-CdS için kristal boyutları sırası ile; 14,10-15,82-17,78 olarak bulmuşlardır. Sputt. CdS için kristal boyutları sırası ile 23,46-31,29-24,70 olarak bulmuşlardır. Kristal boyutlarına bakarak tavlama işlemi için CSVST-CdS yöntemi ile elde edilen filmler hariç diğer iki yöntem için tavlama sıcaklığı artması ile kristal boyutlarında arttığını tespit etmişlerdir. Bu yöntemler ile elde edilen CdS ince filmlerin band aralıkları CSVST-CdS için 2,44 eV, CBD-CdS için 2,38 eV Sputt.-CdS için 2,42 eV olarak hesaplamışlardır.

Kariper ve arkadaşları (2011), kimyasal banyo depolama (CBD) yöntemi ile CdS ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerini pH değişimi ile incelemiştir. Tiyoasetamid ve kadminyum nitratin sulu çözeltilerini kullanarak pH 10-12 aralığında CdS ince filmlerin birikmesini araştırmışlardır. CBD yöntemi ile elde edilen ince filmlerin yapısı XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. Filmlerin elemental analizi için EDX ile çalışmışlardır. Yeni bir ligand ile CdS, CBD yöntemi ile cam yüzeylere tutturulmuştur. Bu çalışma için pH değerinin optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerinin pH değerlerinde çok duyarlı olduğunu belirtmişlerdir. Elde etmiş oldukları SEM görüntülerinden yola çıkarak filmlerin yoğun bir şekilde biriktiği, kristal yapısının kübik yapıda olduğu, kristal doğası ve yüzey tutunmasının iyi olduğunu ifade

etmişlerdir. CdS filimlerin en iyi optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerinde Cd/S oranı neredeyse 1'e eşit olduğuna değinmişlerdir. Kimyasal banyo depolama (CBD) tekniği ile üretilen CdS ince filmlerin, en iyi kristallik, yüksek geçirgenlik (79%) düşük elektriksel direnç ($4,375 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$) için en uygun pH değerinin 10 olduğu elde edilen sonuçlarda gözlemişlerdir. Optiksel geçirgenlik pH 12'den 10'a düşürülmesi ile arttığını bulmuşlardır. Düşünülen tüm geçişler, izinli direk geçişler için direk band boşluk değerleri pH değerinin artması ile 2,45 eV 'dan 2,28 eV 'a azaldığını belirlemişlerdir.

Deepa ve arkadaşları (2014), Nanokristal ZnS ince filmlerin kimyasal biriktirme yöntemi (CBD) ile üç farklı kompleksleştirici ajan kullanarak morfolojik ve optoelektronik özelliklerini incelemişlerdir. ZnS ince filmlerin kimyasal banyo yöntemi kullanarak fiziksel özelliklerini, hidrazinhidrat (HH), trietanolamin (TEA) ve trisodyumsitrat (TSC) kompleksleştirici ajanlarını etkisini incelemişlerdir. Kimyasal banyo yöntemi için 0,2M 20 ml çinko asetat, 0,6M 20 ml tiyoüre sırasıyla kotyonik ve anyonik çözeltiler olarak ve 0,6M 10ml amonyumnitrat çözeltisi tampon olarak kullanılıp daha sonra ayrı ayrı 6ml hidrazinhidrat(HH), 10ml trisodyumsitrat(TSC) ve 4ml (TEA) kompleksleştirici ajanlar konularak çalışmalarını yapmışlardır. XRD (X-ışın kırıcı) ölçümleri ile tüm ZnS ince filimlerin kristal yapısı hegzagonal yapıda olduğunu ölçümler sonucunda belirlemişlerdir. Kimyasal banyo sürecinde pH, sıcaklık ve birikme zamanı sabit tutulmuştur. Birikme sıcaklığı 80°C'de, birikme zamanı 2 saat ve pH değeri 10'da sabit tutulmuştur. Bu yöntem için birikme parametreleri sabit tutulmasına rağmen kullanılan farklı kompleksleştiricilerden dolayı film kalınlıklarında farklılıklar gözlemişlerdir. AFM (Atomic Force Microscopy) ölçümü ile yüzey topografyası ve pürüzlülük belirlenmiştir. Elde edilen ZnS ince filmler için maksimum geçirgenlik yaklaşık olarak hidrazin hidrat (HH) için (87%), trietanolamin (TEA) için (60%) ve trisodyumsitrat için (50%) bulunmuştur. Farklı kompleksleştiricilerde optiksel band aralıkları, hidrazin hidrat (HH) ,trietanolamin (TEA), ve trisodyumsitrat (TSC) için sırasıyla 3,73-3,64-3,57 eV olduğunu yapılan hesaplamalar sonucunda ortaya koymuşlardır.(6)

Oliva-Aviles ve arkadaşları (2010), kimyasal banyo tekniği ile dönme altında CdS ince filmlerin oluşumunu incelemişlerdir. Dönderilebilir altlıklar üzerinde CdS ince filmlerin kimyasal banyo yönteminde yapısal, optiksel ve morfolojik özelliklerini araştırmışlardır. CdS ince filmler için farklı birikme zamanlarında (10,20,30,40,50

dakika), farklı dönme hızlarında (150,300,450,600 rpm), banyo sıcaklığı olarak 75 °C'de filmlerin oluşumunu belirtmişlerdir. Elde etmiş oldukları sonuçlara göre dönme hızındaki değişiklikler filmlerin yüzey pürüzlülüğüne ve optiksel band aralık enerjisine etkisinin kritik bir değerde olmadığını saptamışlardır fakat dönme enerjisi ile birikme oranında doğrusal bir artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Çözelti stokyometrisi dönme hızında etkisinin güçlü olduğunu ve Cd/S 1:1 oranında olduğunu belirtmişlerdir. Kimyasal banyo için 75°C'de CdCl₂, KOH, NH₄NO₃, ve CS(NH₂)₂ kimyasallar kullanılmıştır. Cam altlık tutucu olarak mil çubuğa oturtulmuş beş adet üst üste PVC'den yapılmış diskleri kullanılmışlardır. CdS ince filmlerin farklı dönme hızlarının (150, 300, 450, 600) optiksel band aralıklarına etkisi zamana bağlı olarak (10,15,20,25,30,40,50) ;2,40 ±0,04 olarak bulunmuştur. Yapılan bu çalışma içerisinde iki farklı altlık yüzeyler kullanılmakta olup hesaplamalar ve ölçümler bu iki farklı yüzeyler için gerçekleştirilmiştir. Bu altlıklar (ITO) İndium kalay oksit ve cam yüzeylerdir. Cam yüzeyler için; birikme oranı, Eg değeri, R_{rms}, Cd/S oranı sırası ile (0,12nm/s), (2,45eV), (9,9nm) ve (1,02) olarak hesaplanmıştır. Altlık olarak kullanılan diğer bir yüzey (ITO) için bu değerler aynı sıra ile (0,17nm/s), (2,48eV), (10,0nm) ve (0,96) olarak hesaplamışlardır.(7)

Tec-Yam ve arkadaşları (2010), farklı yüzey yönelimlerinde CdS ince filmlerin kimyasal banyo birikimini incelediler. CdS ince filmleri, yatay, dikey ve 45° eğimli bir şekilde ürettiler. Filmlerin stokiyometri, kristal yapısı, kalınlık ve morfolojik gibi özellikleri AFM, profilemetry, EDS, ve XRD ile karakterize edilmiştir. Bu farklı yöntemlerle üretilen filmlerin hepsi kübik yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. İki farklı grupta ve üç alt taban yönelimi şeklinde filmler üretilmiştir. Birinci grupta dikey bir şekilde yerleştirilmiş ve manyetik karıştırıcı kullanarak yapılmıştır. Diğer guruptaki üretim ise yüzeyler yatay ve 45°lik eğim ile yerleştirilmiş, çözeltini yukarisından salınan iki aynı karıştırıcılar ile karıştırılarak ince film üretimi sağlanmıştır. Banyo çözeltileri olarak iki grupta aynı reaktifler kullanılmıştır, bunlar 80ml 0,02M CdCl₂, 200ml 0,5M KOH, 80ml 1,5M NH₄NO₃, 80ml 0,2M CS(NH₂)₂ olmakla birlikte banyo sürecinde sıcaklık değeri 75°C, pH değeri 11, ve birikme zamanı olarak 10,20,30,40,50 dakika süre için banyo süreçleri tamamlanmıştır. Banyo sürecinde salınarak karıştırma ve manyetik karıştırma işlemi karşılaştırıldığında salınarak karıştırma işleminde; düşük pürüzlülük, büyük tanecik boyutu, en iyi kristal yönelim ve birikme oranı manyetik

olarak karıştırma işlemlerine göre daha iyi sonuçlar aldığını belirtmişlerdir. Yüzey yönelimleri için ise dikey şekilde üretilen filimlerde diğer iki yönelim ile üretilen filmlere nazaran daha iyi sonuçlar alınmıştır. Yüzey pürüzlülüğü Cd/S oranı ve CdS optik band aralığı literatürdeki verilere bakılarak bu sonuçların yakın olduğunu tespit etmişlerdir. Birikme zamanı ile filim kalınlıkları ve pürüzlülük gibi zamanın bağlı olduğu durumlarda hesaplamalarını gerçekleştirmişlerdir. Manyetik karıştırma ile üretilen ince filimlerin zamana bağlı Eg değerleri dikey halde yerleştirilen filimler için, 10, 20, 30, 40, 50 dakika olmak üzere sırasıyla (2,62)-(2,43)-(2,37)-(2,31)-(2,34) eV olarak hesaplamışlardır. Salınarak karıştırma yönteminde ise bu değerler aynı sıra ile ve aynı yönelim şeklinde olmak üzere (2,85)-(2,36)-(2,30)-(2,40)-(2,44) eV olarak hesaplamışlardır.

Yücel ve arkadaşları (2015a) tepki yüzey metodu (RSM) kullanarak SILAR (Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu) yöntemi ile PbS ince filmlerin birikme koşullarının optimizasyon sürecini incelemiştir. PbS ince filmler SILAR tekniği ile çözeltilere farklı daldırma süresi, pH ve daldırma sayısını optimize etmişlerdir. Tepki yüzey metodu (RSM) ve merkezi kompozit dizayn (CCD) ile filim kalitesini, faktörlerin etkileşimini ve önemini araştırmışlardır. 5-seviyeli 3-faktörlü merkezi kompozit dizayn, tepkimedeki birikme parametrelerinin etkisi için kullanmışlardır. RSM 'den elde edilen veriler ikinci dereceden bir polinom denklemi kullanarak analiz edilmiştir ve varyansın analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur. PbS ince filmlerin üretimi için katyon kaynağı olarak $Pb(C_2H_3O_2)_2$, anyon kaynağı olarak Na_2S kullanmışlardır. Ardın sıra oluşturulan dört beher içerisine sırası ile katyon kaynağı, ultra saf su, anyon kaynağı ve ultra saf su ile cam yüzeylerin daldırılmasına dayanan SILAR yöntemi ile turunu tamamlamaktadır. Bu yapılan çalışmada içerisinde herbir beher içerisinde bekleme süresi, toplam tur sayısı ve pH için ön çalışmalar ile uygun olabilecek değerleri merkezli kompozit tasarımın sunduğu 20 deneyden oluşan denemeler ile en uygun değere sahip olan çalışmayı belirlemişlerdir. PbS filmlerin tahmini band aralığı optimum koşullar altında 2,13 eV olarak bulmuşlardır. Doğrulama deneyinin tahmini modelin geçerliliğinde ise bu değeri 2,24 eV olarak onaylamışlardır. Yapılan çalışma için optimum koşullar pH için 9,5, daldırma süresi 10 saniye ve toplam tur sayısını 10 olarak belirlemişlerdir.

Güneri ve arkadaşları (2010), kimyasal banyo depolama ile biriktirilen SnS ince filmlerin, yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerindeki birikme zamanını etkisini incelemişlerdir. 60 °C’de farklı birikme zamanları ile (2,4,6,8,10 dakika) kimyasal banyo depolama yöntemi (CBD) kullanarak SnS ince filmlerin XRD, SEM, EDX ve optiksel absorpsiyonun karakterize etmişlerdir. Tüm filimler kristalik ve orthorhombic olduğunu ve küçük kristal taneciklerden oluştuğunu ifade etmişlerdir. Deneysel kısımda banyo çözeltisi oluşturan karışım için; 5ml 1M SnCl₂.2 H₂O, 5ml NH₃/NH₄ (pH:10,7 tamponu), 10ml 3,75M [N(CH₂CH₂OH)₃], 5ml 1M (CH₃CSNH₂), 5ml 0,66M (C₆H₅Na₃O₇) ve toplam hacmi 100 olacak şekilde 70 ml ultra saf su kullanmışlardır. XRD analizi farklı zaman dilimlerinde oluşturulan ince filmlerin yapısı; 2 saat için şekilsiz, 4 saat için kristal yapıda, 6 saat için en iyi kristal yapıda, 10 saate doğru ilerledikçe tekrardan şekilsiz bir yapıda olduğunu belirtmişlerdir. SEM ile ölçülen ince filimler için 2-6 saat aralığında filmlerin tanecik kümelerinin arttığı, 8-10 saatlerde ise gözenekli yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. Elektriksel özellikleri için 4 saatten 6 saate doğru ilerlediğinde direnç 9,982Ωcm’den 2,156Ωcm düştüğünü gözlemlemişlerdir ve ani direnç artışlarının sebebini ise tane boyutundan ve kafes bozukluğundan olabileceği şeklinde yorumlamışlardır. İzinli direk geçişini 1,30-1,97 eV, izinli indirek geçişini 0,83-1,36 eV, yasaklı direk geçişi 0,93-1,49 eV, yasaklı indirek geçişi 0,62-1,23 eV, olarak hesaplamışlardır. EDX analizinde ise Sn/S oranını 1,49 olarak belirtmişlerdir.

Yücel ve arkadaşları (2016), kadmiyum sülfür (CdS) ince filmlerinin destek materyali üzerinde farklı depolama koşulları altında sentezlenmesi için Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemini kullanmışlardır. Deneyi tasarlamak ve seçilen çalışma parametrelerini optimize etmek için kemometrik metotlardan biri olan merkez kompozit tasarıma (CCD) dayanan tepki yüzeyi metodunu (RSM) kullanmışlardır. Optimizasyon sürecinde sentez parametreleri olarak sıcaklık, daldırma süresi ve daldırma döngü sayısını belirlemişlerdir. Bu çalışmada araştırmacılar RSM kullanarak ince filmlerin optik bant aralığı için çoklu regresyon analizi ile ikinci dereceden polinom denklemi elde etmiştir. Varyans analizi (ANOVA) ile CdS ince film üretim prosesi için önerilen modelin yeterli olduğu ortaya koyulmuştur. Araştırmacılar RSM sonuçlarına göre, CdS ince filmlerin optimum sentez koşullarını 30,1 °C sıcaklık, 29,5 saniye daldırma süresi ve 30 devir daldırma döngüsü olarak hesaplamışlardır. Çalışma sonunda optimize edilmiş sentez koşullarında üretilen CdS kalkojenit ince

filmin (2.43 eV) band aralığı değerinin ikinci dereceden polinom denklemi (2.36 eV) tarafından öngörülen band aralığı değeri ile uyuştuğu görölmüştür. Ayrıca deneysel ve tahmini değerlerin birbirine yakınlığı modelin geçerliliğini de teyit etmiştir. Üretilen CdS ince film numunelerinin karakterizasyonu X-ışını difraktometresi, taramalı elektron mikroskopu ve ultraviyole alınabilir spektroskopi ölçümleri kullanılarak yapılmıştır.

Yücel ve arkadaşları (2017), yaptıkları kemometrik optimizasyon çalışmasında SnS ince filmlerin üretiminde Ardışık İyonik Tabaka Adsorbsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) metodunu kullanmıştır. Çalışmada farklı depolama koşulları altında cam altlık malzemesi üzerine SnS ince film kaplanmıştır. Yapılan çalışmada yarıiletken ince filmlerin çökeltme parametrelerine bağlı depolama sürecinin beş seviyeli üç faktörlü merkezi kompozit tasarım uygulaması ile optimize edildiği rapor edilmiştir. Ayrıca SnS kalkojenit ince filmlerinin sentezlenmesi için solüsyonların sıcaklığı 27-43 °C aralığında, daldırma süresi 3-37 saniye aralığında ve daldırma döngü sayısı 23-57 aralığında değiştirilmiştir. SnS ince film üretim parametrelerinin optimize edilmesi için oluşturulan deneysel tasarım tabloları ile yirmi deney gerçekleştirilerek elde edilen band aralığı değerleri rapor edilmiştir. Araştırmacılar çalışmanın son bölümünde optimum üretim koşullarının 40 °C (sıcaklık), 23,4 saniye (daldırma süresi) ve 50 devir (daldırma döngüsü) olarak hesaplandığını rapor etmiştir. Ayrıca optimizasyon çalışmasının ANOVA sonuçlarına göre, sıcaklık ve daldırma döngüsü parametrelerinin model denklemi üzerinde daha fazla etkili olduğu ve SnS ince film üretim prosesi için önerilen modelin yeterli olduğu belirlenmiştir. Çalışmada optimum koşullar altında üretilen SnS nanoyapılarının E_g değeri 1.73 eV olarak rapor edilmiştir. Yazarlar modelin geçerliliğini optimize edilmiş koşullardaki E_g değeri ile modelden tahmin edilen E_g değerinin (1.67 eV) uyumlu olamasıyla da teyid etmişlerdir. Çalışmada üretilen SnS yarıiletken ince film numunelerinin morfolojik incelemeleri taramalı elektron mikroskopuyla (SEM), yapısal özellikleri X-ışını difraktometresi ile ve optik özellikleri ise UV-vis spektrofotometre ile yapılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Reaktifler

Çalışmamızda katyon kaynağı olarak 0,1 M kurşun asetat $Pb(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$, anyon kaynağı olarak 0,1 M tiyoüre (CH_3CSNH_2) ve kompleksleştirici arabulucular olarak ise 1 M trietanolamin $[(HOCH_2CH_2)_3N]$ ve 1M tri-sodyumsitrat ($C_6H_5Na_3O_7$) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için 2 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Çalışmamızda LEO 440 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Elektron mikroskobu ile maddenin yüzeyi hakkında bilgi elde edilmesi cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi ilkesine dayanmaktadır. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Taramalı elektron mikroskopları genel olarak vakum ortamında yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklaştırılması ve bu elektronlar numune ile etkileşiminden meydana gelen etkilerini monitöre aktarılmasıyla gözle görünmeyen yapıların görünür hale getirilmesini amaçlayan cihazlar olarak bilinirler. Taramalı elektron mikroskopları başlıca optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sisteminden oluşmaktadır. Bu kısımlar içerisinde elektron tabancası, saptırma bobinleri, yoğunlaştırıcı lensler, vakum ve monitör bulunmaktadır. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak elektron demetinin numune ile yapmış olduğu fiziksel etkileşimde ortaya çıkan yayılmaların toplanması ve incelenmesi esasına dayanmaktadır.

Üretilen tüm ince filmlerin yasak enerji aralığı ve band geçiş tipleri THERMO SCIENTIFIC Evolution 160 marka UV-vis spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Yarıiletken malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesi ile malzemelerin bant yapıları ve malzemelerdeki elektronların ve hollerin davranışları ile ilgili bilgiler elde

edilebilmektedir. Yarıiletken bir malzemenin bant yapısını araştırmak için o malzemenin optik soğurma spektrumunu incelemek gerekmektedir. Soğurma olayında, enerjisi bilinen bir foton yarıiletken içerisindeki bir elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Böylece yarıiletken malzemeden geçen ışığın şiddeti dalga boyunun bir fonksiyonu olarak incelenebilir. Bu sayede malzemedeki elektron geçişleri ve izinli elektronik enerji seviyelerinin dağılımları hakkında bilgi edinilebilir.

Çalışmamızda üretilen malzemelerin yapı analizi RIGAKU Smart Lab marka X-ışını difraktometresi ile yapılmıştır. Yarıiletken malzemelerin yapı analizinde X-ışını kırınım desenleri kullanılmaktadır. X-ışını kırınım desenleri yarıiletken malzemenin kristal yapısı ve örgü parametreleri hakkında bilgi vermektedir. Bir X-ışını difraktometresi temel olarak monokromatik X-ışını üretebilen bir kaynak, ışın ayarı ve dedektörden meydana gelmektedir. Elde edilen verilere göre çizilen her bir pik açısından Bragg eşitliği kullanılarak atomik düzlemler arası mesafesi ve örgü sabitleri bulunabilmektedir.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada kimyasal biriktirme yöntemiyle PbS yarıiletken ince filmler üretilmiş ve PbS yarıiletken ince film üretiminde etkili faktörler merkezi kompozit dizayn (CCD) ve yanıt yüzey analiz yöntemi (RSM) ile optimize edilmiştir. Optimize edilen koşullarda üretilen PbS yarıiletken ince filmlerin morfolojik, yapısal ve optik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve ultraviyole spektroskopisi (UV) ile karakterize edilmiştir.

3.2.1. Altlık Malzemelerin Temizlenmesi

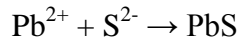
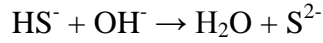
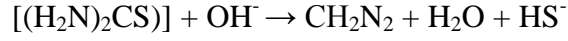
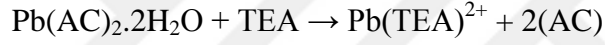
İnce film üretiminde altlık malzeme olarak Lamtek marka 75 mm × 25 mm × 1 mm boyutlarında standart mikroskop lamları kullanılmıştır. Üretim ncesi lamların organik bileşenlerden, yabancı maddelerden ve oksit tabakasından temizlenmesi için cam altlıklar aşağıdaki temizlik adımlarından geçirilmiştir.

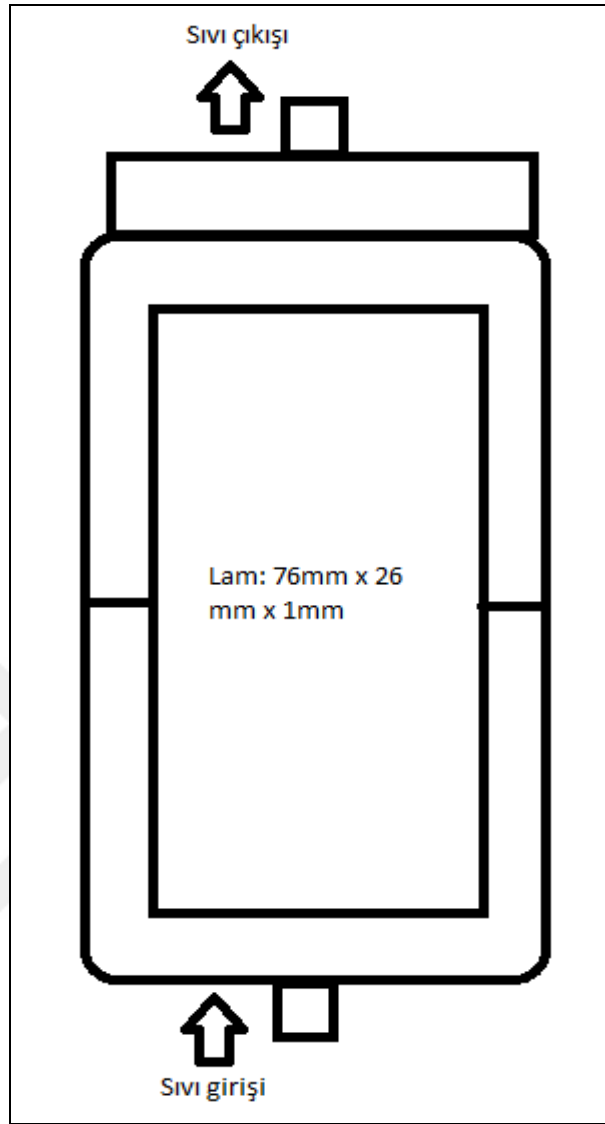
1. Deterjanlı suda yıkama
2. Saf su ile durulama
3. 10 dk. (HCl:H₂O, 1:5, v/v) zeltisinde ultrasonik banyoda yıkama

4. Saf su ile durulama, çalkalama
5. 10 dk. Ultrasonik aseton banyosunda yıkama
6. Saf su ile durulama, çalkalama
8. Kurutma.

3.2.2. PbS İnce Film Üretimi

Kimyasal biriktirme yöntemi ile ince film üretimi Şekil 3.1.'de verilen reaktör yardımıyla yapılmıştır. Öncelikle yüzeyine ince film kaplanacak altlık malzeme reaktör içine yerleştirilmiş sonra hazırlanan kimyasal çözelti altlık malzeme ile muamele edilmiştir. Böylece çözeltinin altlık malzeme yüzeyinde yığınlar meydana getirme olasılığının azaltılması amaçlanmıştır. PbS ince filmlerin kaplanması sırasında meydana gelen kimyasal tepkimeler aşağıda gösterilmiştir.





Şekil 3.1. Kimyasal Biriktirme Yöntemiyle İnce Film Üretim Düzenegi

3.2.3. Üretilen PbS İnce Filmlerin Kemometrik Optimizasyonu

Kimyasal biriktirme metoduyla PbS yarıiletken ince film üretiminin kemometrik metotlarla optimizasyonu için 3 faktörlü 5 seviyeli merkezi kompozit dizayn tablosu hazırlanmıştır. Çizelge 3.1’ de kimyasal biriktirme metoduyla PbS yarıiletken ince film üretiminin kemometrik optimizasyonu işleminde kullanılan faktörler ve seviye değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kimyasal biriktirme metoduyla PbS ince film üretiminin optimizasyonunda kullanılan faktörler ve seviyeleri

Faktör	Kodlu Değer	-1.682	-1	0	1	1.682
A	Akış Hızı (mL/dk)	15.9	50	100	150	184.1
B	Sirkülasyon Süresi (saat)	4.0	6	9	12	14
C	Sıcaklık (°C)	23.2	30	40	50	56.8

Kimyasal biriktirme metoduyla PbS yarıiletken ince film üretim yönteminde deneysel faktör olarak belirlenen çözelti akış hızı, sirkülasyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri ve belirlenen deneysel faktörlerin seviye değerleri olarak adlandırılan minimum (-1), orta değeri (0) ve maksimum (+1) değerleri laboratuvar ön deneme çalışmaları sonucunda belirlenmiştir. Çizelge 3.1.'de görüldüğü gibi 3 faktörlü merkezi kompozit dizayn için dairesel tasarımda α değerleri + 1.682 ve - 1.682 olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda kimyasal biriktirme metoduyla PbS yarıiletken ince film üretiminin optimizasyonu için 3 faktörlü 5 seviyeli merkezi kompozit dizayn tablosu oluşturulmuştur. PbS yarıiletken ince film üretim parametrelerinin optimizasyonu için oluşturulan 20 deneyli merkezi kompozit dizayn tablosunda kullanılan kodlu ve deneysel veriler Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Çizelgede A, B ve C sembolleri sırasıyla akış hızı, sirkülasyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerini ifade etmektedir.

Çizelge 3.2. Kimyasal biriktirme metoduyla PbS ince film üretiminin optimizasyonunda kullanılan kodlu ve deneysel veriler

Deneysel	Kodlu bağımsız değişkenler			Bağımsız değişkenlerin deneysel değerleri		
	A	B	C	Akış Hızı (mL/dk), A	Sirkülasyon Süresi (saat), B	Sıcaklık (°C), C
1	-1	-1	-1	50	6	30
2	1	-1	-1	150	6	30
3	-1	1	-1	50	12	30
4	1	1	-1	150	12	30
5	-1	-1	1	50	6	50
6	1	-1	1	150	6	50
7	-1	1	1	50	12	50
8	1	1	1	150	12	50
9	-1.682	0	0	15.9	9	40
10	1.682	0	0	184.1	9	40
11	0	-1.682	0	100	4	40
12	0	1.682	0	100	14	40
13	0	0	-1.682	100	9	23.2
14	0	0	1.682	100	9	56.8
15	0	0	0	100	9	40
16	0	0	0	100	9	40
17	0	0	0	100	9	40
18	0	0	0	100	9	40
19	0	0	0	100	9	40
20	0	0	0	100	9	40

3.2.4. Üretilen PbS İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Karakterizasyonu

Üretilen PbS yarıiletken ince filmlerin morfolojik incelemeleri Erciyes Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan EVO 40-LEO model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntüleri alınarak yapılmıştır. PbS yarıiletken ince film numunelerinin yüzey görüntüleri 30000 ve 50000 büyütme oranlarıyla alınmıştır. Numunelerin yapısal özelliklerinin karakterizasyonu Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan RIGAKU Smart Lab X-ışını difraktometresi ile yapılmıştır. Ölçümler 30 kV potansiyelde ve 30 mA akım şiddeti ile $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. PbS ince filmlerin optik özelliklerinin karakterizasyonu Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan THERMO SCIENTIFIC Evolution 160 marka UV-vis spektrofotometre ile yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Üretilen PbS İnce Filmlerin Kemometrik Analiz Sonuçları

Kimyasal biriktirme metoduyla PbS ince film üretiminde etkili olan faktörler ön deneme çalışmalarında belirlenmiş ve belirlenen parametrelerin optimizasyonu yanıt yüzey yöntemi ile yapılmıştır. PbS ince film üretiminde etkili olan akış hızı, sirkülasyon süresi ve sıcaklık faktörleri için optimum değerler hesaplanmıştır.

4.1.1. Merkezi Kompozit Dizayn

Kimyasal biriktirme metoduyla PbS ince film üretiminde akış hızı, sirkülasyon süresi ve sıcaklık faktörlerinin optimizasyonunda kullanılan merkezi kompozit dizayn metodu ile elde edilen deneysel veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Kimyasal biriktirme metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimize edilmesinde kullanılan model denklemi aşağıda verilmiştir. Model denkleminde A; akış hızını, B; sirkülasyon süresini ve C; sıcaklık değerini ifade etmektedir.

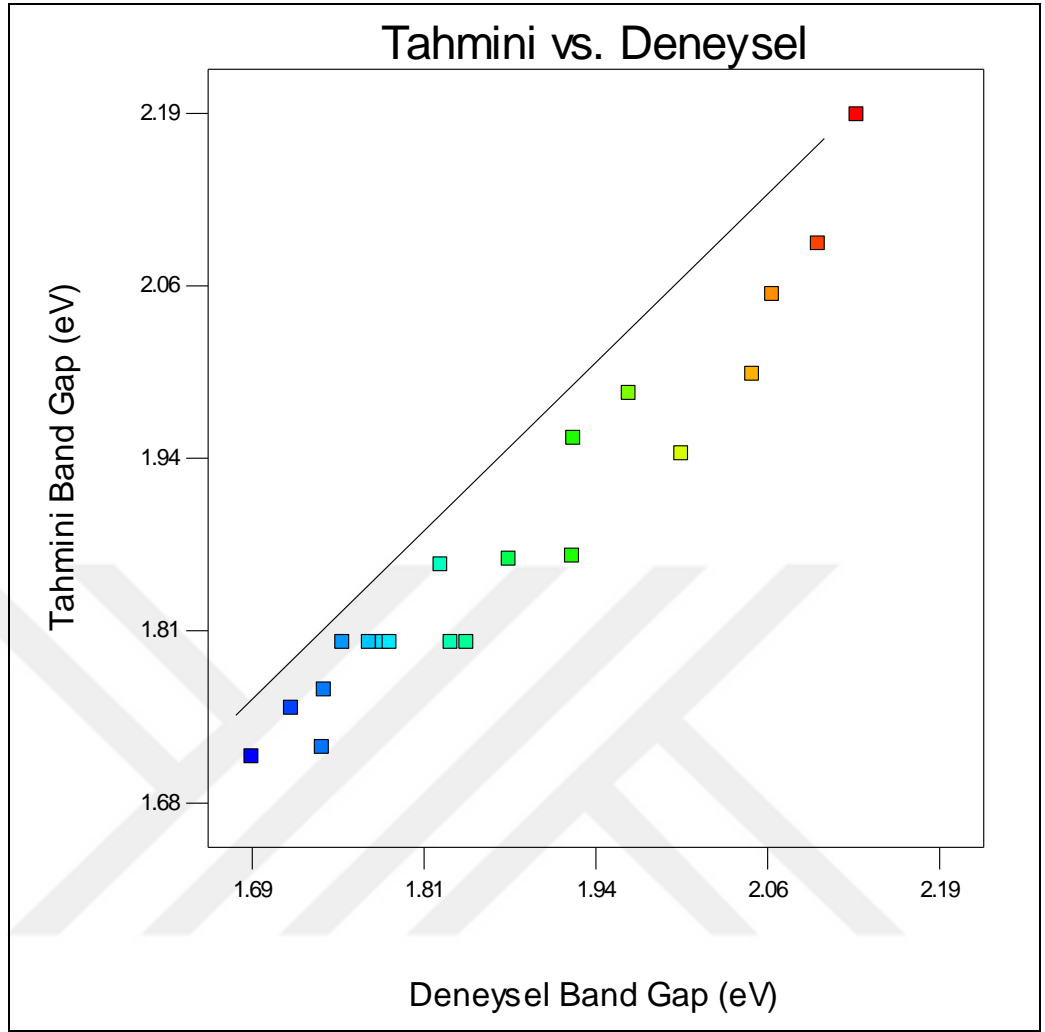
$$y = 1,799 - 0,035A - 0,001B - 0,082C - 0,091AB - 0,063AC + 0,074BC + 0,070A^2 - 0,022B^2 + 0,021C^2$$

PbS ince film numuneleri için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: akış hızı: 146,9 mL/dk, sirkülasyon süresi: 6,3 saat ve sıcaklık: 30,3 °C olarak bulunmuştur. Optimize edilen deneysel koşullar altında üretilen PbS ince film numunesinin enerji band aralığı 2.18 eV olarak hesaplanmıştır. Model denkleminde hesaplanan tahmini band aralığı değerinin 2.15 eV olarak hesaplanmış olması istatistiksel olarak elde edilen model denkleminin doğruluğunu göstermiştir.

Ayrıca Şekil 4.1.’ de verilen PbS ince film için deneysel band aralığına karşı tahmini band aralığı grafiği veriler arasındaki korelasyonun ne kadar yüksek olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.1. Kimyasal biriktirme metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimizasyonunda kullanılan 5 seviyeli 3 faktörlü merkezi kompozit dizayn analiz sonuçları

Experiment	Kodlu bağımsız değişkenler			Bağımsız değişkenlerin deneysel değerleri			Band Gap (eV)	
	A	B	C	Akış Hızı (mL/dk), A	Sirkülasyon Süresi (saat), B	Sıcaklık (°C), C	Deneysel	Tahmini
1	-1	-1	-1	50	6	30	1,92	1,95
2	1	-1	-1	150	6	30	2,13	2,19
3	-1	1	-1	50	12	30	1,96	1,98
4	1	1	-1	150	12	30	1,83	1,86
5	-1	-1	1	50	6	50	1,74	1,76
6	1	-1	1	150	6	50	1,72	1,75
7	-1	1	1	50	12	50	2,10	2,09
8	1	1	1	150	12	50	1,69	1,71
9	-1.682	0	0	15.9	9	40	2,07	2,06
10	1.682	0	0	184.1	9	40	2,00	1,94
11	0	-1.682	0	100	4	40	1,92	1,86
12	0	1.682	0	100	14	40	1,88	1,86
13	0	0	-1.682	100	9	23.2	2,05	2,00
14	0	0	1.682	100	9	56.8	1,74	1,72
15	0	0	0	100	9	40	1,84	1,80
16	0	0	0	100	9	40	1,77	1,80
17	0	0	0	100	9	40	1,83	1,80
18	0	0	0	100	9	40	1,75	1,80
19	0	0	0	100	9	40	1,78	1,80
20	0	0	0	100	9	40	1,79	1,80



Şekil 4.1. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince film için deneysel band aralığına karşı tahmini band aralığı grafiği

4.1.2. ANOVA Analizi

Elde edilen model denkleminin istatistiksel olarak geçerliliğinin belirlenmesinde ANOVA analizi kullanılmıştır. Model deklemindeki terimlerin anlamlı olup olmadığı olasılık, (P) değerinin 0,05 değerinden küçük yada büyük olmasıyla belirlenir. Eğer olasılık değeri 0,05 değerinden küçük ise terim anlamlı (etkin) olarak kabul edilmektedir. Eğer P değeri 0,05 değerinden büyükse terim anlamlı olarak kabul edilmemektedir. Çizelge 4.2' de PbS ince film numunesinin optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin ANOVA analizi verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmin optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F-değeri	p-değeri (Prob > F)
Model	0.33	9	0.036	14.32	0.0001
A- Akış hız	0.017	1	0.017	6.58	0.0281 ^a
B- Sirkülasyon süresi	6.690E-006	1	6.690E-006	2.626E-003	0.9601 ^b
C- Sıcaklık	0.092	1	0.092	36.08	0.0001 ^a
AB	0.067	1	0.067	26.29	0.0004 ^a
AC	0.032	1	0.032	12.54	0.0053 ^a
BC	0.044	1	0.044	17.29	0.0020 ^a
A²	0.071	1	0.071	27.83	0.0004 ^a
B²	7.087E-003	1	7.087E-003	2.78	0.1263 ^b
C²	6.553E-003	1	6.553E-003	2.57	0.1398 ^b
Residual	0.025	10	2.547E-003		
Lack of fit	0.019	5	3.858E-003	3.12	0.1185 ^b
Pure Error	6.179E-003	5	1.236E-003		
Cor total	0.35	19			
R² = 0.9280					

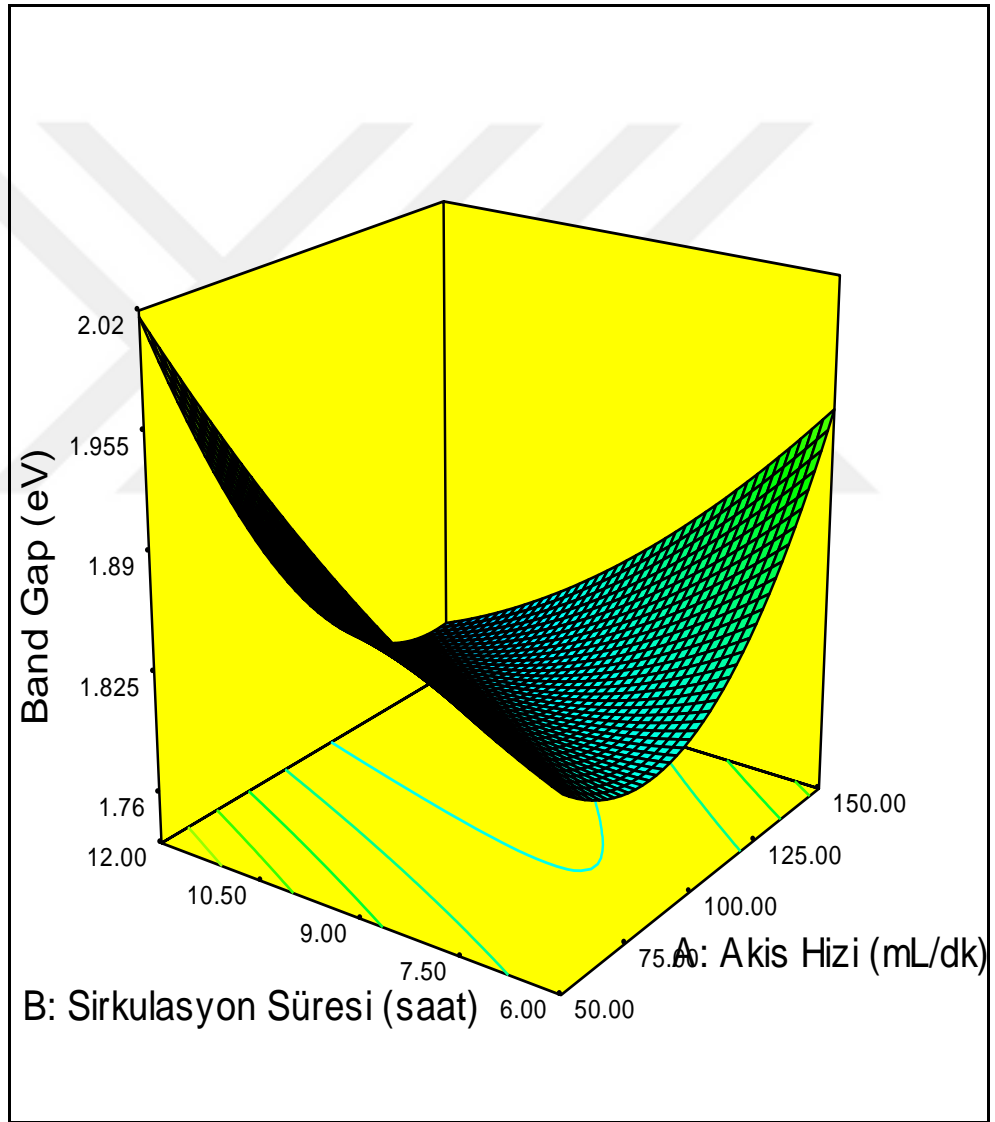
^a “Prob > F” 0,05’den küçükse anlamlı.

^b “Prob > F” 0,05’den büyükse anlamlı değil.

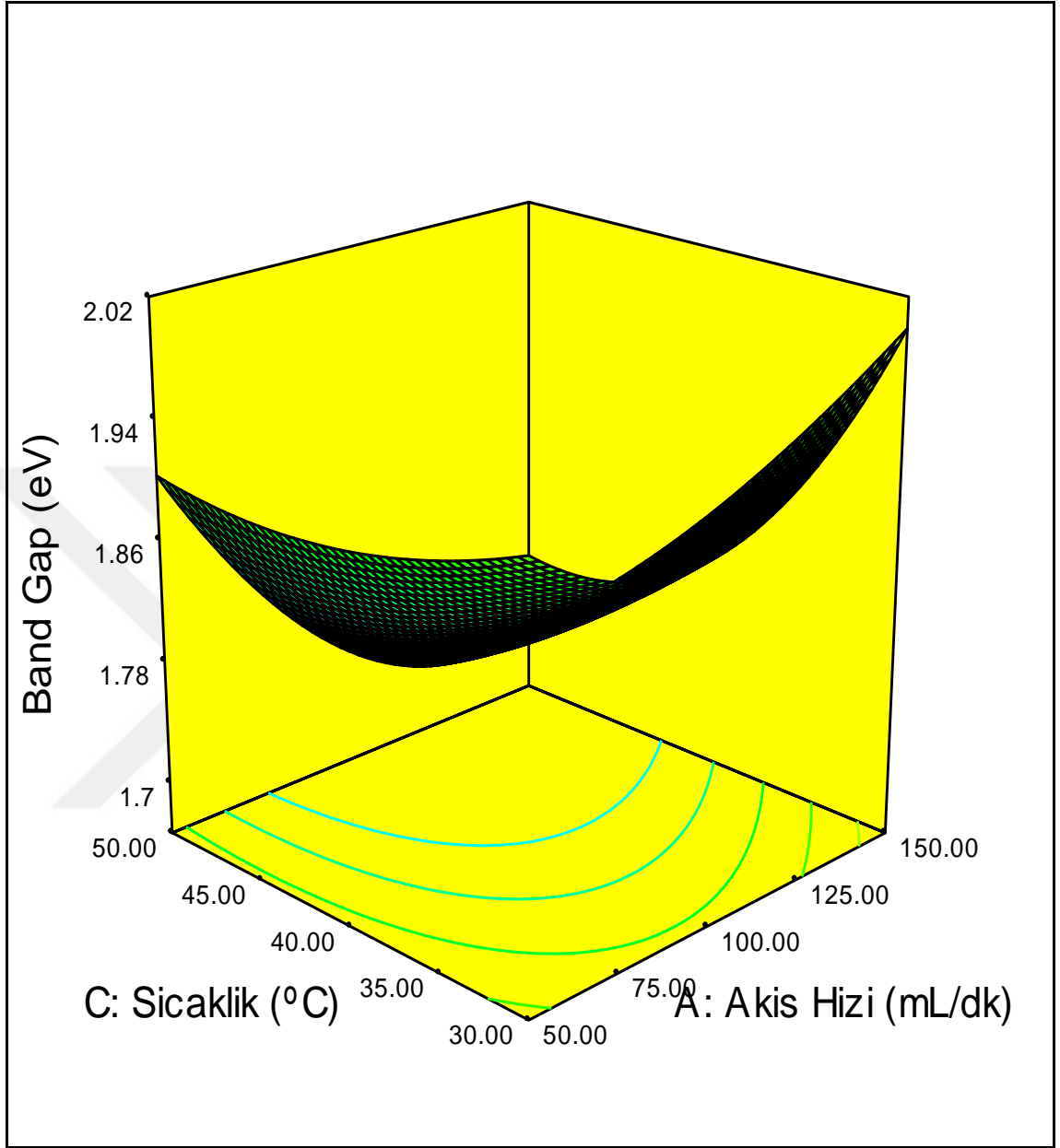
ANOVA analiz tablosunda p değeri 0,05’ den küçük olan faktörler PbS ince film üretiminde önemli diğer faktörler ise anlamlı değil olarak işaretlenmiştir. Tablo değerleri incelendiğinde oluşturulan modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca analiz sonuçlarından PbS ince film üretiminde A (akış hızı), C (sıcaklık), AB, AC, BC ve A² parametrelerinin deneysel sonuçta önemli, B (sirkülasyon süresi), B² ve C² parametrelerinin ise anlamlı olmayan diğer bir deyişle, daha az önemli parametreler olduğu görülmüştür.

4.1.3. Yanıt Yüzey Analizi

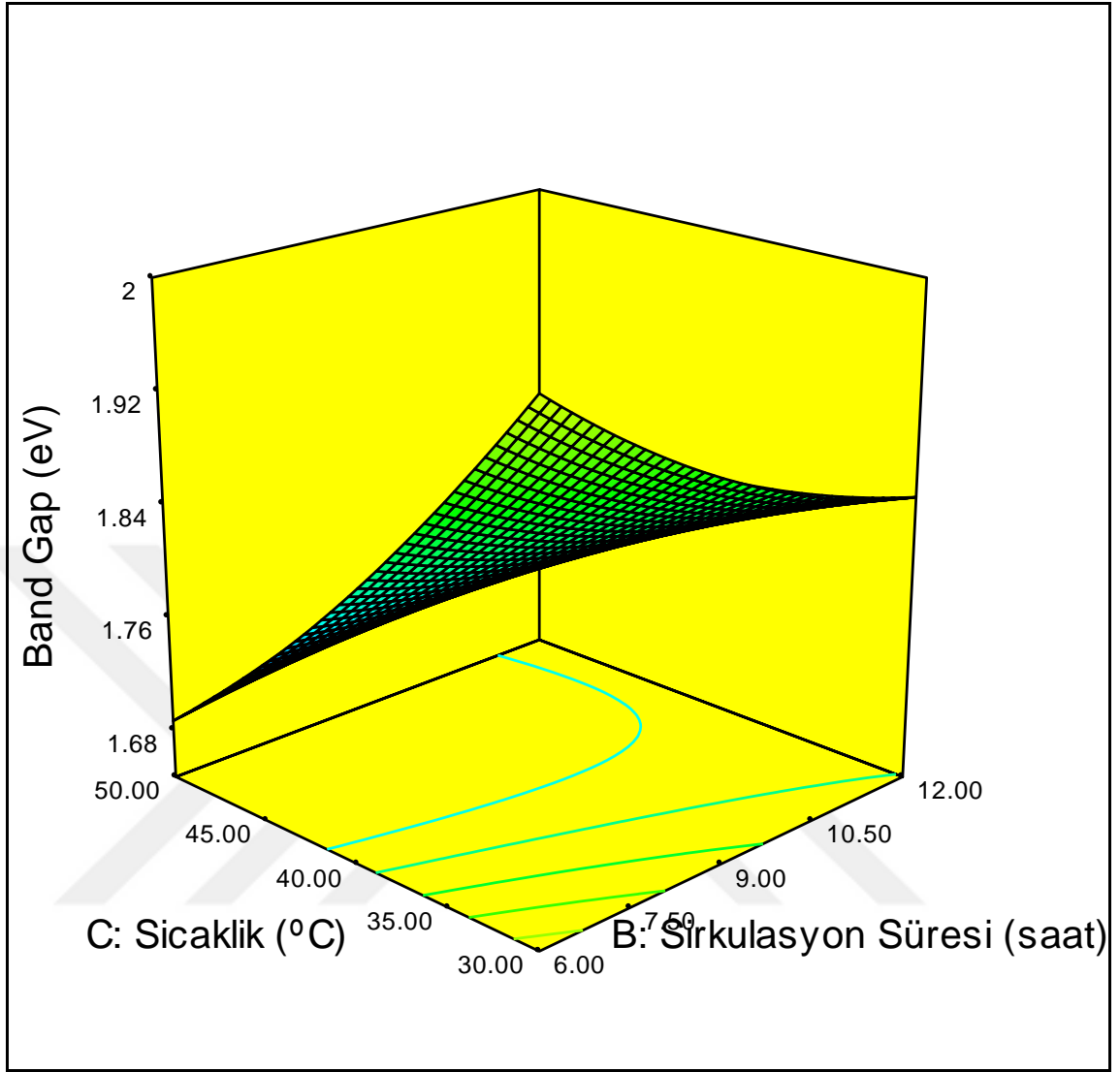
Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmlerin band aralığı değerleri ile üretim parametreleri arasındaki ilişki yanıt yüzey yöntemi ile incelenmiştir. Buna göre akış hızı, sirkülasyon süresi ve sıcaklık parametrelerinin üretilen ince filmlerin band aralığı değerlerine etkileri sırasıyla Şekil 4.2., Şekil 4.3. ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmlerde akış hızı ve sirkülasyon süresi parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği



Şekil 4.3. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmlerde akış hızı ve sıcaklık parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği



Şekil 4.4. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmlerde sirkülasyon süresi ve sıcaklık parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.2' den görüldüğü gibi ince film band aralığı değerleri akış hızının artışı ile ilk olarak bir miktar azalmakta akış hızı 100 mL/dk değerini aştığında ise eğilimin tersine döndüğü ve ince film band aralığı değerinin arttığı gözlenmiştir. İnce film oluşumu sırasında çözelti akış hızındaki değişim ince film yüzeyinin kalınlığını ve tanecik boyutunu etkileyerek E_g değerinde değişime neden olabilmektedir. Diğer taraftan sirkülasyon süresindeki artış ile özellikle düşük akış hızlarında ince filmlerin band aralığı değerinde artış olduğu, yüksek akış hızlarında ise ince filmlerin band aralığı

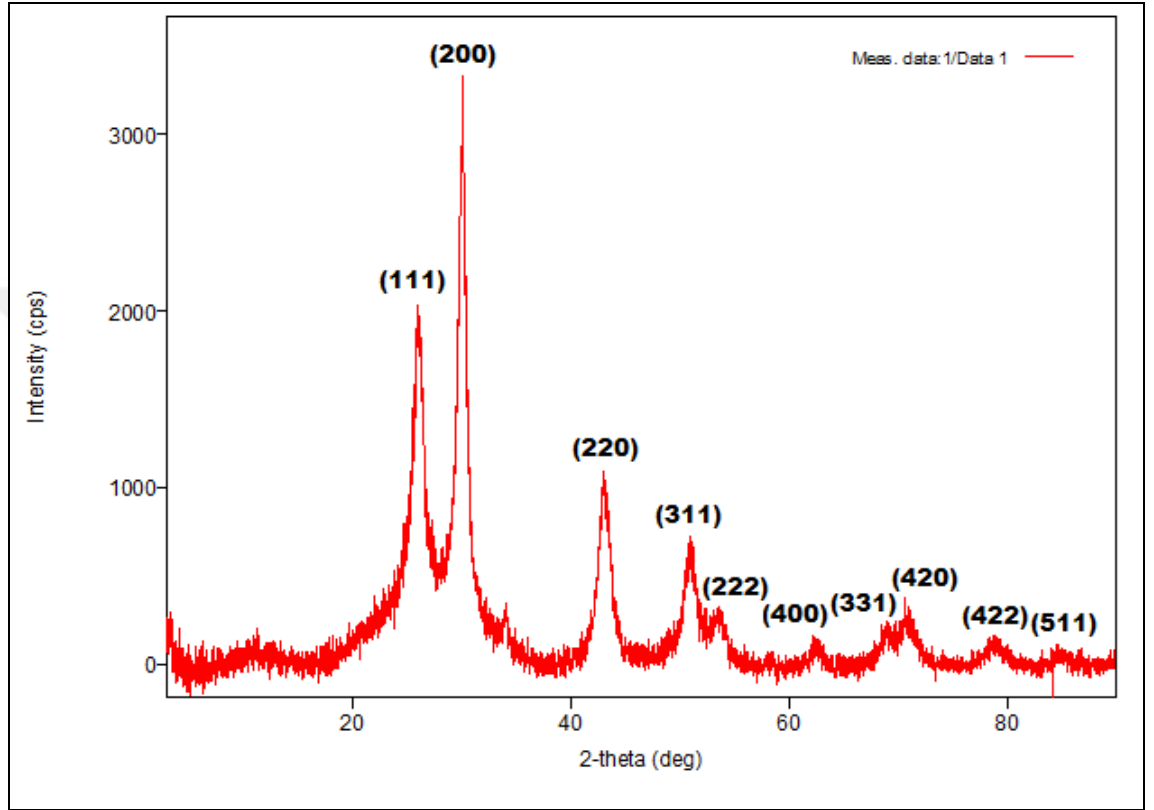
değerinde azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu durum numunelerin E_g değeri değişiminde çözelti akış hızının daha baskın olduğunu göstermiştir. Şekil 4.3. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmlerde akış hızı ve sıcaklık parametrelerinin ince filmlerin E_g değerlerine etkisini göstermektedir. Şekil 4.2 'de olduğu gibi çözelti akış hızındaki artış ilk olarak ince film band aralığı değerini bir miktar azaltmış daha sonra akış hızının artmasıyla band aralığı değeri artmıştır. Bunun yanında çözelti sıcaklığındaki artış ince film band aralığı değerinin azalmasına neden olmuştur. Özellikle yüksek akış hızlarında E_g değerindeki azalmanın daha fazla olduğu görülmüştür. Çözelti sıcaklığının ince film band aralığı değeri üzerindeki baskın etkisi özellikle yüksek sıcaklıklarda daha belirgin hale gelmiştir. Bilindiği gibi ince film oluşumu sırasında çözelti sıcaklığı elde edilen filmlerin kristalinite ve tane boyutunu etkileyebilmekte bunun sonucu olarak E_g değerlerinde kayma gözlenebilmektedir. Şekil 4.3 'de sıcaklık artışının tane boyutunu artırdığı bunun sonucu olarak band aralığı değerinin azaldığı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmlerde sirkülasyon süresi ve sıcaklık parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerine etkisi Şekil 4.4. 'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde çözelti sıcaklığındaki artışın ince film E_g değerinde azalma meydana getirdiği görülmüştür. Bu sonuç Şekil 4.3' de gözlenen etki ile uyumlu olmuştur. Sirkülasyon süresindeki artış ise ince filmlerin band aralığı değerinde hafif bir yükselme meydana getirmiştir. Bu eğilim özellikle yüksek sıcaklıklarda daha belirgin şekilde görülmektedir. Bilindiği gibi çözelti sıcaklığı değeri kaplama sırasında oluşan yapının kristalinite özelliklerini ve tane boyutu değerini etkileyebilekte ve bu değişimler E_g değerinde değişime neden olabilmektedir.

4.2. Optimize Koşullarda Üretilen PbS İnce Filmlerin Yapısal Analiz Sonuçları

Optimize koşullarda üretilen PbS kalkojenit ince filmlerin yapısal özelliklerinin karakterizasyonu X-ışını difraktometresi ile X-ışını kırınım desenleri çekilerek yapılmıştır. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince film numunesinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.5' te verilmiştir. Şekil incelendiğinde sırasıyla 26.15° , 30.02° , 43.07° , 50.95° , 53.67° , 62.45° , 68.88° , 70.89° , 78.82° ve 84.80° açılara karşılık gelen pik düzlemleri (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) ve (511)

şeklindedir. Değerler incelendiğinde numuneden elde edilen XRD piklerinin Uluslararası Toz Numune Difraksiyon Komitesi olarak bilinen JCPDS' nin 05-0592 kart numarası ile tanımlanan PbS yapı pikleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. XRD deseninde PbS fazından başka herhangi bir yabancı madde fazına rastlanılmamıştır.



Şekil 4.5. Optimize koşullarda üretilen PbS ince film numunesinin X-ışını kırınım deseni

İnce filmlerin pik şiddetlerine bağlı olan tane boyutları eşitlik 4.1' de verilen Debye-Scherrer formülüyle hesaplanmıştır.

$$D = 0.94 \lambda / \beta \cos \theta \quad (4.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte λ X-ışınlarının dalgaboyunu, β pikin yarı maksimumdaki genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değerini ve θ sembolü ise Bragg kırınım açısını ifade etmektedir. Optimize koşullarda üretilen PbS ince film numunesinin kristal

büyüklüğü 9,23 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, PbS kalkojenit filmin standart ve hesaplanan d-değerleri ile örgü sabitleri değerleri Çizelge 4.3. de verilmiştir.

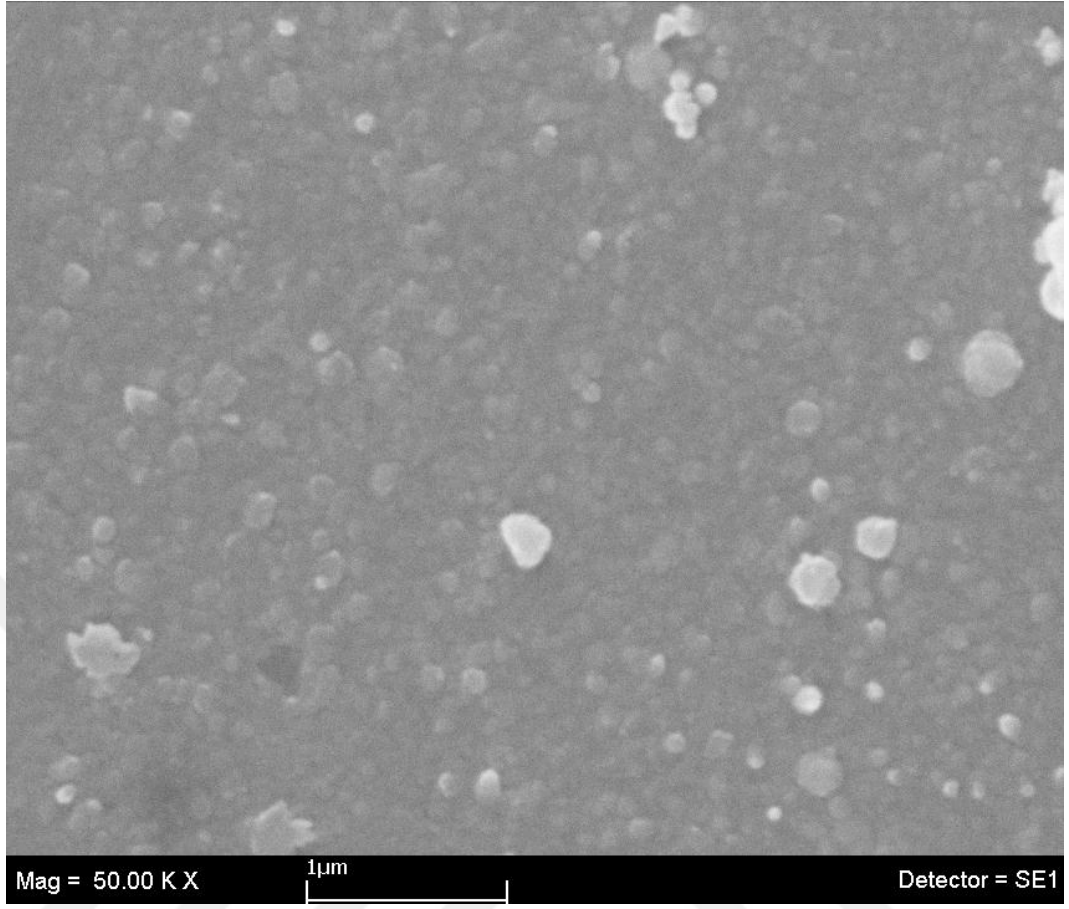
Çizelge 4.3. Optimize koşullarda üretilen PbS ince film numunesinin standart ve hesaplanan d-değerleri ile örgü sabitleri

2θ	$(h k l)$ yüzeyleri	d-değerleri (Å)		Örgü Sabitleri $a = b = c$ (Å)	
		Standart	Hesaplanan	Standart	Hesaplanan
		(No:05-0592)		(No:05-0592)	
26.15	(111)	3.4290	3.4038	5.9400	5.8955
30.02	(200)	2.9690	2.9732	5.9400	5.9464
43.07	(220)	2.0990	2.0978	5.9400	5.9334
50.95	(311)	1.7900	1.7903	5.9400	5.9377
53.67	(222)	1.7140	1.7058	5.9400	5.9090
62.45	(400)	1.4840	1.4854	5.9400	5.9416
68.88	(331)	1.3620	1.3616	5.9400	5.9350
70.89	(420)	1.3270	1.3278	5.9400	5.9382
78.82	(422)	1.2120	1.2129	5.9400	5.9420
84.80	(511)	1.1424	1.1420	5.9400	5.9338

Çizelge 4.3. incelendiğinde optimize koşullarda sentezlenmiş ince film numunesinin hesaplanan d-değerleri ve örgü sabitlerinin PbS için verilen standart değerler ile örtüştüğü görülmüştür.

4.3. Optimize Koşullarda Üretilen PbS İnce Filmlerin Morfolojik Analiz Sonuçları

İnce filmlerin yüzey morfolojisinin optoelektronik cihazlardaki uygulamalar için önemli faktörlerden biri olduğu bilinmektedir. Bu nedenle üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisini araştırmak oldukça önem arz etmektedir. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince film numunelerinin yüzey morfolojisinin araştırılması taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla alınan yüzey görüntüleri incelenerek yapılmıştır. Optimum deneysel koşullarda üretilen PbS ince film numunesine ait SEM grafiği Şekil 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.6. Optimize koşullarda üretilen PbS ince film numunesinin SEM görüntüsü

Şekilde verilen PbS kalkojenit filmin SEM görüntüsü incelendiğinde filmin cam substrat yüzeyine tamamen kaplandığı ve yüzey homojenliğinin oldukça iyi düzeyde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca PbS ince film yüzeyi yığılmaların olmadığı çatlaksız ve kompakt yüzey morfolojisi elde edildiğini göstermiştir.

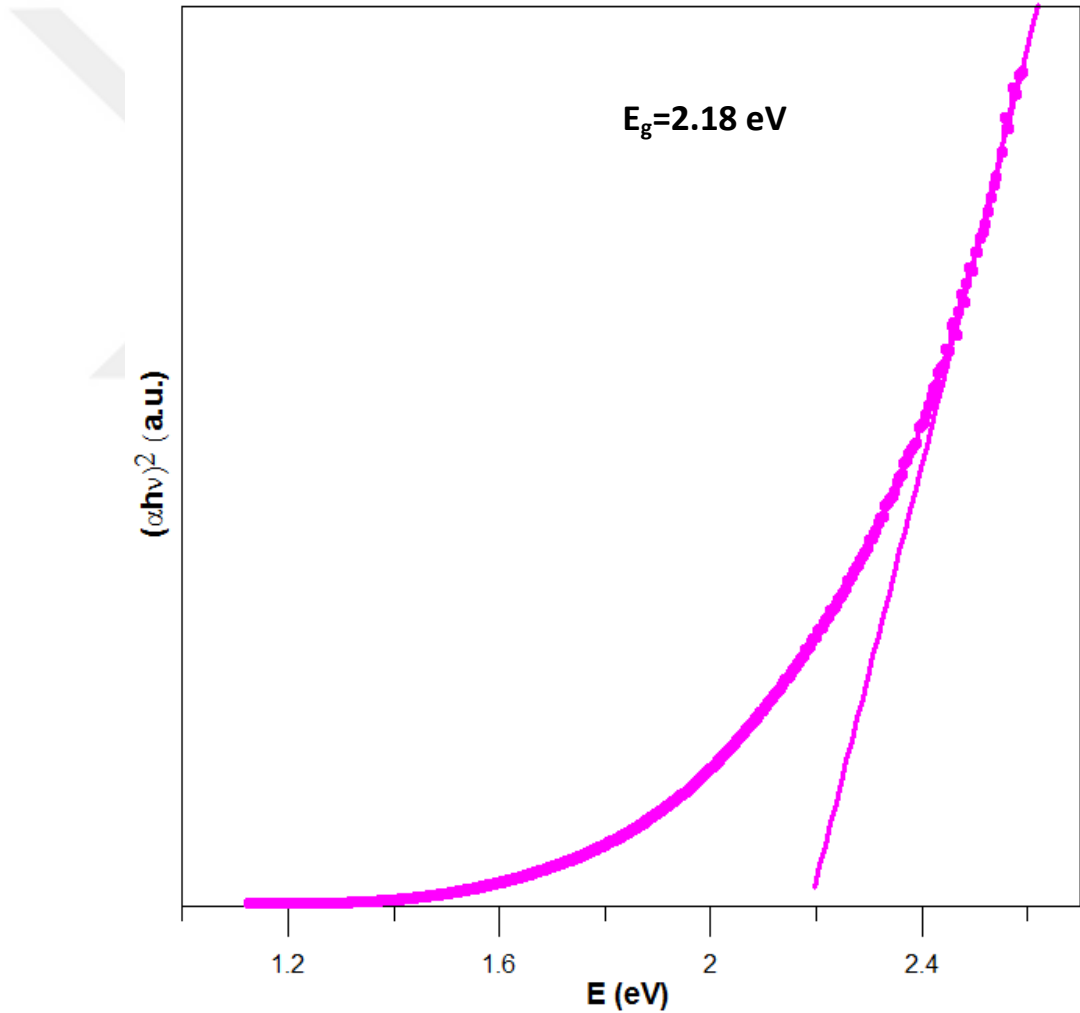
4.4. Optimize Koşullarda Üretilen PbS İnce Filmlerin Optik Analiz Sonuçları

Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS kalkojenit ince film numunesinin optik özelliklerinin karakterizasyonu UV-vis spektrofotometre cihazı kullanılarak numunenin optik soğurma ve geçirgenlik değerlerinin ölçülmesiyle yapılmıştır. PbS kalkojenit numunesinin enerji bant aralığı değerleri eşitlik 4.2' de verilen bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \quad (4.2)$$

Eşitlikte α absorpsiyon katsayısını ifade ederken, C sabit değeri sembolize etmektedir. Formülde yasak enerji band aralığı E_g sembolü ile gösterilmiştir. Formülde gösterilen n değeri ise optik geçiş türüne bağlı olan bir indekstir ve doğrudan bant geçişli PbS ince filmler için $\frac{1}{2}$ değerine eşittir.

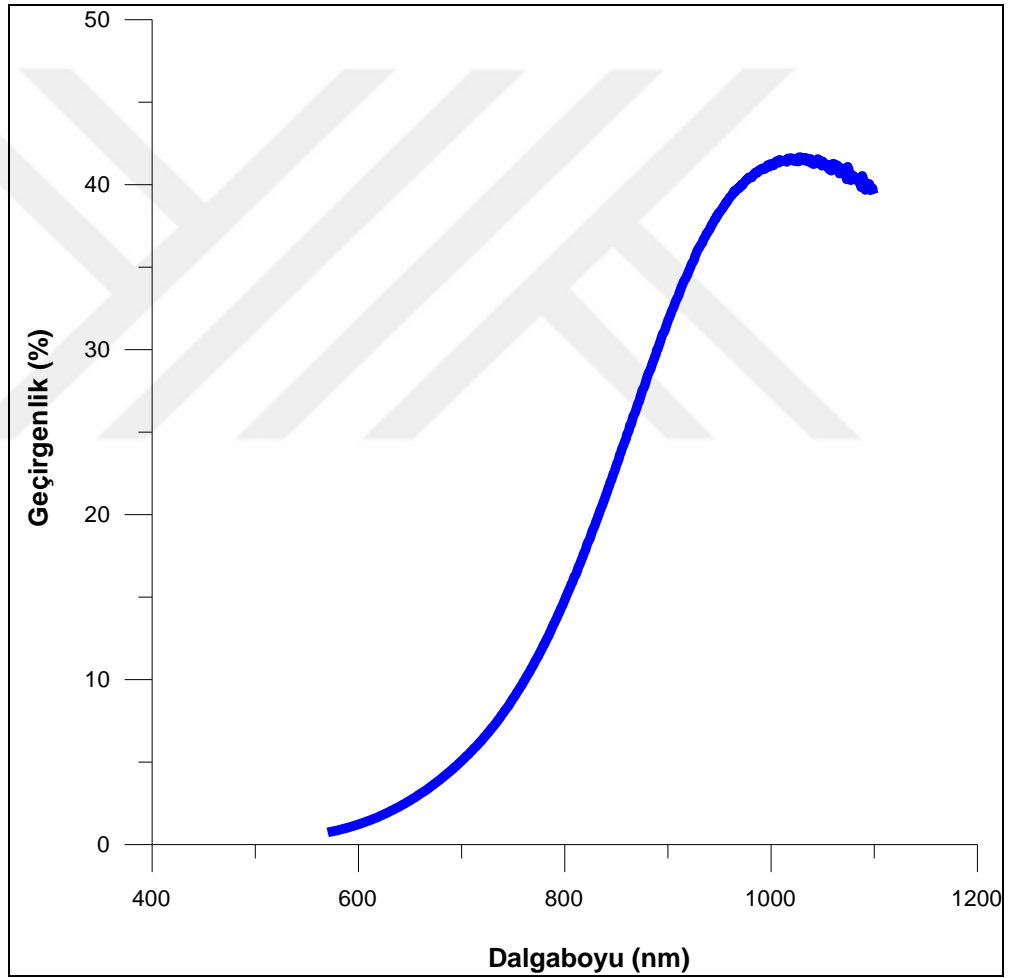
Optimum sentez koşullarında üretilen PbS ince filmin UV-vis ölçümünden elde edilen absorbans verileriyle çizilen optik bant spektrumu grafiği Şekil 4.7' de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmin optik bant spektrumu

Kimyasal biriktirme metoduyla optimum koşullarda üretilen PbS yarıiletken ince film numunesinin optik bant spektrumu grafiğinden numune için hesaplanan E_g değerinin 2,18 eV olduğu görölmektedir. Daha önce süreç optimizasyonu için geliştirilen model denkleminde hesaplanan tahmini band aralığı değerinin 2.15 eV olarak belirlenmiş olması elde edilen sonuçların istatistiksel olarak da doğruluğunu göstermiştir.

Optimum deneysel koşullarda üretilen PbS kalkojenit ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu ise Şekil 4.8' de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS yarıiletken ince film numunesinin optik geçirgenlik spektrumu

Optik geçirgenlik spektrumu alınmadan önce numunenin altlık malzeme soğurmasından bağımsız hale gelmesi için zemin düzeltmesi yapılmıştır. Daha sonra numunenin optik geçirgenlik spektrum taraması 400 nm ile 1200 nm dalgaboyu aralığında kaydedilmiştir. Optik geçirgenlik spektrumu incelendiğinde numunenin optik geçirgenlik değerinin yaklaşık % 44 olarak hesaplandığı ve ince film numunesinin oldukça yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bilindiği gibi ince filmlerin saydamlığı optik uygulamalar açısından oldukça önemli bir faktördür. Optimum retim koşullarında sentezlediğimiz PbS yarıiletken ince film numunesi sahip olduğu optik geçirgenlik değeri ile oldukça saydam yapıda olduğu grlmştr.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kimyasal metotla PbS yarıiletken ince filmler cam altlıklar üzerine biriktirilmiş ve ince filmlerin üretimi ve kalitesi üzerinde etkili faktörler kemometrik yaklaşımla optimize edilmiştir. Kimyasal biriktirme metoduyla PbS yarıiletken ince film üretiminin optimizasyonunda merkezi kompozit dizayn ve yanıt yüzey analiz yöntemi kullanılmıştır. Faktörlerin PbS ince film band aralığına etkileri kemometrik yaklaşımla değerlendirilmiştir. Optimize edilmiş deneysel koşullarda üretilen PbS yarıiletken ince filmlerin morfolojik, yapısal ve optik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve ultraviyole spektroskopisi (UV) ile incelenmiştir.

Kimyasal biriktirme metoduyla PbS ince film üretiminde akış hızı, sirkülasyon süresi ve sıcaklık faktörleri optimize edilmiştir. PbS kalkojenit ince film numuneleri için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: akış hızı: 146,9 mL/dk, sirkülasyon süresi: 6,3 saat ve sıcaklık: 30,3 °C olarak hesaplanmıştır. Optimize edilen deneysel koşullar altında üretilen PbS yarıiletken ince film numunesinin enerji band aralığı 2.18 eV olarak hesaplanmıştır. Model denkleminde hesaplanan tahmini band aralığı değeri ise 2.15 eV olarak belirlenmiştir.

Proses optimizasyonu sürecinde kullanılan kuadratik polinom model denkleminin geçerliliği ANOVA analizi ile belirlenmiştir. ANOVA analiz tablosu incelendiğinde oluşturulan modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür. Ayrıca ANOVA analiz sonuçlarından PbS kalkojenit ince film üretiminde A (akış hızı), C (sıcaklık), AB, AC, BC ve A^2 parametrelerinin önemli, B (sirkülasyon süresi), B^2 ve C^2 parametrelerinin ise daha az önemli parametreler olduğu tespit edilmiştir.

Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS ince filmlerin band aralığı değerleri ile üretim parametreleri arasındaki ilişki yanıt yüzey yöntemi ile incelenmiştir. İnce film band aralığı değerleri akış hızının artışı ile ilk olarak bir miktar azalmış daha sonra ise ince film band aralığı değerinin artış eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Bu değişim ince film yüzeyinin kalınlığını ve tanecik boyutunu etkileyebilmekte bunun sonucu olarak E_g değerinde değişime neden olabilmektedir. Ayrıca reaksiyon süresindeki artış ile ince filmlerin E_g değerinde artış olduğu, yüksek akış hızlarında ise ince filmlerin band aralığı değerinde bir azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu durum numunelerin

band aralığı değeri değişiminde çözeltili akış hızının daha baskın olduğu sonucunu çıkarmıştır. Bunun yanında çözeltili sıcaklığındaki artış ince film band aralığı değerin azalmasıyla sonuçlanmıştır. Çözeltili sıcaklığının ince film E_g değeri üzerindeki baskın etkisinin özellikle yüksek sıcaklıklarda daha belirgin hale geldiği gözlenmiştir. İnce film oluşumu sırasında çözeltili sıcaklığının üretilen filmlerin kristallik ve tane boyutu değerlerini etkileyebildiği ve bunun sonucu olarak da E_g değerlerinde kayma oluşabileceği bilinmektedir.

Sentezlenen PbS kalkojenit filmlerin yapısal özelliklerinin karakterizasyonu için X-ışını difraktometresi yardımıyla çekilen X-ışını kırınım desenleri kullanılmıştır. Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS kalkojenit numunesinin X-ışını kırınım desenleri 26.15° , 30.02° , 43.07° , 50.95° , 53.67° , 62.45° , 68.88° , 70.89° , 78.82° ve 84.80° açılara karşılık gelen (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) ve (511) pik düzlemleri göstermiştir. PbS filmde elde edilen XRD desenlerinin Uluslararası Toz Numune Difraksiyon Komitesi'nin yayınladığı standart PbS yapı pikleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

İnce film numunelerinin pik şiddetlerine bağlı olan tane boyutları Debye-Scherrer formülüyle hesaplanmış ve $9,23$ nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca optimize koşullarda sentezlenmiş PbS ince film numunesinin hesaplanan d-değerleri ve örgü sabitlerinin PbS için verilen standart değerler ile örtüştüğü görülmüştür.

PbS ince filmlerin yüzey morfolojisinin araştırılması için taramalı elektron mikroskobu kullanılmış ve elde edilen yüzey görüntüleri incelenmiştir. Optimum deneysel koşullarda üretilen PbS kalkojenit ince filmin SEM görüntüsü incelendiğinde filmin cam substrat yüzeyinin her yerine kaplandığı ve homojen özellik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca PbS ince film yüzeyinde çatlaklar oluşmamış ve kompakt yüzey morfolojisi elde edilmiştir.

Kimyasal biriktirme metoduyla üretilen PbS kalkojenit filmlerin optik özelliklerinin karakterizasyonunda UV-vis spektrofotometre cihazı ile ölçülen optik soğurma ve geçirgenlik değerleri kullanılmıştır.

Optimum sentez koşullarında üretilen PbS ince filmin UV-vis ölçümünden elde edilen optik geçirgenlik spektrumu grafiğinden hesaplanan optik geçirgenlik değerinin ise % 44 düzeyinde olduğu belirlenmiştir.

Kimyasal biriktirme metoduyla PbS ince film üretiminde etkili olduğu tespit edilen parametrelerin optimize edimesinde kemometrik yöntemlerin kullanılması bu çalışmanın özgünlüğünü vurgulayan yönlerden bir tanesi olmuştur. PbS kalkojenit yapılar ince film sektöründe gelecek vaad eden materyallerden birisidir. Çalışma sonunda ulaşılan sonuçların gelecekteki benzer çalışmalara örnek olma ihtimali oldukça yüksektir. Bunun yanında yapılan araştırma sonuçlarının gün geçtikçe daha fazla ilgi çeken güneş pili alanındaki çalışmalara katkı sağlayacağı ve yarıiletken endüstrisindeki yeni malzemelerin araştırılmasında avantaj kazandıracığı tahmin edilmektedir.



KAYNAKLAR

- Brereton, G. R., 1990. **Chemometrics Applications of Mathematics and Statistics to Laboratory Systems**. Ellis Horwood Limited, England. 307p.
- Brereton, R.G. 2003. **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant**, John Wiley & Sons, Ltd.
- Cornell, J.A. 1990. “**How to apply response surface methodology**”, 2nd Ed., American Society for Quality Control, US.
- Kariper A., Guneri E., Gode F., Gumus C., Ozpazan T. 2011. The structural, electrical and optical properties of CdS thin films as a function of pH, **Materials Chemistry and Physics**, 129, 183-188.
- Lokhande C.D., Gondkar P.M., Mane R.S., Shinde V.R., Han S.H. 2009. CBD grown ZnO-based gas sensors and dye-sensitized solar cells, **Journal of Alloys and Compounds**, 475, 304-311.
- Murali, K.R., Srinivasan K., Trivedi D.C. 2004. Structural and photoelectrochemical properties of CdSe thin films deposited by the vacuum evaporation technique, **Materials Science and Engineering B**, 111, 1-4.
- Pawar S.M., Pawar B.S., Kim J.H., Joo O.S., Lokhande, C.D. 2011. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, **Current Applied Physics**, 11, 117-161.
- Prabitha B.N., Justinivictor V.B., Georgi P.D., Joy K., Ramakrishnan V., Thomas P.V. 2011. Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering, **Applied Surface Science**, 257, 10869-10875.
- Puspitasari I., Gujar T.P., Jung K.D., Joo O.S. 2007. Simple chemical preparation of CuS nanowhiskers, **Materials Science and Engineering B**, 140, 199-200.
- Sajeesh T.H., Warriar A.R., Kartha C.S., Vijayakumar K.P. 2010. Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS, **Thin Solid Films**, 518, 4370-4374.
- Sun, L., Wanb, S., Yu, Z., Wang, L. 2014. Optimization and modeling of preparation conditions of TiO₂ nanoparticles coated on hollow glass microspheres using response surface methodology, **Sep. Purif. Technol.** 125, 156-162.
- Yücel, E., Güler, N., Yücel, Y. 2014. Optimization of deposition conditions of CdS thin films using response surface methodology, **Journal of Alloys and Compounds**, 589, 207-212.
- Yücel, E., Yücel Y., Beleli B. 2015a. Process optimization of deposition conditions of PbS thin films grown by a successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method using response surface methodology, **Journal of Crystal Growth**, 422, 1-7.
- Yücel, E., Yücel Y., Beleli B. 2015b. Optimization of synthesis conditions of PbS thin films grown by chemical bath deposition using response surface methodology, **Journal of Alloys and Compounds**, 642, 63-69.
- Yücel, E., Yücel Y., Belenli I. 2012a. Optimization of fabrication conditions of MgB₂/Fe superconducting tapes using response surface methodology, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 23, 1284-1292.
- Yücel, E., Yücel Y., Durak M. 2016. Process optimization for window material CdS thin films grown by a successive ionic layer adsorption and reaction method using

- response surface methodology, **Journal of Alloys and Compounds**, 664, 530-537.
- Yücel, E., Yücel Y., Durak M. 2017. Optimization of growth parameters for absorber material SnS thin films grown by SILAR method using response surface methodology, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 28, 2206-2214.
- Yücel, Y., 2012b. Optimization of biocatalytic biodiesel production from pomace oil using response surface methodology, **Fuel Processing Technology**, 99, 97-102.
- Yücel, Y., 2012c. Optimization of immobilization conditions of *Thermomyces lanuginosus* lipase on olive pomace powder using response surface methodology, **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, 1, 39-44.
- Znaidi L. 2010. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, **Materials Science and Engineering B**, 174, 18-30.



ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1989 yılında Diyarbakır 'da doğdu. İlkokul ortaokul ve lise eğitimini Adana'da tamamladı. 2009 yılında başladığı Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2013 yılında tamamladı. 2014 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Yazar halen Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümün'de lisansüstü eğitime devam etmektedir.

