



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

**PbS İNCE FİLMLEİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN FARKLI
ORANLARDA Mg KATKILAMA YOLUYLA GELİŞTİRİLMESİ**

Buse BELELİ

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
ARALIK-2016**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PbS İNCE FİLMLEİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN FARKLI
ORANLARDA Mg KATKILAMA YOLUYLA GELİŞTİRİLMESİ**

Buse BELELİ

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
ARALIK-2016**

T.C.
MUSTAFAKEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


PbS İNCE FİLMLEİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN FARKLI ORANLARDA
Mg KATKILAMA YOLUYLA GELİŞTİRİLMESİ

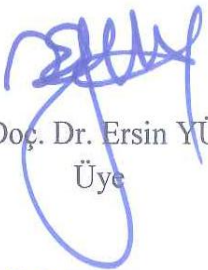
BUSE BELELİ

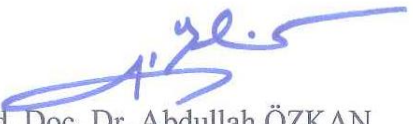
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. Yasin YÜCEL danışmanlığında hazırlanan bu tez 07/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OY BİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Yasin YÜCEL
Başkan


Yrd. Doç. Dr. Ersin YÜCEL
Üye


Yrd. Doç. Dr. Abdullah ÖZKAN
Üye

Kod No: 933

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA

Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 14021

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.

07/12/2016

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.

Buse BELELİ

ÖZET

PbS İNCE FİLMLEİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN FARKLI ORANLARDA Mg KATKILAMA YOLUYLA GELİŞTİRİLMESİ

Malzemelerin ince film formunda biriktirilmesi optik filtreler, yüzey akustik dalga cihazları, elektronik bileşenler, geniş alan foto diyot dizilerin imalatı, güneş seçici kaplamalar, güneş hücreleri, foto kondüktörler ve sensörler gibi çeşitli uygulama alanları nedeniyle geçmiş yıllarda önemli araştırma konusu olmuştur. İnce filmler solvothermal, sprey 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 teknikler arasında, nispeten basit, hızlı, ekonomik, geniş yüzeylere kolayca kaplanabilen ve endüstriyel ölçeklerde uygulanabilir olan SILAR metodu oldukça öne çıkmaktadır. Bu yöntem gelişmiş araçlara ihtiyaç duymaz. Kaliteli yarıiletken malzemelerin elde edilmesinde katkılama önemli yer tutar. Katkılama tane boyutunun düzenlenmesi ve yüzey morfolojisi ile kristal yapının kontrolünde etkili bir tekniktir. Bu nedenle ince film üretim aşamasında yapılan katkılama elde edilen ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesine yardımcı olur.

Bu çalışmada, katkısız ve farklı oranlarda Mg katkılı (% 5, 7, 9, 12 ve 15) PbS ince filmler CBD yöntemi kullanılarak üretilmiştir. İnce filmlerin yapı özelliklerinin iyileştirilmesi için üretim aşamasında inorganik katkılama yapılmıştır. Katkısız ve farklı oranlarda Mg katkılı PbS ince filmlerin morfolojik, yapısal ve optik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve ultraviyole spektroskopisi (UV) ile araştırılmıştır.

2016, 40 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Kurşun Sülfür, İnce filimler, Katkılama, CBD, Yarıiletken malzemeler

ABSTRACT

IMPROVING OF STRUCTURAL PROPERTIES OF PbS THIN FILMS BY Mg DOPING IN DIFFERENT RATIOS

The deposition of materials in the thin film form has been the subject of intense research over the past decades due to applications in various fields such as optical filters, surface acoustic wave devices, electronic components, fabrication of large area photodiode arrays, solar selective coatings, solar cells, photoconductors and sensors. 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 techniques, SILAR method which is relatively simple, quick, economical, easy coating of large surfaces and can easily be applied to an industrial scale has quite interest. This method does not require sophisticated instruments. Doping is important in obtaining high quality semiconductor materials. Doping is an effective technique for regulation of particle size and to control the surface morphology and crystal structure. Therefore, doping in thin film production step helps to improve the physical and chemical properties of the produced films.

In this study, undoped and at different ratio Mg doped (5, 7, 9, 12 and 15 at.%) PbS thin films were produced by CBD method. Inorganic doping was made during the production process for improving the structural properties of thin films. The morphological, structural and optical properties of the undoped and at different ratio Mg doped PbS thin films have been investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and UV-visible spectrophotometer respectively.

2016, 40 Pages

Keywords: Lead sulfide, Thin films, Doping, CBD, 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 teőkükürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, birçok konuda imkan 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 Őükran duygularıyla sonsuz teőkükürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	II
ÇİZELGELER DİZİNİ	III
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IV
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	8
3.1. Materyal	8
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Reaktifler	8
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	8
3.2. Yöntem.....	10
3.2.1. Altlık Malzemelerin Temizlenmesi	10
3.2.2. CBD Metoduyla PbS İnce Film Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu.....	10
3.2.3. Katkısız ve Mg Katkılı PbS İnce Filmlerin CBD Metoduyla Üretimi.....	12
3.2.4. Üretilen İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Karakterizasyonu.....	12
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	13
4.1. CBD Metoduyla Üretilen PbS İnce Filmlerin Kemometrik Analiz Sonuçları.....	13
4.1.1. Merkezi Kompozit Dizayn	13
4.1.2. ANOVA Analizi.....	15
4.1.3. Yanıt Yüzey Analizi.....	16
4.2. Katkısız ve Mg Katkılı PbS İnce Filmlerin Yapısal Analiz Sonuçları	18
4.3. Katkısız ve Mg Katkılı PbS İnce Filmlerin Morfolojik Analiz Sonuçları	22
4.4. Katkısız ve Mg Katkılı PbS İnce Filmlerin Optik Analiz Sonuçları.....	28
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	33
KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	40

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1. CBD metoduyla üretilen PbS ince filmlerde tri-sodyum sitrat ile depolama süresi parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.....	16
Şekil 4.2. CBD metoduyla üretilen PbS ince filmlerde tri-sodyum sitrat ile depolama sıcaklığı parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.....	17
Şekil 4.3. CBD metoduyla üretilen PbS ince filmlerde depolama süresi ile depolama sıcaklığı parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği.....	17
Şekil 4.4. Katkısız ve farklı oranlarda Mg katkılı PbS filmlerin X-ışını kırınım desenleri	19
Şekil 4.5. Katkısız PbS ince filmin SEM görüntüsü	23
Şekil 4.6. % 5 Mg katkılı PbS ince filmin SEM görüntüsü	24
Şekil 4.7. % 7 Mg katkılı PbS ince filmin SEM görüntüsü	24
Şekil 4.8. % 9 Mg katkılı PbS ince filmin SEM görüntüsü	25
Şekil 4.9. % 12 Mg katkılı PbS ince filmin SEM görüntüsü	25
Şekil 4.10. % 15 Mg katkılı PbS ince filmin SEM görüntüsü	26
Şekil 4.11. % 5 Mg katkılı PbS ince filmin EDX görüntüsü	27
Şekil 4.12. % 7 Mg katkılı PbS ince filmin EDX görüntüsü	27
Şekil 4.13. % 9 Mg katkılı PbS ince filmin EDX görüntüsü	27
Şekil 4.14. % 12 Mg katkılı PbS ince filmin EDX görüntüsü	28
Şekil 4.15. % 15 Mg katkılı PbS ince filmin EDX görüntüsü	28
Şekil 4.16. Katkısız PbS ince filmin optik bant spektrumu	29
Şekil 4.17. % 5 Mg katkılı PbS ince filmin optik bant spektrumu.....	29
Şekil 4.18. % 7 Mg katkılı PbS ince filmin optik bant spektrumu.....	30
Şekil 4.19. % 9 Mg katkılı PbS ince filmin optik bant spektrumu.....	30
Şekil 4.20. % 12 Mg katkılı PbS ince filmin optik bant spektrumu.....	31
Şekil 4.21. % 15 Mg katkılı PbS ince filmin optik bant spektrumu.....	31
Şekil 4.22. Katkısız, %5, %7, %9, %12 ve %15 Mg katkılı PbS yarıiletken ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları	32

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. CBD metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimizasyonunda kullanılan faktörler ve seviyeleri	11
Çizelge 3.2. CBD metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimizasyonunda kullanılan kodlu ve deneysel veriler	11
Çizelge 4.1. CBD metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimizasyonunda kullanılan 5 seviyeli 3 faktörlü merkezi kompozit dizayn analiz sonuçları	14
Çizelge 4.2. CBD metoduyla üretilen PbS ince filmin optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA).....	15
Çizelge 4.3. Katkısız ve Mg katkılı PbS ince filmlerin FWHM, kristal büyüklüğü, mikrogerilme, deformasyon miktarı ve enerji bant aralığı değerleri	21
Çizelge 4.4. Katkısız ve Mg katkılı PbS ince filmlerin kristal büyüklüğü, standart ve hesaplanan d-değerleri ve örgü sabitleri	22

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

SILAR	: Ardışık İyon Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
SEM	: Elektron Mikroskobu
MgCl ₂	: Kalsiyum Klorür
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

Teknolojideki gelişmeler yeni yarıiletken malzemelerin üretimi ve yarıiletkenlerin özelliklerinin anlaşılmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu durum çok çeşitli alanlarda kullanılan yarıiletken malzemelerin önemini arttırmakta ve her geçen gün daha fazla araştırmacının bu konu üzerine eğilmesine neden olmaktadır. Son yıllarda yarıiletken nanoyapılar elektronik, optoelektronik ve fotovoltaik alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde yarıiletken teknolojisi, detektörler, lazerler, gaz analiz sensörleri, termal kameralar, gece görüş sistemleri, cep telefonları, bilgisayarlar, aydınlatma sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca yarıiletken teknolojisinde, fotovoltaik olarak adlandırılan güneş pilleri günümüzde oldukça çok araştırılmakta ve her geçen gün daha önemli hale gelmektedir. İnce filmler malzemeye sağladıkları özelliklerden dolayı mekanik, optik, elektronik, kimyasal ve manyetik alanlar gibi birçok endüstride ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Son yıllarda özellikle güneş enerjisi sistemlerinde yarı iletken ince filmlerin yoğun olarak kullanıldığı görülmektedir. Teknolojideki gelişmeler ve bilimin ilerlemesi, yeni malzemelerin gelişmesi için itici gücü oluşturmaktadır. Malzemelerde yenilikler ve icatlar, bilim adamlarının yüksek kalitede malzemelerin gelişimine odaklanmasına neden olmaktadır. Kaliteli yarıiletken malzemelerin elde edilmesinde katkılama önemli yer tutar (Preetha ve Remadevi 2012; Preetha ve Remadevi, 2014; Saravanan ve ark., 2015; Kumar ve ark., 2014; Das ve ark., 2012). Katkılama genellikle tane boyutunun düzenlenmesi ve yüzey morfolojisi ile kristal yapının kontrolünde etkilidir (Yücel ve Kahraman, 2015). Bu nedenle ince film üretim aşamasında yapılan katkılama elde edilen ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesine yardımcı olur.

Yeni yarıiletken malzemelerin üretimi ve yarıiletkenlerin özelliklerinin iyileştirilmesi teknolojideki gelişmelere hız vermektedir. Yarıiletken ince filmler farklı metotlarla üretilmektedir. Kimyasal depolama (Pawar ve ark., 2011; Guneri ve ark., 2012; Yongjuan ve ark., 2011; Nien ve ark., 2009; Puspitasari ve ark., 2007; Kariper ve ark., 2011) ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) (Preetha ve ark., 2012), kimyasal püskürtme (Sajeesh ve ark., 2010), vakumda buharlaşma (Murali ve ark., 2004), RF sputtering (Prabitha ve ark., 2011) ve sol-gel (Znaidi, 2010) filmlerin üretiminde kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Bu metotların çoğu geniş yüzey

kaplamaları, düşük sıcaklık süreci ve düşük üretim maliyeti için uygun değildir. Ayrıca geniş alanları kaplamak için kullanılacak malzemeler oldukça pahalıdır. Bu teknikler arasında, nispeten hızlı, ekonomik, geniş yüzeylere kolayca kaplanabilen ve endüstriyel ölçeklerde uygulanabilir olan kimyasal depolama metodu olan CBD oldukça öne çıkmaktadır. CBD metodu basit ve kolayca taşınabilir olması, karmaşık aletlere ihtiyaç duymaması, düşük altlık sıcaklıklarında çalışabilir olması, madde sarfiyatının düşük olması, büyük yüzey alanlarının ve karmaşık şekle sahip maddelerin kaplanabilmesi gibi avantajlara sahiptir.

Ülkemizde ve uluslararası alanda istatistiksel analitik tekniklerin farklı disiplinlerde kullanımı hızla artmaktadır. Gelişen teknolojiyle birlikte analitik verilerin değerlendirilmesi ve yorumlanması deneysel çalışmaları yapmak kadar önemli hale gelmiştir. Elde edilen veriler çok değişkene bağlı olarak elde ediliyorsa uygun veri değerlendirme metodlarının kullanılması zorunlu olmaktadır. Bu metodlar arasında 1970'li yıllardan sonra birçok alanda kullanılmakta olan kemometrik yöntemlere oldukça sık rastlanmaktadır. Kemometri; bilgisayar, istatistik ve matematiksel yöntemlerin kimyasal verilere uygulanmasıdır. Kemometrik uygulamalarda veriler genellikle matris formundadır. Satır ve sütunlardan oluşan matris yapıları kimyasal verileri karakterize etmektedir. Matrixler vektörlerden oluşmaktadır. Vektörler küçük, koyu ve italik simgelerle gösterilmektedirler. Çok değişkenli veri analizinde ham veri X simgesiyle gösterilir. Verinin boyutları ise $I \times J$ şeklinde ifade edilir. Veri içeren vektörler ise y simgesiyle gösterilir. Eğer birden fazla data vektörü varsa simge Y şeklini alır ve konsantrasyon matrisi olarak isimlendirilir (Brereton, 2003).

Deneysel parametrelerin klasik yöntemlerle optimizasyonunda değişkenlerden biri sabit tutulurken diğer değişkenler farklı oranlarda alınarak bu değişkenlerin etkileri incelenir. Bu işlem her bir değişken için tekrarlanır. Fakat klasik yöntemlerde parametreler arasında da etkileşim olabileceği ve eğer etkileşim oluyorsa bu iki parametre arasındaki etkileşimin diğerlerini etkileyebileceği hesaplanamamaktadır. Bu nedenle klasik metodlar çoğu zaman yeterli olamamaktadır. Kemometrik tekniklerde ise hangi parametrelerin ne oranda etkili olduğu, bu parametrelerin ikili etkileşim miktarları ne ölçüdedir gibi sorulara yanıt aranmaktadır. Kemometrik optimizasyon tekniklerinde optimum koşulların sağlanabilmesi için deneysel dizaynlar oluşturulur. Bu dizaynlar

deneysel çalışmanın planlı bir şekilde, zaman kaybı olmadan ve yeterli sayıda yapılmasını sağlamaktadır (Brereton, 1990). Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yönteminin optimize edilmesinde merkezi kompozit dizayn (CCD) ve yüzey analiz yöntemi gibi kemometrik optimizasyon metotları uygulanmıştır (Yücel ve ark., 2014; Yücel ve ark., 2015a; Yücel ve ark., 2015b).

Bu çalışmada kimyasal banyo metodu (CBD) ile Mg katkılı ve katkısız PbS ince filmler üretilmiş ve CBD metodu ile PbS ince film üretiminde etkili faktörler merkezi kompozit dizayn (CCD) ve yüzey analiz yöntemi (RSM) ile optimize edilmiştir. CBD metodu için; tri-sodyum sitrat miktarı, depolama süresi ve depolama sıcaklığı parametrelerinin PbS ince film enerji band aralığına etkilerini değerlendirmek için 5-seviyeli-3-faktörlü merkezi kompozit dizayn kullanılmıştır. CBD yöntemi ile PbS ince film üretiminde hangi parametrelerin daha etkili olduğu ANOVA analiz metodu ile belirlenmiştir. Optimum üretim koşullarında elde edilen PbS ince filmlerin yapı özelliklerinin iyileştirilmesi için üretim aşamasında inorganik katkılama yapılmıştır. Katkısız, % 5, % 7, % 9, % 12 ve % 15 oranlarında Mg katkılı PbS ince filmlerin morfolojik, yapısal ve optik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve ultraviyole spektroskopisi (UV) ile araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

CBD tekniği ile cam yüzeylerde ince film kaplama çalışmaları her geçen gün artmaktadır. Bu yöntem ekonomik olduğu kadar hızlı sonuçlar elde etmede de başarı gösterdiğinden günümüzde çok kullanılan kaplama metodu haline gelmiştir. Konu ile ilgili ulusal ve uluslararası yapılan bilimsel çalışmalarda;

Pential ve ark., (2003), tarafından gerçekleştirilen çalışmada kimyasal banyo depolama yöntemi kullanılarak PbS ince film üretilmiş ve üretim aşamasında Bi katkılması yapılmıştır. Katkılama ile PbS ince film tane boyutunda artış rapor edilmiştir. Ayrıca çalışmada üretilen numunelerin iyi fotoiletkenlik özelliklerine sahip olduğu fakat Bi katkı oranının artmasıyla bu özelliğin doğrusal olarak artmadığı belirtilmiştir.

Mathur ve ark., (2004), çalışmasında PbS ince filme Co katkılması yapılmış ve elde edilen Co katkılı PbS ince filmler ile katkısız PbS ince film karşılaştırılmıştır. Co elementi mol oranı olarak sırasıyla 0.15; 0.25 ve 0.35 oranlarında katılmış ve band aralığı değerlerinin sırasıyla 2.48; 3.10 ve 3.71 eV olarak ölçüldüğü bildirilmiştir. Aynı numuneler için tane boyutu büyüklükleri ise sırasıyla 22 nm, 18 nm ve 15 nm olarak rapor edilmiştir.

Thangavel ve ark., (2010), PbS ince filmlere Cd katkılması yaparak 75, 80 ve 85 °C sıcaklıklarda kimyasal banyo depolama metoduyla ürettikleri ince filmlerin yapısal özelliklerini incelemiştir. Cd katkılı PbS ince filmin kristal büyüklüğü sıcaklığın artmasıyla 12 nm'den 9 nm'ye düşerken, band aralığı 2,33 eV değerinden 2,61 eV değerine artmıştır. Çalışma sonunda Cd katkılı PbS ince filmlerin güneş hücresi uygulamaları için umut verici bir aday olabileceği vurgulanmıştır.

Das ve Kumar (2012), yaptıkları çalışmada kimyasal banyo depolama yöntemi ile sentezledikleri PbS ince filmlere Sn katkılması yapmıştır. Deneysel aşamada PbS ince filmlere 0,05; 0,10; 0,15 ve 0,20 mol oranlarında Sn katkılması yapılmıştır. Yapılan analizler sonunda PbS ince film tane boyutunun 40,4 nm değerinden 49,6 nm değerine doğru yükseliş trendi gösterdiği bildirilmiştir. Ayrıca 0,05; 0,10; 0,15 ve 0,20 mol oranlarında yapılan Sn katkılması ile Eg değerleri sırasıyla 1,73 eV; 1,70 eV; 1,67 eV ve 1,62 eV olarak rapor edilmiştir.

Thangavel ve ark., (2012), kimyasal banyo depolama metoduyla Cd katkılı PbS ince filmler üreterek tavlama etkisinin ince filmlerin yapısal özelliklerine etkilerini incelemiştir. Çalışma sonunda Cd katkısının PbS ince filmin kristal boyutunu 22 nm'den 12 nm'ye düşürdüğü, tavlama sonunda tane boyutunun daha da azaldığı, band aralığı değerinin ise 1,42 eV değerinden 2,33 eV değerine arttığı, tavlama ile E_g değerlerinde artış gözlemlendiği sonuçları ortaya konulmuştur.

Preetha ve Remadevi (2012), Al^{3+} derişiminin fonksiyonu olarak PbS ince filmlerin yapısal, morfolojik, optoelektronik ve taşıma özelliklerine katkılama etkilerini incelemiştir. Kimyasal banyo depolama yöntemiyle üretilen PbS ince filmlere 10 mg, 15 mg ve 20 mg Al katkısı yapılan çalışmada katkı oranının artmasıyla E_g değerinin 2,04 eV değerinden 1,67 eV değerine düştüğü belirtilmiştir. Ayrıca PbS ince film numunelerinin elektriksel iletkenlikleri katkılanan Al miktarı arttıkça artmıştır. Tane boyutu 19-32 nm arasında değişmiştir. PbS ince film yapısındaki Al katkı oranı arttıkça son numune hariç tane boyutunda artış eğilimi olduğu bildirilmiştir.

Palomino-Merino ve ark., (2013), kimyasal banyo depolama metoduyla ürettikleri PbS ince filmlere 0.031 M $Hg(NO_3)_2$ çözeltisinden hacimce 5, 10, 15, 20 ve 25 mL oranlarında katkılama yaparak E_g ve tane boyutu değerlerinin değişimini incelemiştir. Çalışma sonunda Hg katkılı PbS ince film için E_g değeri 1.4 eV ile 2.4 eV arasında değerler aldığı ve katkı oranı arttıkça E_g değerinde artış olduğu not edilmiştir. Ayrıca Hg katkılı PbS ince filmlerde tane boyutunda azalma gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Preetha ve Remadevi (2014), SILAR metoduyla hazırladıkları PbS ince filmlere 0, %0,5, %1, %1,5 ve %2 oranlarında Al katkılanmıştır. Yapılan çalışmada PbS ince film enerji aralığı değerinin Al katkısı arttıkça 1,39 eV değerinden 1,53 değerine yükseldiği gözlemlenmiştir. Bunun yanında ince film elektriksel iletkenliğinin katkılama oranının artmasıyla azaldığı not edilmiştir. PbS ince film yüzey morfolojisinin düşük katkı oranlarında tekdüze yapıda olduğu, katkı oranının artmasıyla küçük tanelerin birleşmesi nedeniyle yığın kümelerinin oluştuğu rapor edilmiştir.

Kumar ve ark., (2014), Kumar ve arkadaşlarının çalışmasında kimyasal banyo depolama yöntemi kullanılarak PbS ince film üretilmiş ve üretim aşamasında $2,06 \times 10^{-4}$ M antimon çözeltisinden hacimce 2 ml, 3,5 ml, 8 ml ve 10 ml Sb katkılanması yapılmıştır. Katkılama sonunda PbS ince film tane boyutunun 40,7 nm değerinden 42,7

nm değerine yükseldiği bildirilmiştir. Ayrıca Sb katkısı yapılan çalışmada katkı oranının artmasıyla Eg değerinin 1,69 eV değerinden 1,59 eV değerine düştüğü belirtilmiştir.

Touati ve ark., (2015), kimyasal banyo depolama metoduyla %1-5 Zn katkılı PbS ince filmler üretmişlerdir. Çalışma sonunda katkısız PbS ince filmlerin tane boyutu 39 nm iken %1, %2, %3, %4 ve %5 katkılı ince filmlerin tane boyutları sırasıyla 30 nm, 27 nm, 20nm, 15 nm ve 13,45 nm olarak rapor edilmiştir. Çalışmada ayrıca Zn katkılama oranının artmasıyla optik band aralığı değerinin 0,72 eV değerinden 1,46 eV değerine yükseldiği tespit edilmiştir.

Saravanan ve ark., (2015), Saravanan ve arkadaşları PbS ince filmlere Mn^{2+} ve Cd^{2+} katkılması yaparak Mn ve Cd katkılarının PbS ince filme etkilerini araştırmıştır. Yaptıkları çalışmalarda $Pb_{0.95}Mn_{0.05}S$, $Pb_{0.95}Cd_{0.05}S$ ve $Pb_{0.90}Mn_{0.05}Cd_{0.05}S$ numunelerini üretmişler ve band aralığı değerlerini sırasıyla 2.151; 2.103 ve 2.235 olarak rapor etmişlerdir. Çalışmada aynı numunelerin tane boyutları ise sırasıyla 27.61; 32.62 ve 21.33 nm olarak belirtilmiştir. Bu sonuçlara göre katkısız PbS numunesi ile karşılaştırıldığında Eg değerlerinde artma, tane boyutlarında ise azalma gözlemlendiği ifade edilmiştir.

Zheng, X. ve ark., (2015), Cam yüzey üzerinde CBD tekniği kullanarak ürettikleri PbS ince filmlerine Cu katkılarını ve bu katkının ince filmlerin optik ve yapısal özelliklerindeki değişiklikleri araştırmışlardır. Yaptıkları bu çalışma da %1,%3,%5,%7,%9 oranın da Cu katkılarlarıdır. Cu katkısının %6,3 olduğunda yüksek taşıyıcı konsantrasyonun $4,26 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ve düşük elektrik direncinin $0,15 \Omega \text{ cm}$ olduğunu belirtmişlerdir.

Güneri, E. ve ark., (2015), SILAR methodunu kullanarak elde ettiği PbS ince filmlerinin optik, yapısal özelliklerini ve tanecik boyutunu incelemiştir. Bu çalışmada farklı daldırma döngüleri kullanıldığında elde edilen filmlerin tamamının kübik kaya tuzu yapısında olduğu gözlemlenmiştir. Daldırma döngüleri 111-den 200 e doğru bir artış tercih edilmiştir. Yapılan SEM ölçümünde tanecik boyutunun 32 nm'den 104 nm'e arttığı gözlemlenmiştir. Depolama koşullarına bağlı olarak bant boşluk değerleri ise 1,33 eV-1,92 eV arasında değişmektedir.

Chidambara, K. ve ark., (2015) Ardışık iyon tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu methodu ile(SILAR) cam substrat yüzeyinde Ni katkılı PbS ince filmleri üretmişlerdir. Katkısız ve Ni katkılı PbS ince filmlerin optik bant aralığı değerlerini sırasıyla 2.45 eV

ve 2.67 eV olarak bulmuşlardır. Katkılama yapıldığında ince filmlerin optik bant boşluk değerlerinde, manyetik doygunluk ve kalıcılığında da bir artış gözlenmiştir.

Gassoumi, ve ark., (2016) , kimyasal banyo depolama metoduyla %1-4 Mg²⁺ katkılı PbS ince filmler üretmişlerdir. Mg katkı konsantrasyonu arttıkça ince film enerji aralığı değerleri artarken kırılma indekslerinde azaldığını gözlemlemişlerdir. Verilen bilgiye göre %1-4 Mg katkısı sonrası enerji değerleri 0,68-1,1eV arasında artarken kırılma indeksleri ise 3,58-3,04 ' e doğru bir düşüş göstermiştir.

Rajashree, C. ve ark., (2016) nano yapıda üçlü PbMgS ince filmlerini farklı konsantrasyonlarda Mg ile(%0,%2,%4,%6,%8) katkılama yaparak cam yüzeylerde 400 °C de püskürtme proliz tekniği ile hazırlamışlardır. Kurşun katkısının artması, kristalit boyutunun azalmasına ve optik bant boşluk değerlerin de 2 eV den 2.18 eV'e kadar bir artışa yol açtığı gözlemlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Reaktifler

Bu çalışmada kurşun kaynağı olarak 0,5 M Kurşun asetat ($PbCH_3COOH$) sülfür kaynağı olarak ise, 1 M Tiyöre (CH_4N_2S) kullanılmıştır. Farklı oranlar da Mg katkısı için ise 0,1 M $MgCl_2$ kullanılarak katkı çözeltileri hazırlanmıştır.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Çalışmamızda LEO 440 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Elektron mikroskobu cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi ilkesi ile cisimlerin yüzeyleri ile ilgili bilgi vermektedir. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu görüntülenmenin nanometre boyutlarında yapılmasını sağlamaktadır. Elektron mikroskopları elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, düşük enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Numune üzerine gönderilen yüksek enerjili elektron demetinin numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlamaktadır. Yörünge elektronları ile olan diğer girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederler. İkincil elektron olarak adlandırılan bu elektronlar yüzeyin altında 10 nm veya daha düşük derinliklerden geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik girişimler sonucunda numunede karakteristik x-ışınları ve sürekli ışınlar da meydana gelir. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır (Kahraman, 2010).

Enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi (EDX) SEM cihazı ile koordineli olarak çalışmaktadır. Sistemde X-ışınlarını kaydetmek için kullanılan bir dedektör bulunmaktadır. EDX yarıiletken malzeme veya başka bir örnek üzerindeki küçük bir

alanda elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Elektron mikroskopunda bulunan EDX sisteminde numune üzerine taramalı bir elektron demeti düşürülür. Bu elektronların bazıları numune içindeki elektronlar ile çarpışarak elektronların yörüngelerinden çıkmasını sağlar. Boşalan pozisyonlar x-ışınları yayan yüksek enerjili elektron tarafından doldurulur. Yayılan x-ışınları analiz edilerek numunenin element kompozisyonu tespit edilebilmektedir. Çalışmamızda LEO 440 model taramalı elektron mikroskopuna entegre EDX kullanılarak üretilen ince filmlerin içindeki elementlerin yüzdeleri ve dağılımları tespit edilmiştir.

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 malzemedan 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 tüm ince filmlerin yasak enerji aralığı ve band geçiş tipleri THERMO SCIENTIFIC Evolution 160 marka UV-vis spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir.

Çalışmamızda üretilen ince film malzemelerinin yapı analizi RIGAKU Smart Lab marka X-ışını difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır. Yarıiletken malzemelerin yapı analizinde X-ışını kırınım desenleri kullanılmaktadır. Bu desenlerden yararlanılarak malzemenin kristal yapısı ve örgü parametreleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bir X-ışını difraktometresi temel olarak monokromatik X-ışını üretebilen bir kaynak, gonyometre ve dedektörden meydana gelmektedir. Gonyometre yardımıyla istenen değer aralığında numune yüzeyine gönderilen ışınlar yansıdıktan sonra dedektör tarafından sayılarak bilgisayara gönderilir. Sayım miktarına karşılık grafiği çizildiğinde belirli açılara karşılık pikler elde edilir. Her bir pik açısından Bragg eşitliği kullanılarak atomik düzlemler arası mesafesi ve örgü sabitleri bulunabilmektedir. X-ışını difraktometresi (XRD) ile ince film, kristal malzemeler ve polimerik maddelerin yapısal incelemeleri yapılabilmektedir.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada yarıiletken ince film üretiminde kimyasal banyo depolama metodu (CBD) kullanılmıştır. Öncelikle kimyasal banyo depolama metodu ile ince film üretiminde etkili parametreler optimize edilmiştir. Belirlenen optimum koşullarda katkısız ve belirli oranlarda Mg katkılı PbS ince filmler üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

3.2.1. Altlık Malzemelerin Temizlenmesi

Deneyel çalışmalarda altlık malzeme olarak Lamtek marka 75 mm × 25 mm × 1 mm boyutlarında standart mikroskop lamları kullanılmıştır. İnce film depolama işleminden önce lamların organik bileşenlerden ve oksit tabakasından temizlenmesi, aynı zamanda çekirdeklenme aşamasında önemli olan hidrofilik özellik kazanması amacıyla aşağıdaki temizlik adımları takip edilmiştir.

1. 10 dk. (H₂SO₄:H₂O, 1:5, v/v) çözeltisinde ultrasonik banyo
2. 10 dk. Çift distile su ile durulama, çalkalama
3. 3 dk. Ultrasonik aseton banyosu
4. 3 dk. Ultrasonik metanol banyosu
5. Çift distile su ile durulama, çalkalama
6. Kurutma.

3.2.2. CBD Metoduyla PbS İnce Film Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu

CBD metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimizasyonu için 3 faktörlü 5 seviyeli merkezi kompozit dizayn kullanılmıştır. Çizelge 3.1’de CBD metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimizasyonu işlemde kullanılan faktörler ve seviyeleri verilmiştir. Çalışmada tri-sodyum sitrat miktarı, depolama süresi ve depolama sıcaklığı faktör olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. CBD metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimizasyonunda kullanılan faktörler ve seviyeleri

Faktör	Kodlu Değer	-1.682	-1	0	1	1.682
A	tri-sodyum sitrat (mL)	0.20	0.30	0.50	0.70	0.80
B	Depolama süresi (saat)	14	18	24	30	34
C	Depolama sıcaklığı (°C)	26.6	30	35	40	43.4

CBD metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimizasyonu için kullanılan kodlu ve deneysel veriler Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. CBD metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimizasyonunda kullanılan kodlu ve deneysel veriler

Deneysel	Kodlu bağımsız değişkenler			Bağımsız değişkenlerin deneysel değerleri		
	A	B	C	tri-sodyum sitrat (mL), A	Depolama süresi (saat), B	Depolama sıcaklığı (°C), C
1	-1	-1	-1	0.30	18	30
2	1	-1	-1	0.70	18	30
3	-1	1	-1	0.30	30	30
4	1	1	-1	0.70	30	30
5	-1	-1	1	0.30	18	40
6	1	-1	1	0.70	18	40
7	-1	1	1	0.30	30	40
8	1	1	1	0.70	30	40
9	-1.682	0	0	0.16	24	35
10	1.682	0	0	0.84	24	35
11	0	-1.682	0	0.50	13.91	35
12	0	1.682	0	0.50	34.09	35
13	0	0	-1.682	0.50	24	26.59
14	0	0	1.682	0.50	24	43.41
15	0	0	0	0.50	24	35
16	0	0	0	0.50	24	35
17	0	0	0	0.50	24	35
18	0	0	0	0.50	24	35
19	0	0	0	0.50	24	35
20	0	0	0	0.50	24	35

3.2.3. Katkısız ve Mg Katkılı PbS İnce Filmlerin CBD Metoduyla Üretimi

CBD yöntemi ile PbS ince filmlerin elde edilmesinde kurşun kaynağı olarak 0,5M $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ve sülfür kaynağı olarak 1M (CH_4N_2S) kullanılmıştır. Kompleksleştirici olarak ise 1M tri sodyum sülfat kullanılmıştır. Sülfür (S^{2-}) çözeltisi, tri sodyum sülfat miktarı ve kurşun çözeltisinin (Pb^{+2}) konsantrasyonu ön deneme çalışmaları ile belirlenmiş ve en iyi kalitede PbS ince filmlerin elde edileceği deneysel koşullar yanıt yüzey analiz metodu ile optimize edilerek optimum üretim koşullarında katkılama çalışmaları yapılmıştır. İnorganik katkılama deneylerinde Mg elementinin tuz çözeltileri belirli oranlarda ince film kaplama çözeltisine eklenmiştir.

3.2.4. Üretilen İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Karakterizasyonu

Üretilen katkısız ve Mg katkılı PbS ince filmlerin morfolojik incelemeleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan LEO 440 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntüleri alınarak yapılmıştır. Numunelerin element kompozisyonu SEM cihazına entegre edilen EDX kullanılarak belirlenmiştir. Numunelerin yapısal özelliklerinin karakterizasyonu Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Cu $K\alpha$ kaynağı ile $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ dalga boyunda X-ışını üretebilen 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. CBD Metoduyla Üretilen PbS İnce Filmlerin Kemometrik Analiz Sonuçları

CBD metoduyla PbS ince film üretiminde etkili olan faktörlerin optimizasyonu yanıt yüzey yöntemi ile yapılmıştır. CBD metoduyla PbS ince film üretiminde etkili olan tri-sodyum sitrat miktarı, depolama süresi ve depolama sıcaklığı faktörleri için optimum değerler hesaplanmıştır.

4.1.1. Merkezi Kompozit Dizayn

CBD metoduyla PbS ince film üretiminde tri-sodyum sitrat miktarı, depolama süresi ve depolama sıcaklığı faktörlerinin optimizasyonunda kullanılan merkezi kompozit dizayn metodu ile elde edilen deneysel veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

CBD metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin optimize edilmesinde kullanılan model denklemi 4.1’ de verilmiştir. Model denkleminde A; tri-sodyum sitrat miktarını, B; depolama süresini ve C; depolama sıcaklığı değerini ifade etmektedir.

$$y = 1.69 + 0.02A + 0.06B - 0.13C - 0.08AB + 0.03AC + 0.01BC + 0.02A^2 - 0.05B^2 + 0.08C^2 \quad (4.1)$$

CBD metoduyla üretilen PbS ince film için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: tri-sodyum sitrat miktarı: 0.7 mL, depolama süresi: 18.07 saat ve depolama sıcaklığı: 30 °C olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında üretilen PbS ince filmin enerji band aralığı 2.20 eV olarak hesaplanmıştır. Modelden hesaplanan tahmini band aralığı değeri ise 1.98 eV olarak belirlenmiştir. İki değer birbirine yakınlığı oluşturulan modelin doğruluğunu göstermiştir.

Çizelge 4.1. CBD 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	tri-sodyum sitrat (mL), A	Depolama süresi (saat), B	Depolama sıcaklığı (°C), C	Deneysel	Tahmini
1	-1	-1	-1	0.30	18	30	1.79	1.83
2	1	-1	-1	0.70	18	30	2.00	1.98
3	-1	1	-1	0.30	30	30	1.91	1.91
4	1	1	-1	0.70	30	30	1.72	1.73
5	-1	-1	1	0.30	18	40	1.34	1.32
6	1	-1	1	0.70	18	40	1.60	1.59
7	-1	1	1	0.30	30	40	1.78	1.79
8	1	1	1	0.70	30	40	1.77	1.72
9	-1.682	0	0	0.16	24	35	1.73	1.70
10	1.682	0	0	0.84	24	35	1.73	1.77
11	0	-1.682	0	0.50	13.91	35	1.45	1.46
12	0	1.682	0	0.50	34.09	35	1.64	1.65
13	0	0	-1.682	0.50	24	26.59	2.14	2.12
14	0	0	1.682	0.50	24	43.41	1.66	1.69
15	0	0	0	0.50	24	35	1.70	1.69
16	0	0	0	0.50	24	35	1.67	1.69
17	0	0	0	0.50	24	35	1.67	1.69
18	0	0	0	0.50	24	35	1.68	1.69
19	0	0	0	0.50	24	35	1.72	1.69
20	0	0	0	0.50	24	35	1.68	1.69

4.1.2. ANOVA Analizi

Elde edilen model denkleminin istatistiksel olarak geçerliliği varyans analizi ANOVA ile incelenmiştir. Model terimlerinin anlamlı olup olmadığı olasılık, (P)>F değerleri ile açıklanmaktadır. Eğer (P)>F değeri 0.05 değerinden küçükse terim anlamlı (etkin) olarak kabul edilmektedir. Eğer (P)>F değeri 0.05 değerinden büyükse terim anlamlı olarak kabul edilmemektedir. Çizelge 4.2’de CBD metoduyla üretilen PbS ince filmin optimizasyonu için kuadratik polinom modelinin varyans analizi (ANOVA) verilmiştir.

Çizelge 4.2. CBD 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	0.54	9	0.060	57.03	< 0.0001 ^a
A- tri-sodyum sitrat	5.338E-003	1	5.338E-003	5.06	0.0483 ^a
B- depolama süresi	0.043	1	0.043	41.08	< 0.0001 ^a
C- depolama sıcaklığı	0.22	1	0.22	209.34	< 0.0001 ^a
AB	0.056	1	0.056	53.15	< 0.0001 ^a
AC	6.613E-003	1	6.613E-003	6.26	0.0313 ^a
BC	0.074	1	0.074	70.21	< 0.0001 ^a
A²	4.531E-003	1	4.531E-003	4.29	0.0651 ^b
B²	0.033	1	0.033	31.03	0.0002 ^a
C²	0.087	1	0.087	82.71	< 0.0001 ^a
Residual	0.011	10	1.056E-003		
Lack of fit	8.623E-003	5	1.725E-003	4.46	0.0632 ^b
Pure Error	1.933E-003	5	3.867E-004		
Cor total	0.55	19			
R² = 0.9809					

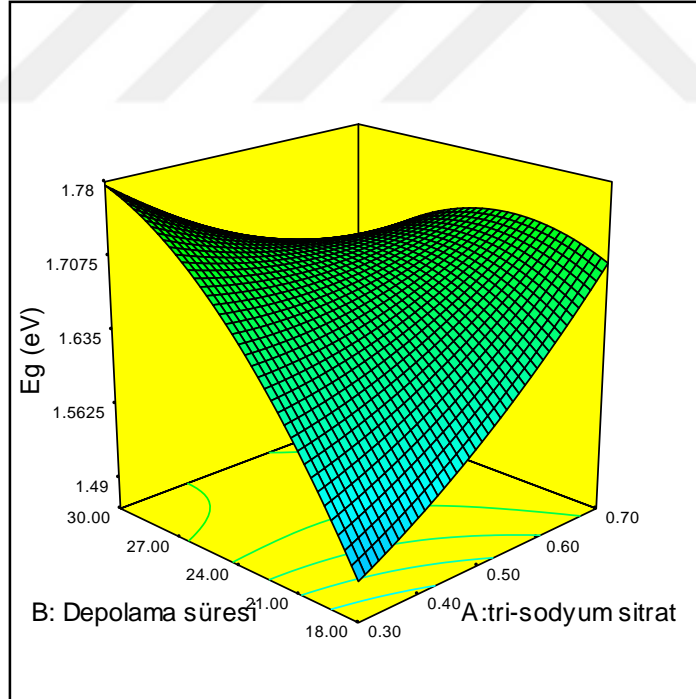
^a “Prob > F” 0,05’den küçükse anlamlı.

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

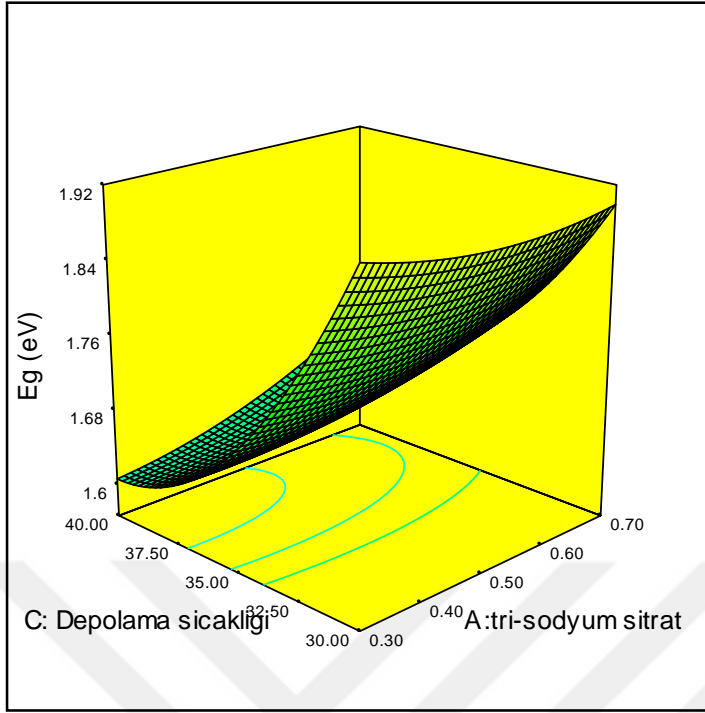
ANOVA analiz sonuçlarının verildiği tabloda p değeri 0,05' den küçük olan faktörler PbS ince film üretiminde önemli diğer faktörler ise önemsiz olarak işaretlenmiştir. Buna göre CBD metoduyla PbS ince film üretiminde A (tri-sodyum sitrat), B (depolama süresi), C (depolama sıcaklığı), AB, AC, BC, B² ve C² parametreleri en önemli, A² parametresi ise anlamlı olmayan parametre olarak belirlenmiştir.

4.1.3. Yanıt Yüzey Analizi

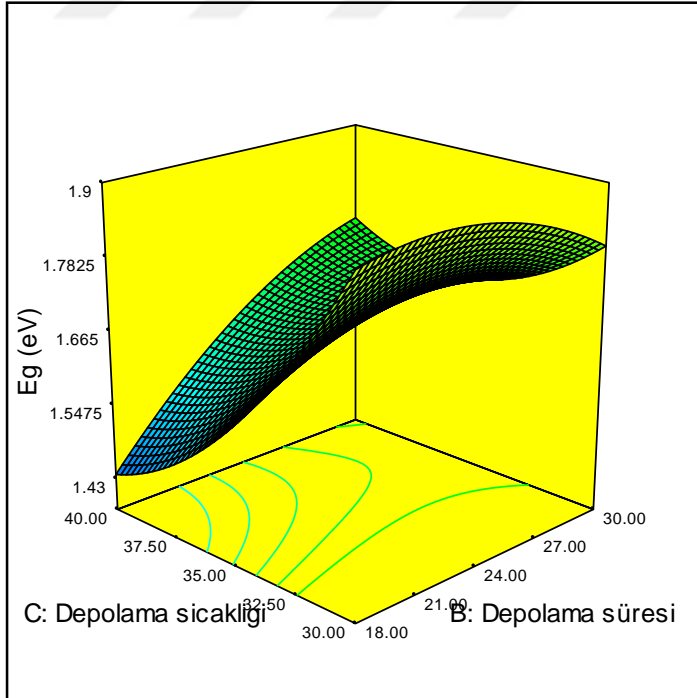
CBD metoduyla üretilen PbS ince filmlerin band aralığı değerleri ile üretim parametreleri arasındaki ilişki yanıt yüzey analizi ile incelenmiştir. Buna göre tri-sodyum sitrat, depolama süresi ve depolama sıcaklığı parametrelerinin üretilen ince filmlerin band aralığı değerlerine etkileri sırasıyla Şekil 4.1., Şekil 4.2. ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.1. CBD metoduyla üretilen PbS ince filmlerde tri-sodyum sitrat ile depolama süresi parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği



Şekil 4.2. CBD metoduyla üretilen PbS ince filmlerde tri-sodyum sitrat ile depolama sıcaklığı parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği



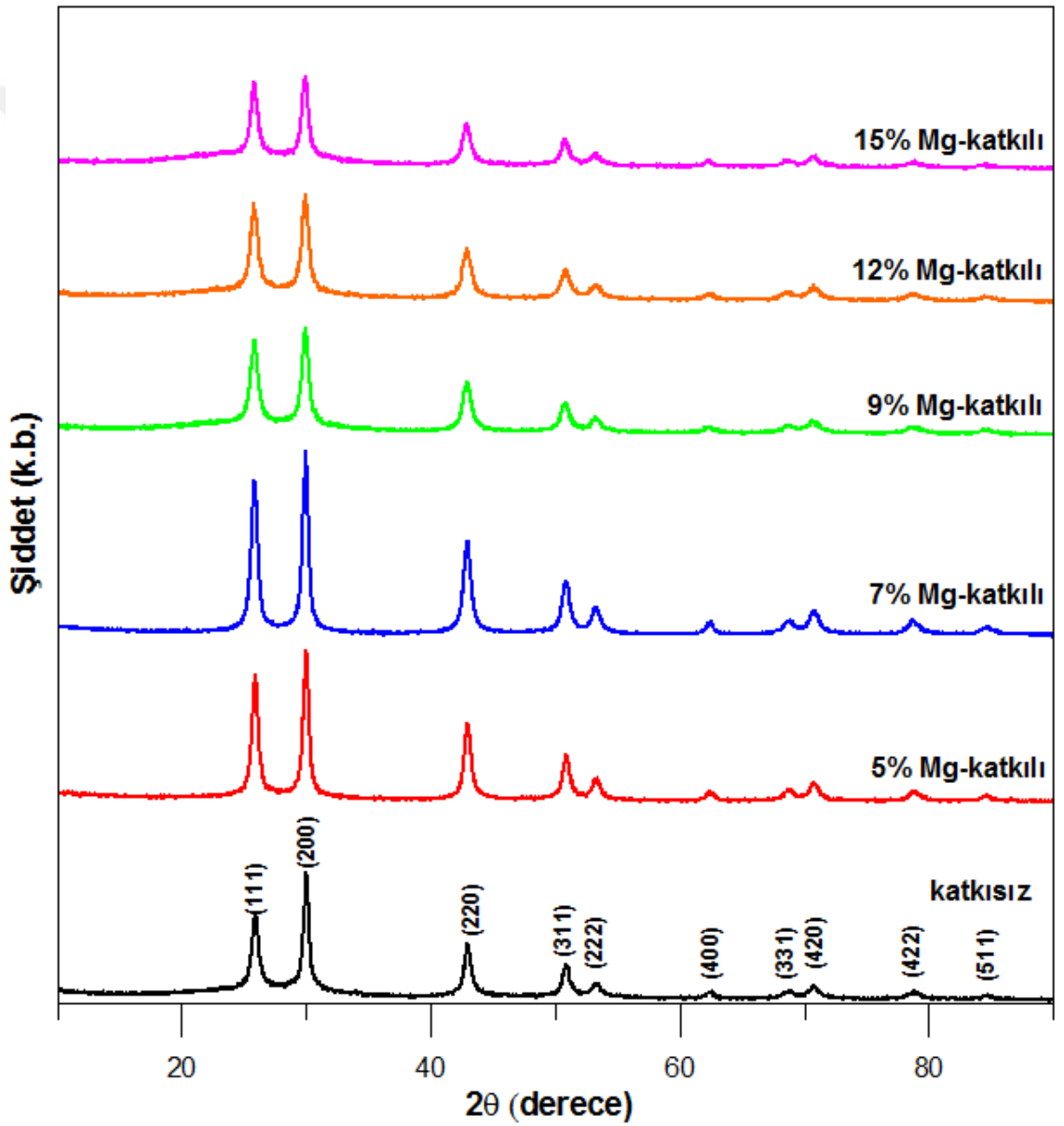
Şekil 4.3. CBD metoduyla üretilen PbS ince filmlerde depolama süresi ile depolama sıcaklığı parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.1’ de ince film band aralığı değerlerinin tri-sodyum sitrat miktarının artışı ile bir miktar arttığı gözlenmiştir. Çözeltiye eklenen tri-sodyum sitrat ile tane boyutu değerlerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak yarıiletken ince filmlerin E_g değerinde artma meydana gelmiştir. Depolama süresinin artması ile band aralığı değerinde genel olarak artma gözlenmiştir. Bu sonuç band aralığı değerinde kompleksleştirici etkisinin baskın olduğunu göstermektedir. Film kalınlığının ince filmin karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde önemli olduğu bilinmektedir. Depolama süresinin değişimi film kalınlığını etkilemekte, film kalınlığı ise kristalinite ve tane boyutu değişimi ile band aralığı değerini etkileyebilmektedir. Böylece farklı depolama koşullarında farklı yapısal, morfolojik ve optik özelliklere sahip filmler oluşmaktadır. Şekil 4.2. CBD metoduyla üretilen PbS ince filmlerde tri-sodyum sitrat ile depolama sıcaklığı parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisini göstermektedir. Şekil incelendiğinde depolama sıcaklığındaki artış ile band aralığının azaldığı görülmektedir. CBD metodunda depolama sıcaklığı elde edilen filmlerin kristalinite ve tane boyutunu etkileyebilmekte bunun sonucu olarak E_g değerlerinde kayma gözlenebilmektedir. Buradaki etkinin tane boyutunu artırdığı bunun sonucu olarak band aralığı değerinin azalması şeklinde görülmüştür. Depolama süresi ile depolama sıcaklığı parametrelerinin ince filmlerin band aralığı değerlerine etkisi Şekil 4.3. ‘de verilmiştir. Şekilden depolama sıcaklığındaki artış ile band aralığında azalma görülebilmektedir. Bu sonuç Şekil 4.2’ de gözlenen etki ile uyumlu olmuştur. Depolama süresindeki artış ile özellikle yüksek sıcaklıklarda E_g değerinde artış meydana geldiği şekilde görülmektedir. Bilindiği gibi film kalınlığı değerinin kristalinite ve tane boyutu değişimi E_g değerini etkilemektedir. Buna göre depolama süresinin artışı film kalınlığını etkilemiş ve band aralığı değerinde değişim gözlenmiştir.

4.2. Katkısız ve Mg Katkılı PbS İnce Filmlerin Yapısal Analiz Sonuçları

Katkısız ve değişik oranlarda (% 5, 7, 9, 12 ve 15) Mg katkılı PbS ince film numunelerinin yapısal özelliklerinin karakterizasyonu X-ışını difraktometresi ile X-ışını kırınım desenleri alınarak yapılmıştır. Katkısız ve farklı oranlarda Mg katkılı PbS filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.4’ de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi sırasıyla 25.94°, 30.00°, 42.98°, 50.97°, 53.41°, 62.48°, 68.89°, 70.86°, 78.86° ve

84.88° açılara karşılık gelen pik düzlemleri (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) ve (511) şeklindedir. Bu değerler XRD piklerinin Uluslararası Toz Numune Difraksiyon Komitesi (JCPDS)' nin 05-0592 kart numarası ile tanımlanan PbS yüzey merkezli kübik yapı pikleriyle uyumlu olduğunu göstermiştir. Ayrıca, magnezyum bileşikleri ile ilgili başka hiçbir yabancı madde fazına rastlanılmamıştır.



Şekil 4.4. Katkısız ve farklı oranlarda Mg katkılı PbS filmlerin X-ışını kırınım desenleri

İnce film numunelerinin Mg içeriğinin artmasıyla birlikte pik yarı genişlik (FWHM) değerlerinde değişimler meydana gelmiştir. Bu değişim tane boyutundaki değişim ile bağlantılıdır. İnce film numunelerinin tane boyutları Debye-Scherrer formülüyle hesaplanmaktadır. Debye-Scherrer formülü eşitlik 4.2' de verilmiştir.

$$D = 0.94 \lambda / \beta \cos \theta \quad (4.2)$$

Denklem 4.1.'de λ X-ışınlarının dalgaboyunu, β pikin yarı maksimumdaki genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değerini ve θ sembolü ise Bragg kırının açısını ifade etmektedir.

Katkılı ve Mg katkılı PbS numunelerinin enerji bant aralığı değerleri eşitlik 4.3' deki bağıntıyla hesaplanmıştır.

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \quad (4.3)$$

Eşitlikte α absorpsiyon katsayısını, C bağımsız enerji sabitini, PbS ince filmler için n ise $\frac{1}{2}$ ye eşittir. İnce film numunelerinin mikro gerilme değerleri eşitlik 4.4 'teki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$\varepsilon = \beta \cos \theta / 4 \quad (4.4)$$

Eşitlikte ε mikro gerilme, β pikin yarı maksimumdaki genişlik değerini ve θ sembolü ise Bragg kırının açısını ifade etmektedir. Katkısız ve Mg katkılı PbS ince film numunelerinin diskolasyon yoğunluğu 4.5'teki eşitlik ile bulunmuştur.

$$\rho = 15\varepsilon / aD \quad (4.5)$$

Bura da ρ diskolasyon yoğunluğu, ε gerilmeyi, a örgü sabitini, D ise tane boyutunu ifade etmektedir. Katkısız ve Mg katkılı PbS numunelerinin yapısal parametre değerleri

(FWHM, kristal büyüklüğü, mikrogerilme, diskolasyon yoğunluğu, standart ve hesaplanan d-değerleri, örgü sabitleri ve enerji bant aralığı) Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. Katkısız ve Mg katkılı PbS ince filmlerin FWHM, kristal büyüklüğü, mikrogerilme, diskolasyon yoğunluğu ve enerji bant aralığı değerleri

% Mg	FWHM (radyan)	Kristal Büyüklüğü (D) (nm)	Mikrogerilme (ϵ) x 10 ⁻³	Diskolasyon Yoğunluğu (ρ) x 10 ¹⁵ (cm ⁻²)	Enerji Bant Aralığı (eV)
0	0.00837758	17.89	2.02	2.86	1.67
5	0.00959931	15.61	2.32	3.75	1.73
7	0.01105317	13.56	2.67	4.98	1.89
9	0.01337969	11.20	3.23	7.29	2.03
12	0.01396263	10.73	3.37	7.94	2.38
15	0.01431170	10.47	3.46	8.34	2.43

Çizelge 4.3. de görüldüğü gibi kristal büyüklüğü Mg katkısının etkisiyle 17.89 nm ‘den 10.47 nm’ ye azalmıştır. Buna bağlı olarak mikrogerilme, deformasyon miktarı ve enerji bant aralığı değerlerinin artış eğiliminde olduğu görülmüştür. Katkısız PbS ince filmin enerji bant aralığı 1.67 eV iken % 5; % 7; % 9; % 12 ve % 15 oranlarında Mg katkılı PbS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri ise sırasıyla 1.73 eV; 1.89 eV; 2.03 eV; 2.38 eV ve 2.43 eV olarak hesaplanmıştır. Mg katkı oranındaki artış ile PbS yarıiletken ince filmlerin kristal büyüklüğünün azalarak, enerji bant aralıklarının artması sonucunun literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Gassoumi, ve ark., 2016).

Çizelge 4.4. Katkısız ve Mg katkılı PbS ince filmlerin kristal büyüklüğü, standart ve hesaplanan d-değerleri ve örgü sabitleri

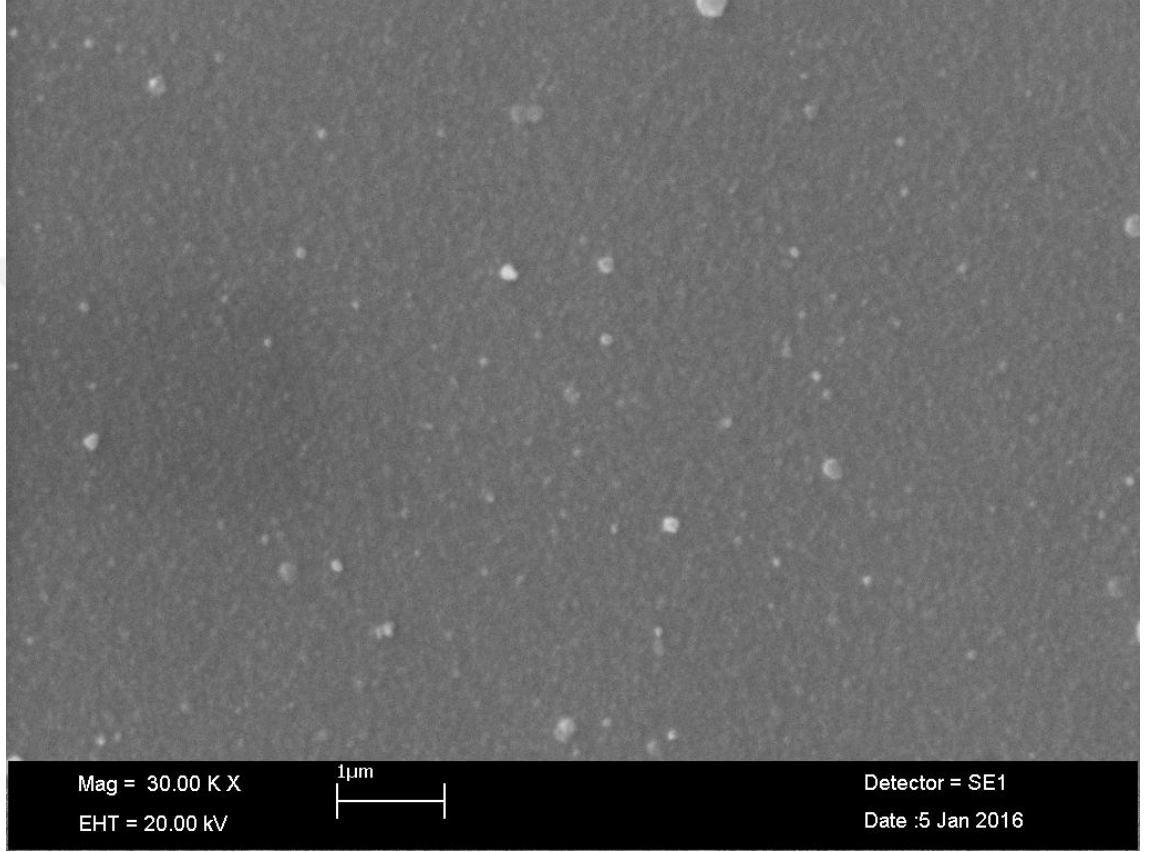
% Mg	<i>(h k l)</i> yüzeyleri	d-değerleri (Å)		Örgü Sabitleri <i>a = b = c</i> (Å)		Kristal Büyüklüğü (<i>D</i>) (nm)
		Standart (No:65-0692)	Hesaplanan	Standart (No:65-0692)	Hesaplanan	
0	(111)	3.4295	3.4405	5.9400	5.9592	17.89
	(200)	2.9700	2.9720	5.9400	5.9439	
	(220)	2.1001	2.0987	5.9400	5.9360	
	(311)	1.7910	1.7930	5.9400	5.9468	
	(222)	1.7147	1.7167	5.9400	5.9470	
5	(111)	3.4295	3.4361	5.9400	5.9515	15.61
	(200)	2.9700	2.9720	5.9400	5.9439	
	(220)	2.1001	2.0995	5.9400	5.9383	
	(311)	1.7910	1.7930	5.9400	5.9468	
	(222)	1.7147	1.7158	5.9400	5.9436	
7	(111)	3.4295	3.4492	5.9400	5.9741	13.56
	(200)	2.9700	2.9817	5.9400	5.9633	
	(220)	2.1001	2.0995	5.9400	5.9383	
	(311)	1.7910	1.7919	5.9400	5.9431	
	(222)	1.7147	1.7163	5.9400	5.9453	
9	(111)	3.4295	3.4514	5.9400	5.9780	11.20
	(200)	2.9700	2.9849	5.9400	5.9698	
	(220)	2.1001	2.1010	5.9400	5.9426	
	(311)	1.7910	1.7930	5.9400	5.9468	
	(222)	1.7147	1.7182	5.9400	5.9522	
12	(111)	3.4295	3.4361	5.9400	5.9515	10.73
	(200)	2.9700	2.9817	5.9400	5.9633	
	(220)	2.1001	2.0995	5.9400	5.9383	
	(311)	1.7910	1.7930	5.9400	5.9468	
	(222)	1.7147	1.7158	5.9400	5.9436	
15	(111)	3.4295	3.4361	5.9400	5.9515	10.47
	(200)	2.9700	2.9736	5.9400	5.9472	
	(220)	2.1001	2.1010	5.9400	5.9426	
	(311)	1.7910	1.7613	5.9400	5.8416	
	(222)	1.7147	1.7167	5.9400	5.9470	

Çizelge 4.4. incelendiğinde katkısız ve % 5; % 7; % 9; % 12 ve % 15 oranlarında Mg katkılı PbS ince filmlerin hesaplanan d-değerleri ve örgü sabitlerinin PbS için verilen standart değerler ile örtüştüğü görülmektedir.

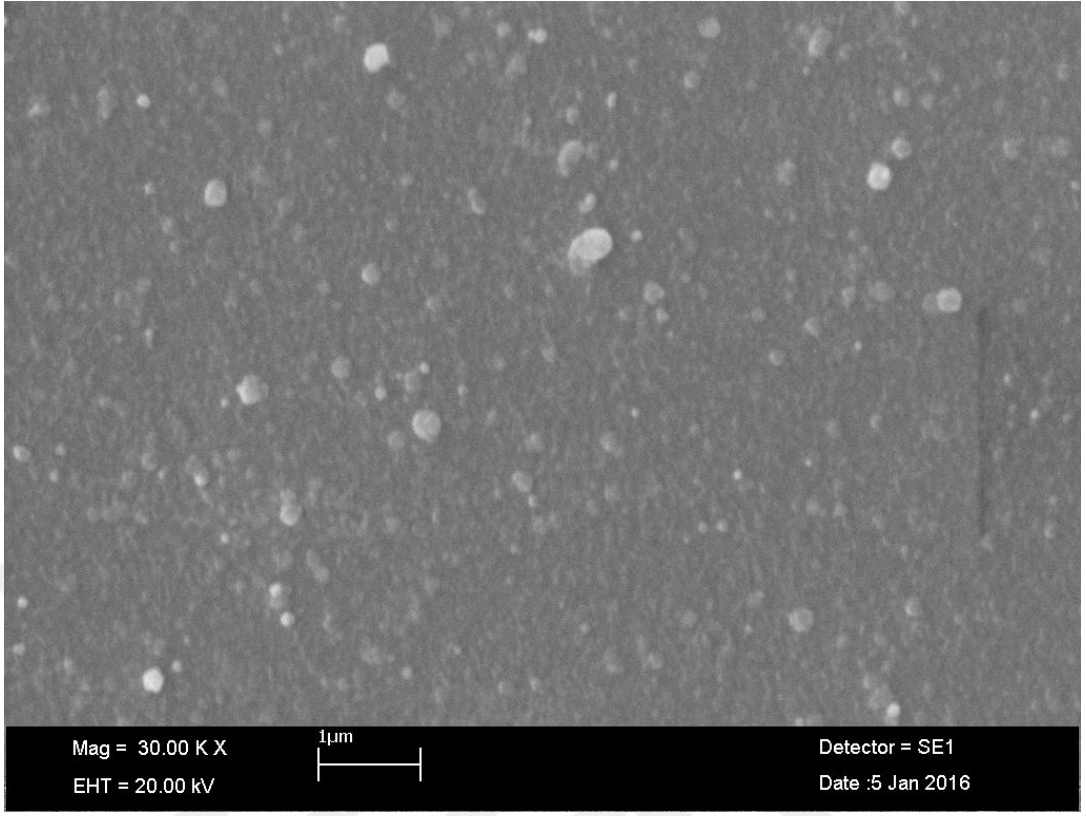
4.3. Katkısız ve Mg Katkılı PbS İnce Filmlerin Morfolojik Analiz Sonuçları

Katkısız ve değişik oranlarda (% 5, 7, 9, 12 ve 15) Mg katkılı PbS ince film numunelerinin morfolojik incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey

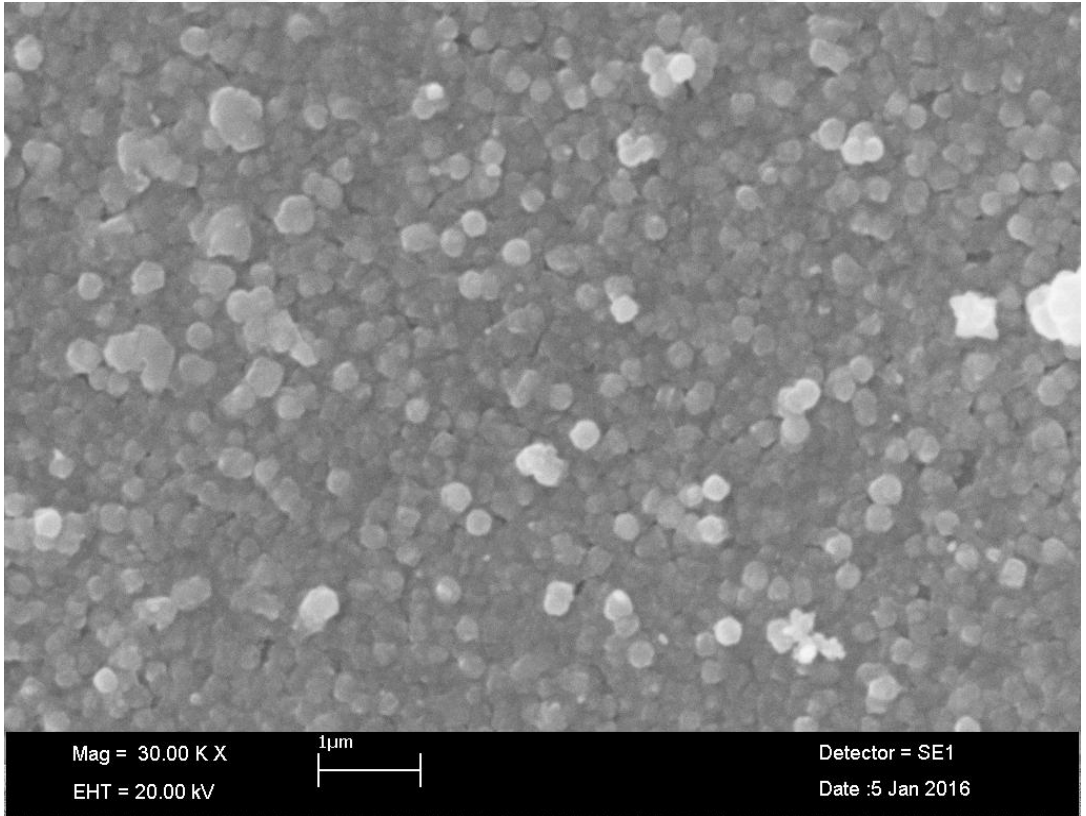
görüntüleri alınarak yapılmıştır. Üretilen numunelerin element kompozisyonu ise SEM cihazına entegre edilen EDX (Enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi) kullanılarak belirlenmiştir. Katkısız ve % 5, 7, 9, 12 ve 15 Mg katkılı PbS ince filmlere ait SEM grafikleri sırasıyla Şekil 4.5; Şekil 4.6; Şekil 4.7; Şekil 4.8; Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da verilmiştir.



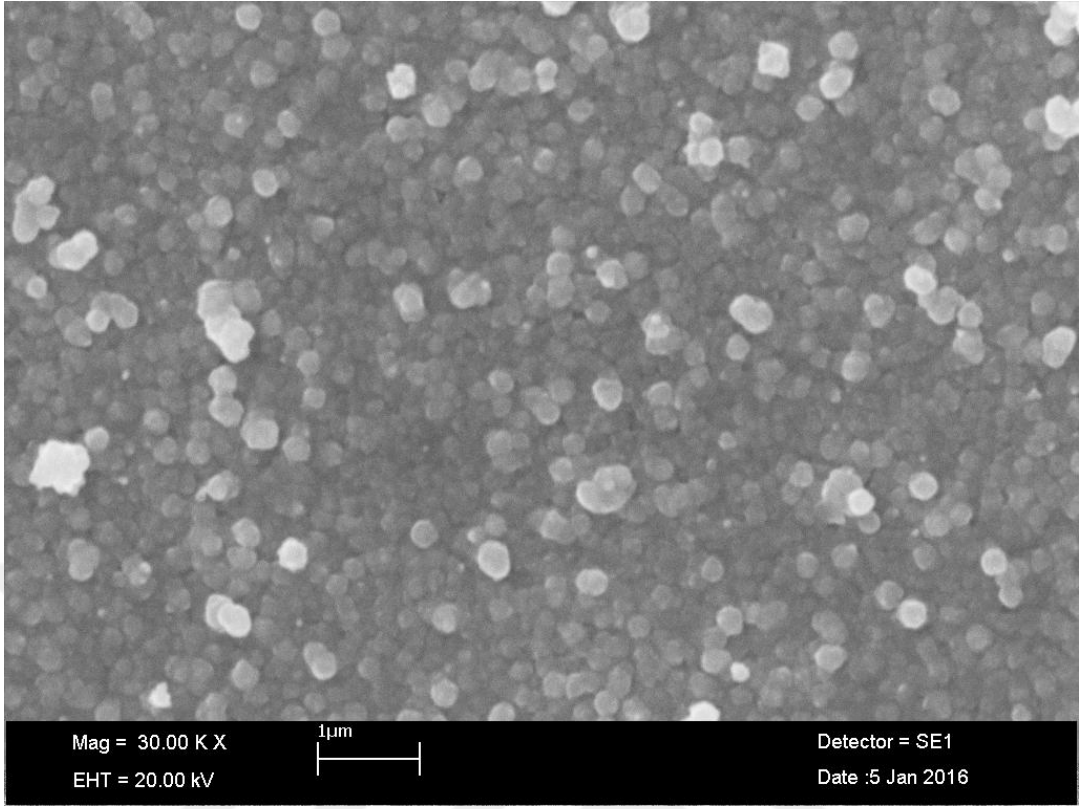
Şekil 4.5. Katkısız PbS ince filmin SEM görüntüsü



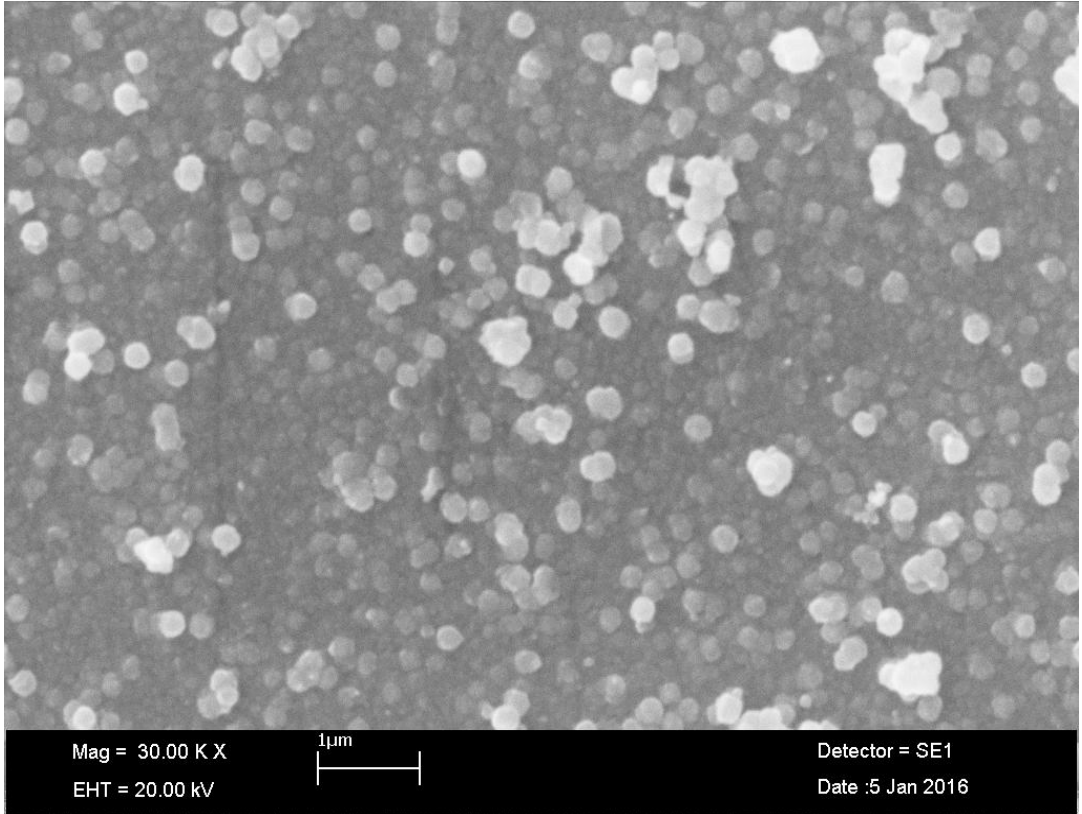
Şekil 4.6. % 5 Mg katkılı PbS ince filmin SEM görüntüsü



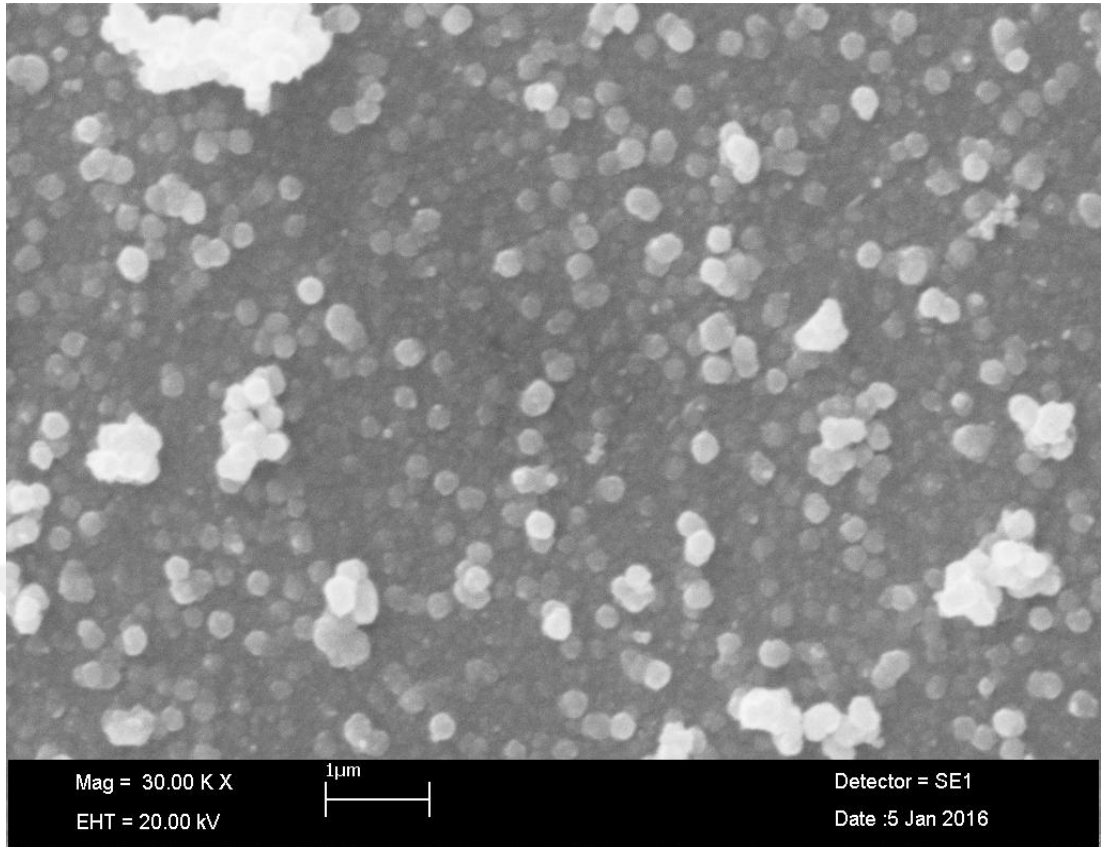
Şekil 4.7. % 7 Mg katkılı PbS ince filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.8. % 9 Mg katkılı PbS ince filmin SEM görüntüsü



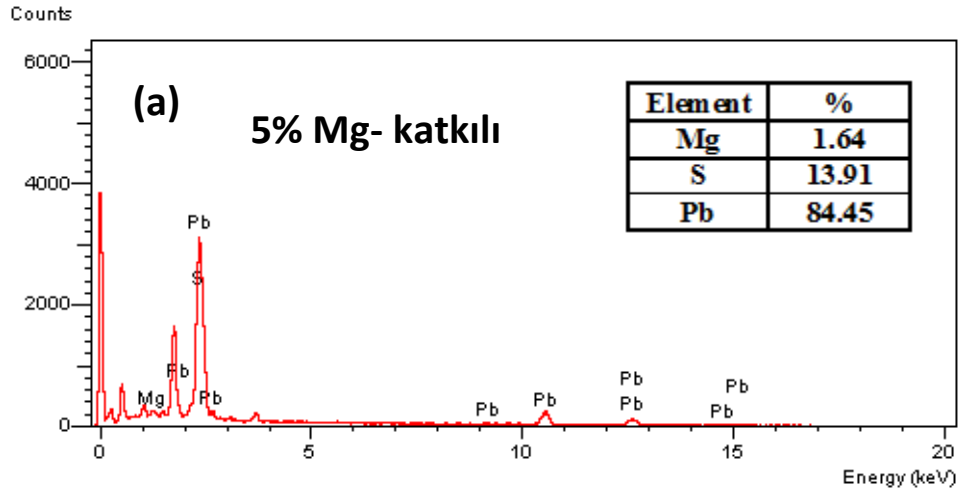
Şekil 4.9. % 12 Mg katkılı PbS ince filmin SEM görüntüsü



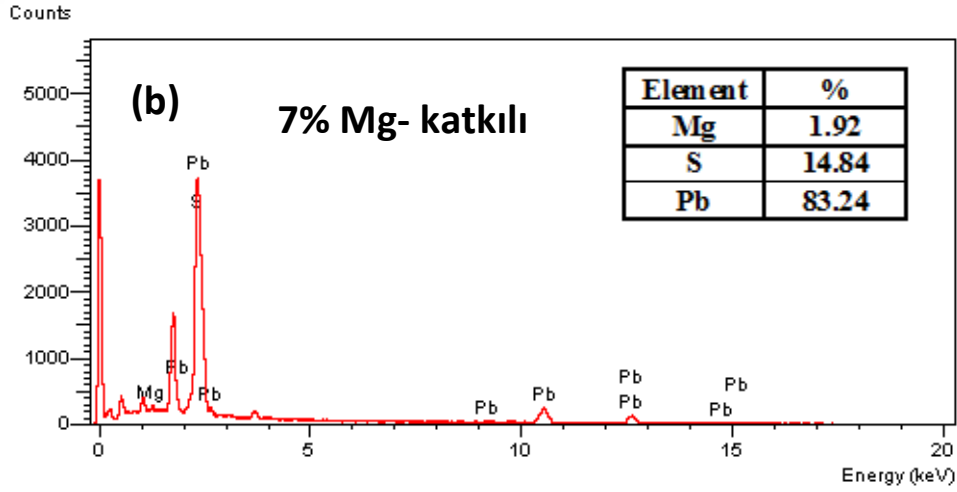
Şekil 4.10. % 15 Mg katkılı PbS ince filmin SEM görüntüsü

Şekil 4.5’ deki katkısız PbS ince filmin SEM görüntüleri incelendiğinde filmin yüzeye homojen bir şekilde dağıldığı ve yığılmalar oluşturmadan yüzeyin her bölgesini kapladığı gözlenmiştir. Değişik oranlarda (% 5, 7, 9, 12 ve 15) Mg katkılı PbS ince film numunelerinin yüzey görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.6; 4.7; 4.8; 4.9 ve 4.10) Mg katkısıyla yüzey morfolojisinin önemli düzeyde etkilendiği ve artan Mg oranına bağlı olarak tane büyüklüğünün azaldığı görülmüştür. Ayrıca artan Mg oranına bağlı olarak üretilen PbS ince filmlerin yüzeyinde homojenlik yönünden bir bozulma gözlenmemiştir.

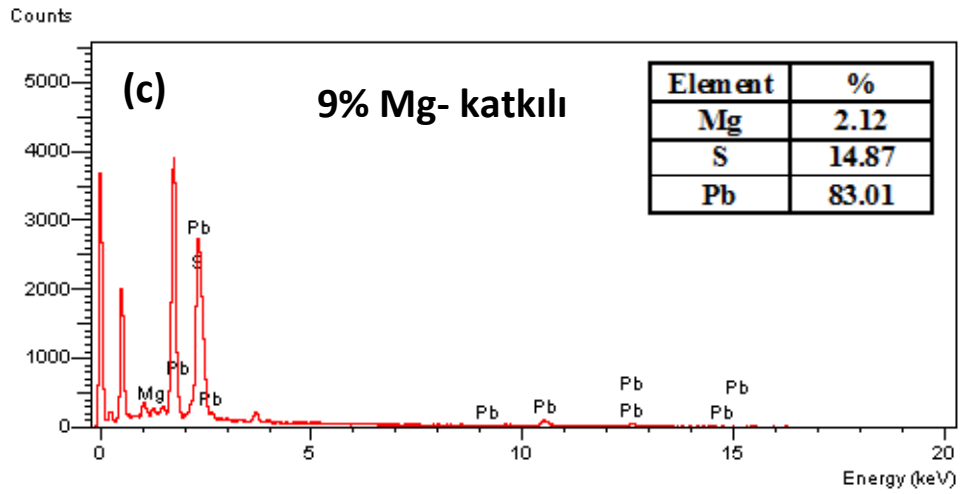
% 5, 7, 9, 12 ve 15 Mg katkılı PbS ince filmlere ait EDX (Enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi) grafikleri sırasıyla Şekil 4.11; Şekil 4.12; Şekil 4.13; Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’ te verilmiştir. EDX şekilleri incelendiğinde ağırlıklı olarak kurşun ve kükürt bulunduğu görülmektedir. % 5, 7, 9, 12 ve 15 Mg katkılı PbS ince filmlere ait EDX grafiklerinde atomik olarak sırasıyla % 1.64, % 1.92, % 2.12, % 2.48 ve % 3.57 oranında Mg elementi olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar Mg elementinin PbS ince film yapısına girdiğinin kanıtıdır.



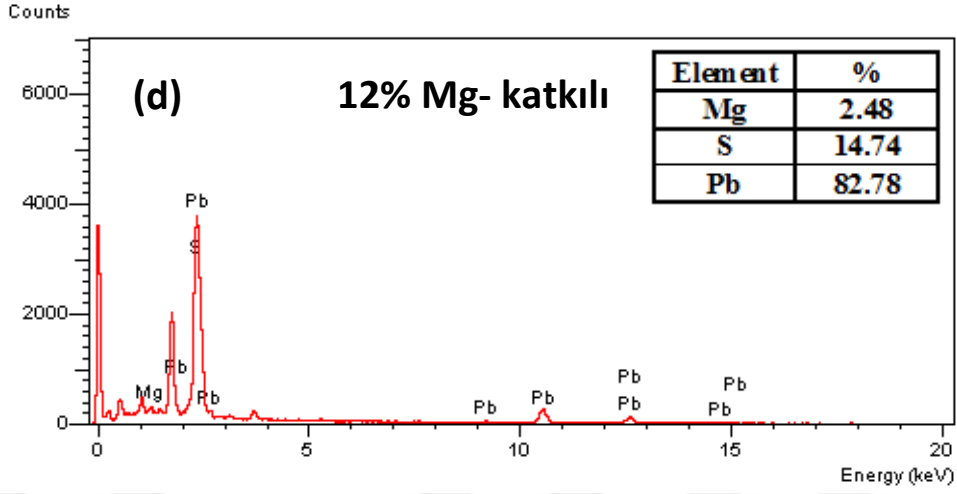
Şekil 4.11. % 5 Mg katkılı PbS ince filmin EDX görüntüsü



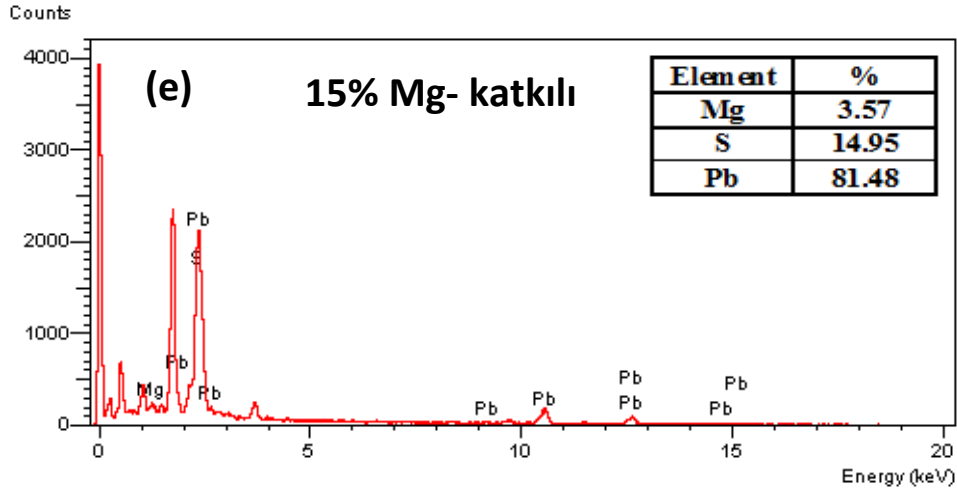
Şekil 4.12. % 7 Mg katkılı PbS ince filmin EDX görüntüsü



Şekil 4.13. % 9 Mg katkılı PbS ince filmin EDX görüntüsü



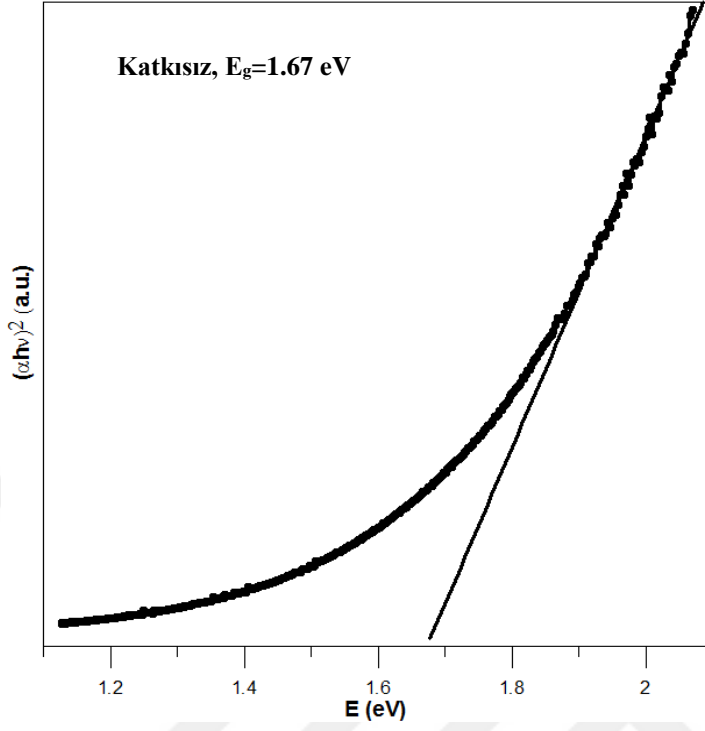
Şekil 4.14. % 12 Mg katkılı PbS ince filmin EDX görüntüsü



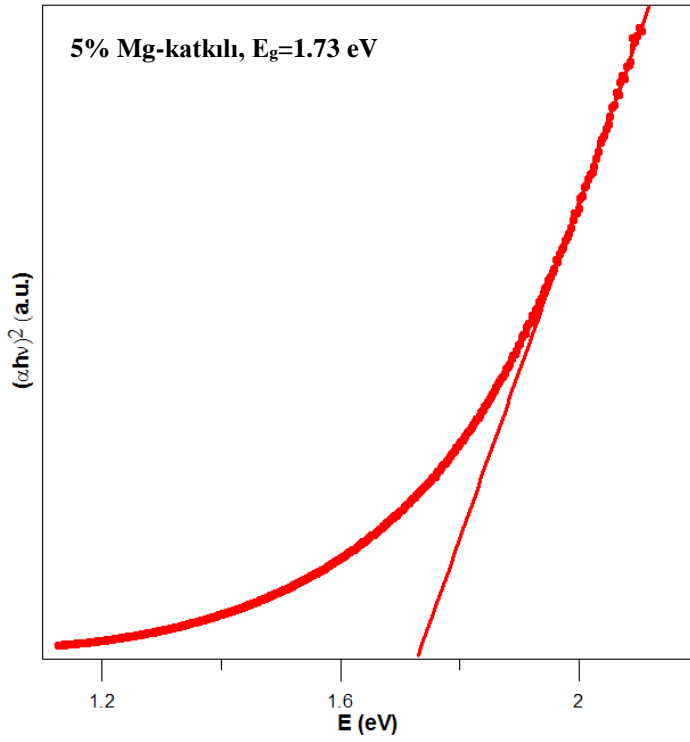
Şekil 4.15. % 15 Mg katkılı PbS ince filmin EDX görüntüsü

4.4. Katkısız ve Mg Katkılı PbS İnce Filmlerin Optik Analiz Sonuçları

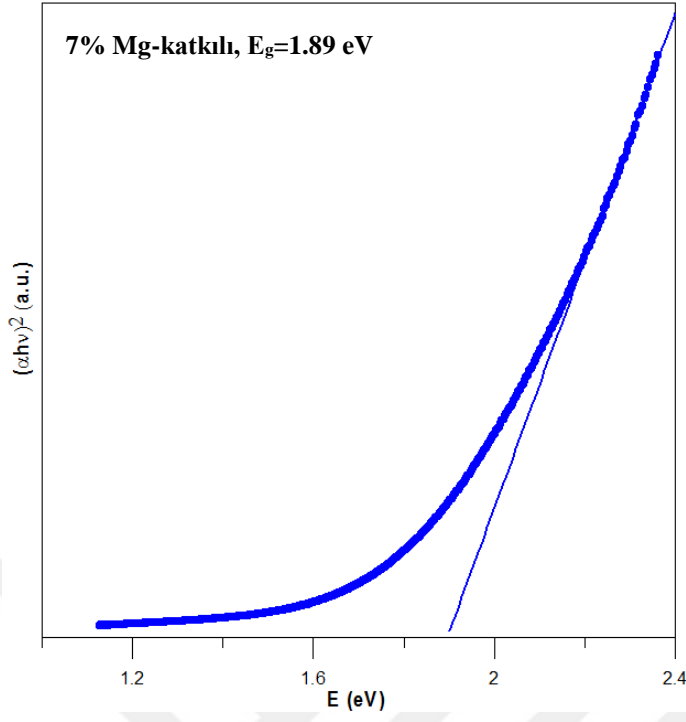
Katkısız ve değişik oranlarda (% 5, 7, 9, 12 ve 15) Mg katkılı PbS ince film numunelerinin optik özelliklerinin karakterizasyonu UV-vis spektrofotometre ile numunelerin optik soğurma ve geçirgenlik değerlerinin ölçülmesiyle yapılmıştır. Katkısız ve % 5, 7, 9, 12 ve 15 Mg katkılı PbS ince filmlerin UV-vis ölçümlerinden elde edilen verilerle çizilen optik bant spektrumu grafikleri sırasıyla Şekil 4.16; Şekil 4.17; Şekil 4.18; Şekil 4.19; Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmiştir.



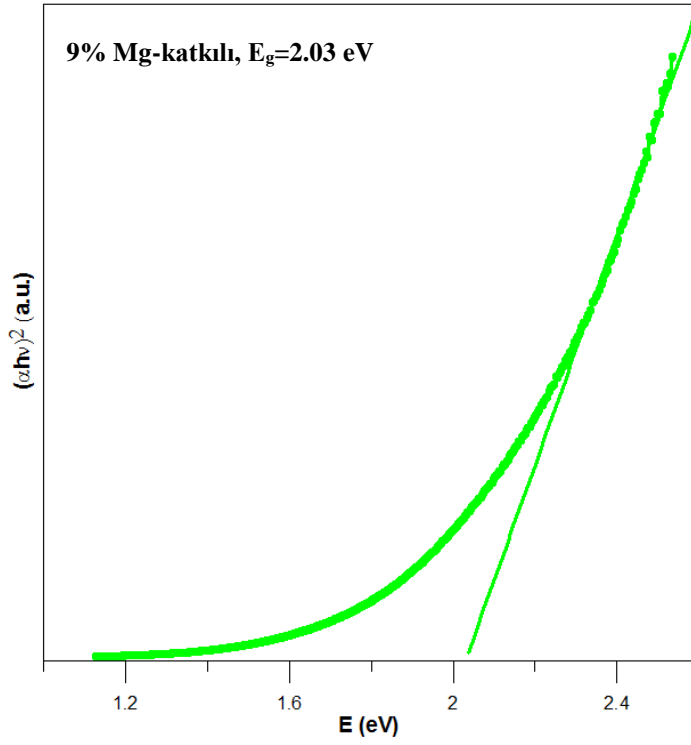
Şekil 4.16. Katkısız PbS ince filmin optik bant spektrumu



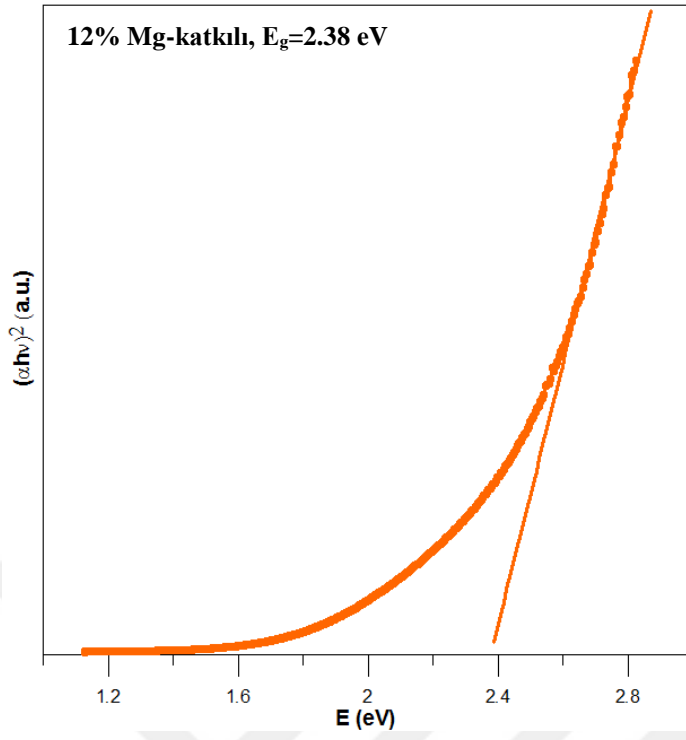
Şekil 4.17. % 5 Mg katkılı PbS ince filmin optik bant spektrumu



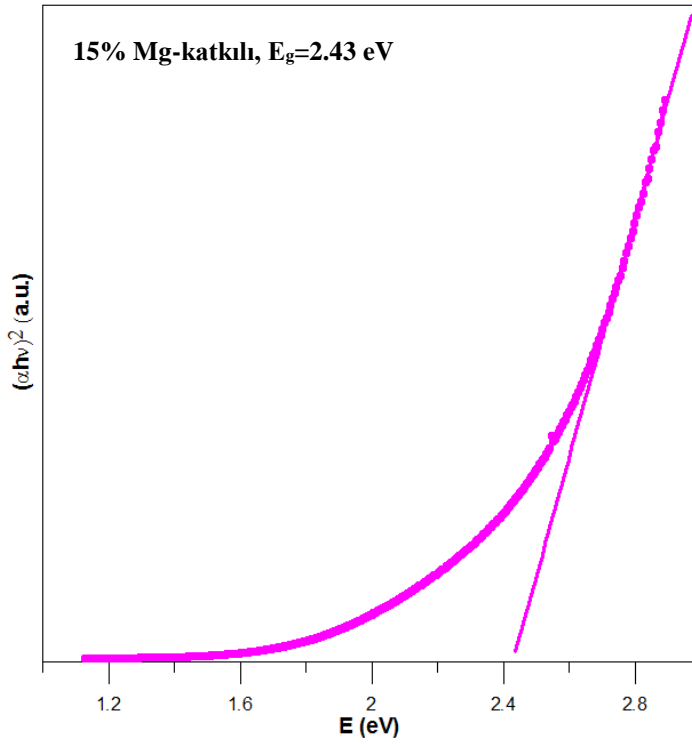
Şekil 4.18. % 7 Mg katkılı PbS ince filmin optik bant spektrumu



Şekil 4.19. % 9 Mg katkılı PbS ince filmin optik bant spektrumu



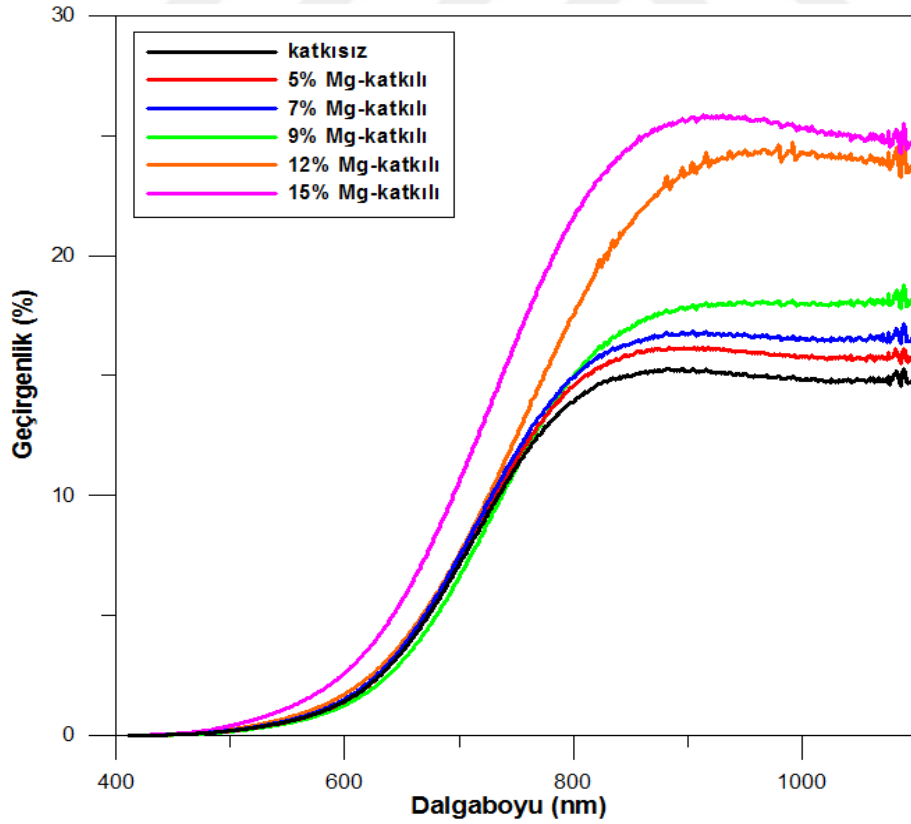
Şekil 4.20. % 12 Mg katkılı PbS ince filmin optik bant spektrumu



Şekil 4.21. % 15 Mg katkılı PbS ince filmin optik bant spektrumu

Grafikler incelendiğinde katkısız PbS yarıiletken ince filmlerin optik band aralığı 1,67 eV olarak hesaplanmıştır. % 5, 7, 9, 12 ve 15 Mg katkılı PbS yarıiletken ince filmlerin optik band aralığı değerleri ise sırasıyla 1,73 eV; 1,89 eV; 2,03 eV; 2,38 eV ve 2,43 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler incelendiğinde Mg katkı oranı arttıkça yarıiletken ince filmlerin optik band aralıklarının arttığı görülmektedir. Bu değişim ince film yapısına giren Mg katkısının beklenen etkisidir.

Katkısız ve sırasıyla %5, %7, %9, %12 ve %15 Mg katkılı PbS yarıiletken ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları Şekil 4.22’ te verilmiştir. Şekil incelendiğinde Mg katkılı tüm ince film numunelerinin katkısız PbS numunesine göre daha iyi optik geçirgenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. En yüksek optik geçirgenlik yaklaşık % 25 değeri ile Mg katkısının en fazla olduğu %15 Mg katkılı PbS yarıiletken ince film numunesinde gözlenmiştir. Şekil 4.22 incelendiğinde PbS numunelerinin optik geçirgenlik değerlerinin Mg katkı oranının artışı ile artış gösterdiği sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.22. Katkısız, %5, %7, %9, %12 ve %15 Mg katkılı PbS yarıiletken ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında CBD metodu ile PbS ince film üretiminde etkili faktörler merkezi kompozit dizayn (CCD) ve yüzey analiz yöntemi (RSM) ile optimize edilmiştir. CBD metodu için; tri-sodyum sitrat miktarı, depolama süresi ve depolama sıcaklığı parametrelerinin PbS ince film enerji band aralığına etkilerini değerlendirmek için 5-seviyeli-3-faktörlü merkezi kompozit dizayn kullanılmıştır. Optimum üretim koşullarında elde edilen PbS ince filmlerin yapı özelliklerinin iyileştirilmesi için üretim aşamasında inorganik katkılama yapılmıştır. Katkısız, % 5, % 7, % 9, % 12 ve % 15 oranlarında Mg katkılı PbS ince filmlerin morfolojik, yapısal ve optik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve ultraviyole spektroskopisi (UV) ile araştırılmıştır.

CBD metoduyla üretilen PbS ince film için merkezi kompozit dizayn sonuçlarına göre optimum koşullar: tri-sodyum sitrat miktarı: 0.7 mL, depolama süresi: 18.07 saat ve depolama sıcaklığı: 30 °C olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında üretilen PbS ince filmin enerji band aralığı 2.20 eV olarak hesaplanmıştır. Modelden hesaplanan tahmini band aralığı değeri ise 1.98 eV olarak belirlenmiştir. İki değer birbirine yakınlığı oluşturulan modelin doğruluğunu göstermiştir.

ANOVA analiz sonuçlarına göre CBD metoduyla PbS ince film üretiminde A (tri-sodyum sitrat), B (depolama süresi), C (depolama sıcaklığı), AB, AC, BC, B² ve C² parametreleri en önemli, A² parametresi ise anlamlı olmayan parametre olarak belirlenmiştir. İnce film band aralığı değerlerinin tri-sodyum sitrat miktarının artışı ile bir miktar arttığı belirlenmiştir. Benzer şekilde depolama süresinin artması ile band aralığı değerinde genel olarak artma gözlenmiştir. Bu sonuç band aralığı değerinde kompleksleştirici etkisinin baskın olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmalarda ince film üretimi sırasında depolama sıcaklığındaki artış ile band aralığının azaldığı görülmüştür.

Katkısız ve değişik oranlarda (% 5, 7, 9, 12 ve 15) Mg katkılı PbS ince film numunelerinin X-ışını kırınım desenleri 25.94°, 30.00°, 42.98°, 50.97°, 53.41°, 62.48°, 68.89°, 70.86°, 78.86° ve 84.88° açılara karşılık (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) ve (511) şeklinde gözlenmiştir. Bu değerlerin XRD piklerinin Uluslararası Toz Numune Difraksiyon Komitesi (JCPDS)' nin 05-0592 kart numarası ile tanımlanan PbS yüzey merkezli kübik yapı pikleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

İnce filmlerin kristal büyüklüğü Mg katkısının etkisiyle 17.89 nm 'den 10.47 nm' ye azalmıştır. Buna bağlı olarak mikro gerilme, diskolasyon yoğunluğu ve enerji bant aralığı değerlerinin artış eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Katkısız PbS ince filmin enerji bant aralığı 1.67 eV iken % 5; % 7; % 9; % 12 ve % 15 oranlarında Mg katkılı PbS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri ise sırasıyla 1.73 eV; 1.89 eV; 2.03 eV; 2.38 eV ve 2.34 eV olarak bulunmuştur. Mg katkı oranındaki artış ile PbS yarıiletken ince filmlerin kristal büyüklüğünün azalarak, enerji band aralıklarının artması literatür ile uyumluluk göstermiştir.

Katkısız PbS ince filmin SEM görüntülerinde filmin yüzeye homojen bir şekilde dağıldığı ve yığılmalar oluşturmadan yüzeyin her bölgesini kapladığı gözlenmiştir. Ayrıca Mg katkısıyla yüzey morfolojisinin önemli düzeyde etkilendiği ve artan Mg oranına bağlı olarak tane büyüklüğünün azaldığı belirlenmiştir. % 5; % 7; % 9; % 12 ve % 15 Mg katkılı PbS ince filmlere ait Enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi grafikleri incelendiğinde ağırlıklı olarak kurşun ve kükürt bulunduğu görülmüştür. % 5, % 7, % 9, % 12 ve % 15 Mg katkılı PbS ince filmlere ait EDX grafiklerinde atomik olarak sırasıyla % 1.64, % 1.92, % 2.12, % 2.48 ve % 3.57 oranında Mg elementi olduğu belirlenmiştir. % 5, % 7, % 9, % 12 ve % 15 Mg katkılı PbS yarıiletken ince filmlerin optik band aralığı değerleri sırasıyla 1,73 eV; 1,89 eV; 2,03 eV; 2,38 eV ve 2,43 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler incelendiğinde Mg katkı oranı arttıkça yarıiletken ince filmlerin optik band aralıklarının arttığı görülmüştür.

Katkısız ve sırasıyla %5, %7, %9, %12 ve %15 Mg katkılı PbS yarıiletken ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde Mg katkılı tüm ince film numunelerinin katkısız PbS numunesine göre daha iyi optik geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. %15 Mg katkılı PbS yarıiletken ince film numunesinde en yüksek optik geçirgenlik elde edilmiştir. Ayrıca PbS ince film numunelerinin optik geçirgenlik değerlerinin Mg katkı oranının artışı ile artış gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

CBD metoduyla PbS ince film üretim parametrelerinin kemometrik yöntemler kullanılarak optimize edilmesi ilk kez bu çalışma ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yüksek oranda Mg katkısının PbS ince filmlere etkisi ilk kez bu çalışmada incelenmiştir. Bu nedenle elde edilen sonuçların gelecekteki benzer çalışmalara örnek olacağı kanaatindeyiz. Ayrıca bu araştırma sonuçlarının her geçen gün daha da ilgi çeken güneş pili alanındaki farklı çalışmalara önemli bir katkı sağlayacağını düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

- Aydoğan, Ş., 2011. **Katıhal fiziği**, 1. Basım, Nobel Yayın Dağıtım, 616 s, Ankara.
- Baghdad, R., Kharroubi, B., Abdiche, A., Bousmaha, M., Bezzerrouk, M.A., Zeinert, A., El Marssi, M., Zellema K., 2012. Mn doped ZnO nanostructured thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, **Supperlattices and Mikrostructures** 52, 711-721.
- 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.
- Chidambara, K. Muhammad, G. Chidambaram, K. Deshmukh, K. 2016. Influence of nickel on the structural, optical and magnetic properties of PbS thin films synthesized by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. **Materials Letters** 164, 108-110.
- Das, R., Kumar, R. 2012. Preparation of nanocrystalline PbS thin films and effect of Sn doping and annealing on their structural and optical properties, **Materials Research Bulletin** 47, 239-246.
- Gassoumi, A, Alleg, S, Turki, N. 2016. Influencing the structural, microstructural and optical properties of PbS nanocrystalline thin films by Mg doping. **Journal of Molecular structure** 1116, 67-71.
- Güneri E., Kariper A. 2012. Optical properties of amorphous CuS thin films deposited chemically at different pH values, **Journal of Alloys and Compounds**, 516, 20-26.
- Güneri, F. Göde, F. Çevik, S. 2015. Influence of grain size on structural and optic properties of PbS thin films produced by SILAR method. **Thin Solid Films** 589, 578-583.
- Kahraman S., 2010. **ZnO yarıiletken yapılarının üretilmesi ve karakterizasyonu**, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsü, Antakya.

- Kariper A., Guneri E., Gode F., Gumus C., Ozpozan T. 2011. The structural, electrical and optical properties of CdS thin films as a function of pH, **Materials Chemistry and Physics**, 129, 183-188.
- Kumar, R., Das, R., Gupta, M., Ganesan, V. 2014. Preparation of nanocrystalline Sb doped PbS thin films and their structural, optical, and electrical characterization, **Superlattices and Microstructures**, 75, 601-612.
- Mathur, N., Joshi, R.K., Subbaraju, G.V. Sehgal, H.K. 2004. Solution grown $Pb_{1-x}Co_xS$ semiconductor nanoparticle films, **Physica E**, 23, 56-60.
- 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.
- Nien Y.T., Chen I.G. 2009. Rapid thermal annealing of chemical bath-deposited Cu_xS films and their characterization, **Journal of Alloys and Compounds**, 471, 553-556.
- Palomino-Merino, R., Portillo-Moreno, O., Chaltel-Lima, L.A., Gutiérrez Pérez, R., M. de Icaza-Herrera, M., Castaño, V.M. 2013. Chemical Bath Deposition of $PbS:Hg^{2+}$ Nanocrystalline Thin Films, **Journal of Nanomaterials**, 2013, doi:10.1155/2013/507647.
- 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.
- Pentia, E., Pintilie, L., Botila, T., Pintilie, I., Chaparro, A., Maffiotte, C. 2003. Bi influence on growth and physical properties of chemical deposited PbS films, **Thin Solid Films**, 434, 162-170.
- 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 TiO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering, **Applied Surface Science**, 257, 10869-10875.

- Preetha, K.C., Murali, K.V., Ragina, A.J., Deepa, K., Remadevi, T.L. 2012. Effect of cationic precursor pH on optical and transport properties of SILAR deposited nano crystalline PbS thin films, **Current Applied Physics**, 12, 53-59.
- Preetha, K.C., Remadevi, T.L. 2012. Effect of Al in corporation on the structural, morphological, optoelectronic and transport properties of PbS thin films, **Physica B**, 407, 4173-4181.
- Preetha, K.C., Remadevi, T.L. 2014. The effect of introducing Al ions in cationic deposition bath on as-prepared PbS thin film through SILAR deposition method, **Materials Science in Semiconductor Processing**, 24, 179-186.
- 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.
- Rajashree, C. Balu, A. Nagarethinam, V. 2016. Enhancement in the physical properties of spray deposited nanostructured ternary PbMgS thin films towards optoelectronic applications **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 27:5070-5078.
- 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.
- Sakthi Sudar Saravanan, R., Meena, M., Pukazhselvan, D., Mahadevan, C.K. 2015. Structural, optical and electrical characterization of Mn²⁺ and Cd²⁺ doped/co-doped PbS nanocrystals, **Journal of Alloys and Compounds**, 627, 69-77.
- Thangavel, S., Ganesan, S., Chandramohan, S., Sudhagar, P., Kang, Y.S., Hong, C.H. 2010. Band gap engineering in PbS nanostructured thin films from near-infrared down to visible range by in situ Cd-doping, **Journal of Alloys and Compounds**, 495, 234-237.
- Thangavel, S., Ganesan, S., Saravanan, K. 2012. Annealing effect on cadmium in situ doping of chemical bath deposited PbS thin films, **Thin Solid Films**, 520, 5206-5210.

- Touati, B., Gassoumi, A., Alfaify, S., Kamoun-Turki, N. 2015. Optical, morphological and electrical studies of Zn:PbS thin films, **Materials Science in Semiconductor Processing**, 34, 82-87.
- T.S. Reddy, M.C.S. Kumar, Effect of substrate temperature on the physical properties of co-evaporated Sn₂S₃ thin films, **Ceramics International** 42 (2016) 12262–12269.
- Uluadaođlu, E., 2008. **Co, Mn, Nd katkılı SiO₂ ve SiO₂ – TiO₂ iince filmlerin elde edilmesi ve optik özellikleri.** Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yongjuan, L., Xu, M., Gewen, Y., Junhong, J. 2011. In situ growth of CuS thin films on functionalized self-assembled monolayers using chemical bath deposition, **Journal of Colloid and Interface Science**, 356, 726-733.
- 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., Kahraman, S. 2015. The effects of coumarin additive on the properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition. **Ceramics International** 41, 472-4734.
- 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.

Zheng, X., Gao, F. Ji, F. Wu, H. Zhang, J. Hu, X. Xiang, Y. 2015. Cu-doped PbS thin films with low resistivity prepared via chemical bath deposition. **Materials Letters**, 128-130.

Znaidi L. 2010. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, **Materials Science and Engineering B**, 174, 18-30.



ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1989 yılında Kayseri’de doğdu. İlkokul ortaokul ve lise eğitimini İstanbul Silivri’de tamamladı. 2008 yılında başladığı Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2012 yılında mezun oldu. 2013 Ocak ayında Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümü’nde Analitik Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2016 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Pedagojik Formasyon Eğitimini tamamladı.

