

**İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİLMLEİN SPREY ISIL ERGİME YÖNTEMİ  
İLE ÜRETİLMESİ VE ELEKTRO-OPTİK KARAKTERİZASYONLARININ  
YAPILMASI**

**EZGİ ULUER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MİKRO VE NANO TEKNOLOJİ**

**TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2013**

**ANKARA**

Fen Bilimleri Enstitü onayı

---

Prof. Dr. Ünver KAYNAK

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

---

Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ

Anabilim Dalı Başkanı

Ezgi ULUER tarafından hazırlanan İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİLMLEİN SPREY ISIL ERGİME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ VE ELEKTRO-OPTİK KARAKTERİZASYONLARININ YAPILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

---

Doç. Dr. Nurdan SANKIR

Tez Danışmanı

---

Prof. Dr. Mehmet PARLAK

Yardımcı Tez Danışmanı

Tez Jüri Üyeleri

Başkan: Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ

Üye : Doç. Dr. Nurdan SANKIR

Üye : Prof. Dr. Mehmet PARLAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali BOZBEY

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zeynep OBALI

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ezgi ULUER

**Üniversitesi** : TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi  
**Enstitüsü** : Fen Bilimleri  
**Anabilim Dalı** : Mikro ve Nano Teknoloji  
**Tez Danışmanları** : Doç. Dr. Nurdan SANKIR  
Prof. Dr. Mehmet PARLAK  
**Tez Türü ve Tarihi** : Yüksek Lisans – Nisan 2013

**Ezgi ULUER**

**İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİMLERİN SPREY ISIL ERGİME YÖNTEMİ  
İLE ÜRETİLMESİ VE ELEKTRO-OPTİK KARAKTERİZASYONLARININ  
YAPILMASI**

**ÖZET**

İnce film güneş pili uygulamalarında tampon tabaka olarak genellikle kadmiyum sülfür (CdS) kullanılmaktadır. Ancak kadmiyumun toksik etkilerinden dolayı yerine farklı alternatifler aranmaktadır. Bu tez çalışması dahilinde üretilen indiyum sülfür (InS) filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri bakımından CdS ince filmlerin yerini alabilecek performansa sahip oldukları anlaşılmıştır. Ayrıca tez kapsamında kullanılan spreysel ısıl ergime yöntemi (spreysel piroliz) standard üretim metodu olan vakum tabanlı yöntemlere kıyasla çok daha maliyet etkin olup InS ince filmlerin geniş yüzeyli üretimlerinde kullanılma potansiyeli yüksektir. Bu kapsamda yapılan çalışmada InS ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde üretim koşullarının etkisi araştırılmıştır. Kontrollü deneyler gerçekleştirilerek solüsyon akış hızı, altta sıcaklığı, çözücü cinsi, stokiometri ve katkılama etkisi gibi üretim koşullarının performans ile ilişkisi saptanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile filmlerin yüzey morfolojileri incelenmiş kalınlıkları hesaplanmıştır. X-Işınları Kırınım Cihazı (XRD) ile filmlerin yapısal özellikleri incelenmiştir, Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi ile filmlerin optik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca ince filmlerin elektriksel özelliklerini inceleyebilmek için I-V ölçümleri alınmıştır. Yapılan tüm bu kontrollü çalışmalar sonucunda en iyi InS ince film üretimi için gerekli parametreler seçilmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak, 1,0 ml/dk solüsyon akış hızı, 300°C altta sıcaklığı optimum değerler olarak belirlenmiştir. In/S oranı 1/8 olan ince filmlerde en iyi fotohassasiyet değeri elde edilmiş ve katkılama çalışması ile filmlerin özellikle yapısal özelliklerinde iyileşmeler saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** İndiyum Sülfür ince film, spreysel piroliz, tampon tabaka.

**University** : **TOBB University of Economics and Technology**  
**Institute** : **Institute of Natural and Applied Sciences**  
**Science Program** : **Micro and Nano Technology**  
**Supervisor** : **Associate Professor Nurdan SANKIR**  
**Co-Supervisor** : **Professor Mehmet PARLAK**  
**Degree Awarded and Date** : **M.Sc. – April 2013**

**Ezgi ULUER**

**DEPOSITION OF INDIUM SULFIDE THIN FILMS VIA SPRAY  
PYROLYSIS TECHNIQUE AND PERFORMED ELECTRO-OPTIC  
CHARACTERIZATION**

**ABSTRACT**

In thin film solar cells applications, cadmium sulfide (CdS) is generally used as buffer layer. But, alternative buffer layers are searched due to the toxic effects of cadmium. It is understood that structural, optical and electrical properties of indium sulfide (InS) thin films studied in this thesis can be used as a buffer layer in thin film solar cells instead of CdS thin films. Also, spray pyrolysis method studies is much more cost effective than standard production methods that based on vacuum and with this method large surface InS thin film production method. To find the best InS buffer layer, while producing InS thin films by using spray pyrolysis technique, some of the production parameters have been chaged. The neccessary optimizations where carried out to obtain the effective thin films. These parameters are infuse rate, substrate temperature, solvent, stoichiometry and doping effect on InS thin film. The structural, morphological, electrical and optical properties of InS thin films deposited on soda lime glass with spray pyrolysis technique have been analyzed by using some charaterization methods. The surface morphologies of thin films have been investigated by using Scannig Electron Microscopy (SEM). Moreover, X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD) has been used to investigate the structural properties. Also, the optical properties were determined by using UV-Vis Spectroscopy. Besides, to obtain electrical properties of films I-V measurements have been performed. After all these experiments, 1.0 ml/min infuse rate and 300<sup>0</sup>C substrate temperature are determined as optimum values. Futhermore, the best fotosensitivty value is measured when the In/S ratio is 1/8. Finally,the results indicated that doping studies have rised the structural species of InS thin films.

**Keywords:** Indium sulfide thin film, spray pyrolysis, buffer layer.

## TEŐEKKÖR

Öncelikle alıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danıőmanım Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR'a ve ortak danıőmanım Prof. Dr. Mehmet PARLAK'a, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Mikro ve Nano Teknoloji Bölümü öğretim üyelerine, Enerji Araştırmaları Laboratuvarı alıőma grubu arkadaşlarıma, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne ve bu çalıőmayı 110T326 numaralı projesiyle maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teőekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLoların LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
KISALTMALAR.....	xvii
SEMBOL LİSTESİ.....	xviii
BÖLÜM 1.....	1
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Güneş Pili Nedir?.....	1
1.2.İnce Film Güneş Pilleri.....	1
1.3.Tampon Tabaka.....	3
1.3.1.Kadmiyum Sülfür Tampon Tabaka.....	4
1.3.2.Alternatif Tampon Tabakalar.....	5
BÖLÜM 2.....	7
2.İNDİYUM SÜLFÜR.....	7
2.1.Giriş.....	7
2.2.Kristal Yapısı.....	7
2.3.Üretim Yöntemleri.....	9
2.3.1.Sprey Piroliz Yöntemi.....	9
2.4.Karakterizasyon Yöntemleri.....	12

2.4.1.X-Işınları Kırınım Cihazı(XRD).....	12
2.4.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	14
2.4.3.UV-Görünür Bölge (UV-VIS) Spektroskopisi.....	16
2.4.4.X Işını Foto Elektron Spektroskopisi (XPS).....	18
BÖLÜM 3.....	21
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
3.1.Mikroskop camı üzerine Ultrasonik Sprey Isıl Ergime (USP) Metodu ile İndiyum sülfür ince film üretimi.....	21
3.2.Akış Hızının İndiyum Sülfür (InS) İnce Film Üretiminde Etkisi.....	22
3.2.1.Giriş.....	22
3.2.2.Deneysel Kısım.....	23
3.2.3.Karakterizasyon ve Değerlendirmeler.....	23
3.2.3.1.Film Kalınlığı ve Morfolojisi.....	23
3.2.3.2.Optik Özellikler.....	27
3.2.3.3.Elektriksel Özellikler.....	29
3.2.3.4.Yapısal Özellikler.....	31
3.2.4.Değerlendirme.....	36
3.3.Sitokiyometrinin İndiyum Sülfür (InS) İnce Film Üretiminde Etkisi.....	36
3.3.1.Giriş.....	36
3.3.2.Deneysel Kısım.....	38
3.3.3.Karakterizasyon ve Değerlendirmeler.....	39
3.3.3.1.Film Kalınlığı ve Morfolojisi.....	39
3.3.3.2.Optik Özellikler.....	42
3.3.3.3.Elektriksel Özellikler.....	44



3.3.3.4.Yapısal Özellikler.....	46
3.3.4.Değerlendirme.....	50
3.4.Altaş sıcaklığının indiyum sülfür (InS) ince film üretiminde etkisi.....	51
3.4.1.Giriş.....	51
3.4.2.Deneysel Kısım.....	53
3.4.3.Karakterizasyon ve Değerlendirmeler.....	53
3.4.3.1.Film Kalınlığı ve Morfolojisi.....	53
3.4.3.2.Optik Özellikler.....	55
3.4.3.3.Elektriksel Özellikler.....	56
3.4.3.4.Yapısal Özellikler.....	57
3.4.4.Değerlendirme.....	59
3.5.Çözücünün indiyum sülfür (InS) ince film üretiminde etkisi.....	59
3.5.1.Giriş.....	59
3.5.2.Deneysel Kısım.....	61
3.5.3.Değerlendirme.....	64
3.6.Katkılamamanın indiyum sülfür (InS) ince film üretiminde etkisi.....	64
3.6.1.Giriş.....	64
3.6.2.Deneysel Kısım I.....	66
3.6.2.1.Karakterizasyon ve Değerlendirmeler.....	68
3.6.2.1.1.Film Kalınlığı ve Morfolojisi.....	68
3.6.2.1.2.Optik Özellikler.....	70
3.6.2.1.3.Elektriksel Özellikler.....	72
3.6.2.1.4.Yapısal Özellikler.....	73
3.6.3.Deneysel Kısım II.....	75

3.6.3.1.Karakterizasyon ve Değerlendirmeler.....	76
3.6.3.1.1.Optik Özellikler.....	76
3.6.3.1.2.Elektriksel Özellikler.....	78
3.6.4.Deneysel Kısım III:Gümüş Katkılama ve Isıl İşlem Etkisi.....	79
3.6.4.1.Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler.....	80
3.6.4.1.1.Film Kalınlığı ve Morfolojisi.....	80
3.6.4.1.2.Optik Özellikler.....	82
3.6.4.1.3.Elektriksel Özellikler.....	85
3.6.4.1.4.Yapısal Özellikler.....	86
3.6.4.2.Isıl İşlem Etkisi.....	88
3.6.4.3Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler.....	89
3.6.4.3.1.Optik Özellikler.....	89
3.6.4.3.2.Elektriksel Özellikler.....	91
3.6.4.3.3.Yapısal Özellikler.....	92
3.6.5.Deneysel Kısım IV.....	93
3.6.5.1.Farklı Metallerin Katkılanması.....	93
3.6.5.2.Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler.....	94
3.6.5.2.1.Film Kalınlığı ve Morfolojisi.....	94
3.6.5.2.2.Optik Özellikler.....	96
3.6.5.2.3.Elektriksel Özellikler.....	99
3.6.5.2.4.Yapısal Özellikler.....	100
3.6.5.3.Isıl İşlem Etkisi.....	101
3.6.5.4.Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler.....	102
3.6.5.4.1.Optik Özellikler.....	102

3.6.5.4.2.Elektriksel Özellikler.....	104
3.6.5.4.3.Yapısal Özellikler.....	105
3.6.6.Değerlendirme.....	106
BÖLÜM 4.....	108
4.SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	108
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	116

## TABLULARIN LİSTESİ

<b>Tablo</b>		<b>Sayfa</b>
Tablo 3.1.	Akış hızlarına göre ince filmlerin kalınlıkları	26
Tablo 3.2.	InS ince filmlerin atomik yüzde oranları	27
Tablo 3.3.	In:S oranı 1:3 olan filmlerin bant aralık değerleri	29
Tablo 3.4.	InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri	30
Tablo 3.5.	Akış hızlarına göre InS filmlerin özdirenç değerleri	30
Tablo 3.6.	In:S 1:3 oranındaki filmlerin tanecik boyutu	33
Tablo 3.7.	InS oranına göre ince filmlerin kalınlıkları	41
Tablo 3.8.	InS ince filmlerin atomik yüzde oranları	41
Tablo 3.9.	InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri	45
Tablo 3.10.	Farklı sitokiyometrilere InS filmlerin özdirenç değerleri	45
Tablo 3.11.	InS ince filmlerin tanecik boyutu	48
Tablo 3.12.	Alttaş sıcaklığına göre InS ince filmlerin kalınlık değerleri	55
Tablo 3.13.	InS ince filmlerin bant aralık değerleri	55
Tablo 3.14.	Farklı alttaş sıcaklığında hazırlanan InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri	57
Tablo 3.15.	Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen InS ince filmlerin tanecik boyutları	58
Tablo 3.16.	InS ince film üretiminde çözücü etkisi	62
Tablo 3.17.	Ag katkılama oranlarına göre ince filmlerin kalınlıkları	69
Tablo 3.18.	Üretilen InS ince filmlerin elementel içerik yüzde oranları	70
Tablo 3.19.	Katkılanmış InS ince filmlerin bant aralık değerleri	72
Tablo 3.20.	InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri	73
Tablo 3.21.	InS ince filmlerin yığın özdirenç değerleri	73
Tablo 3.22.	InS ince filmlerin katkılama oranına göre tanecik boyutu	75
Tablo 3.23.	Farklı katkılama oranlarındaki örneklerin fotohassasiyet değerleri	78
Tablo 3.24.	InS ince filmlerin katkılama oranlarına göre özdirenç değerleri	79
Tablo 3.25.	Ag katkılama oranlarına göre ince filmlerin kalınlıkları	82
Tablo 3.26.	Ag katkılanmış InS ince filmlerin atomik yüzde oranları	82

Tablo 3.27.	Katkılanmış InS ince filmlerin $E_g$ değerleri	85
Tablo 3.28.	InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri	86
Tablo 3.29.	InS ince filmlerin özdirenç değerleri	86
Tablo 3.30.	Ag katkılama çalışmasında üretilen InS filmlerin tanecik boyutu	88
Tablo 3.31.	Isıl işlem sonrası katkılanmış InS ince filmlerin $E_g$ değerleri	91
Tablo 3.32.	Isıl işlem sonrası katkılanmış InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri	91
Tablo 3.33.	InS ince filmlerin özdirenç değerleri	92
Tablo 3.34.	Ag katkılanmış InS filmlerin tanecik boyutu	93
Tablo 3.35.	InS ince filmlerin kalınlıkları	96
Tablo 3.36.	InS ince filmlerin atomik yüzde oranları	96
Tablo 3.37.	Katkılanmış InS ince filmlerin $E_g$ değerleri	99
Tablo 3.38.	InS ince filmlerin %1 katkılanmasıyla elde edilen fotohassasiyet değerleri	99
Tablo 3.39.	Katkılanmış InS ince filmlerin özdirenç değerleri	100
Tablo 3.40.	Farklı metallerle katkılanmış InS ince filmlerin tanecik boyutları	101
Tablo 3.41.	Katkılanmış InS ince filmlerin $E_g$ değerleri	104
Tablo 3.42.	InS ince filmlerin %1 katkılanmasıyla elde edilen fotohassasiyet değerleri	104
Tablo 3.43.	InS ince filmlerin özdirenç değerleri	105
Tablo 3.44.	Katkılanmış InS ince filmlerin tanecik boyutu	106

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil		Sayfa
Şekil 1.1.	İnce film güneş pilinin kesit alanının şematik gösterimi	2
Şekil 2.1.	$\beta$ -In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> kristal örgüsü	8
Şekil 2.2.	a)sprey piroliz cihazı, b)sprey piroliz sistemi şematik gösterimi c)ultrasonik darbe etkili başlık şeması	11
Şekil 2.3.	Bir kristalde X-ışını kırınımı	13
Şekil 2.4.	Taramalı elektron mikroskopunun şematik görüntüsü	15
Şekil 2.5.	Çift ışık yollu UV-Vis spektroskopisi	17
Şekil 2.6.	X-ışını fotoelektron spektrometresi çalışma prensibi	20
Şekil 3.1.	(a) 1,5 ml/dk, 25 Paso, (b) 1,0 ml/dk, 35 Paso, (c) 1,0 ml/dk, 45 Paso ve (d) 1,0 ml/dk, 25 Paso 300°C’de ITO Kaplı cam üzerine InS kaplanmış ince filmlerin SEM resimleri	24
Şekil 3.2.	a) 0,5 ml/d, (b) 1,0 ml/d, (c) 1,5 ml/d, (d) 2,0 ml/d, (e) 2,5 ml/d akış hızıyla üretilmiş In:S oranı 1:3 olan indiyum sülfür (InS) ince filmlerin SEM resimleri	25
Şekil 3.3.	InS ince filmin SEM ile alınan kesit yüzey resmi	26
Şekil 3.4.	(a) 0,5 ml/d, (b) 1,0 ml/d, (c) 1,5 ml/d, (d) 2,0 ml/d, (e) 2,5 ml/d akış hızında hazırlanan InS ince filmlerin ( $ah\nu$ ) <sup>2</sup> karşı foton enerji grafiği.	28
Şekil 3.5.	InS ince filmlerin öz dirence karşı akış hızı grafiği	31
Şekil 3.6.	1:3 In:S oranındaki ince filmlerin XRD resimleri	32
Şekil 3.7.	InS ince filmlerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları	34
Şekil 3.8.	(a) 0,5ml/dk, (b) 1,0ml/dk, (c) 1,5 ml/dk, (d) 2,0ml/dk, (e) 2,5 ml/dk akış hızında üretilen InS ince filmlerin S-2p bölgesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	35
Şekil 3.9.	(a) 0,5ml/dk, (b) 1,0ml/dk, (c) 1,5 ml/dk, (d) 2,0ml/dk, (e) 2,5 ml/dk akış hızında üretilen InS ince filmlerin In-3d bölgesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	35

Şekil 3.10.	(a) 1:2, (b) 1:3, (c) 1:4, (d) 1:6, (e) 1:7 and (f) 1:8 In:S oranlarıyla üretilmiş olan indiyum sülfür (InS) ince filmlerin SEM resimleri	40
Şekil 3.11.	Farklı sitokiyometrilere hazırlanan InS ince filmlerin dalga boyuna karşı %T grafiği	42
Şekil 3.12.	(a) 1:2, (b) 1:3, (c) 1:4, (d) 1:6, (e) 1:7, (f) 1:8 In:S oranlarında hazırlanan InS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ karşı foton enerji grafiği	43
Şekil 3.13.	Farklı sitokiyometrilere hazırlanan InS ince filmlerin enerji bant aralığı ( $E_g$ ) değerleri	44
Şekil 3.14.	Farklı sitokiyometrilere hazırlanan InS ince filmlerin enerji bant aralığı ( $E_g$ ) değerleri	46
Şekil 3.15.	Farklı In:S oranındaki ince filmlerin XRD görüntüleri	47
Şekil 3.16.	(a) In:S oranı 1:2 olan InS ince filmlerin XPS spektrumu (b) In:S oranı 1:2 olan InS ince filmlerin In-3d bölgesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu (c) Tüm InS ince filmlerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	50
Şekil 3.17.	(a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C sıcaklıktaki indiyum sülfür (InS) ince filmlerin SEM resimleri	54
Şekil 3.18.	(a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, alttaş sıcaklığında hazırlanan InS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ karşı foton enerji grafiği	56
Şekil 3.19.	Farklı alttaş sıcaklığında hazırlanan InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri	57
Şekil 3.20.	Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen InS ince filmlerin XRD resimleri	58
Şekil 3.21.	Çözücünün etkisi çalışmasında üretilen InS filmler (a) InS-Sol-5 (b) InS-Sol-6 (c) InS-Sol-8 (d) InS-Sol-9 e) InS-Sol-13 (f) InS-Sol-17	63
Şekil 3.22.	Katkılama çalışmasında üretilen InS ince filmler	67
Şekil 3.23.	Ag katkılama oranları (a) %0,25, (b) %0,50, (c) %0,75, (d) %1,0 olan InS ince filmlerin SEM görüntüleri	68

Şekil 3.24.	Ag katkılama oranları (a) %0,25, (b) %0,50, (c) %0,75,(d) %1,0 olan InS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ karşı foton enerji grafikleri	71
Şekil 3.25.	Katkılanmış InS ince filmlerin XRD resimleri	74
Şekil 3.26.	Katkılanma oranlarına göre InS ince filmlerin dalga boyuna karşı %T grafiği	77
Şekil 3.27.	Katkılanma oranlarına göre InS ince filmlerin bant aralık değerleri	77
Şekil 3.28.	Ag katkılama oranları (a) %0, (b) %0,5, (c) %1,0, (d) %2,0 olan InS ince filmlerin SEM görüntüleri	81
Şekil 3.29.	InS ince filmlerin geçirgenliklerinin spektral değişimi	83
Şekil 3.30.	Ag katkılama oranları (a) %0, (b) %0,50, (c) %1,0, (d) %2,0 olan InS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ karşı foton enerji grafikleri	84
Şekil 3.31.	Katkılanmış InS ince filmlerin XRD ölçümleri	87
Şekil 3.32.	Isıl işlem sonrası InS ince filmlerin dalga boyu bağımlı geçirgenlik grafikleri	89
Şekil 3.33.	Ag katkılama oranları (a) %0, (b) %0,50, (c) %1,0, (d) %2,0 olan InS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ karşı foton enerji grafikleri	90
Şekil 3.34.	Isıl işlem sonrası Ag katkılanmış InS ince filmlerin XRD ölçümleri	92
Şekil 3.35.	(a) %1 Cu, (b) %1 Sn, (c) %1 Ag ile katkılanmış InS ince filmlerin SEM görüntüleri	95
Şekil 3.36.	InS ince filmlerin dalga boyuna karşı % Geçirgenlik (T) grafikleri	97
Şekil 3.37.	(a) %1 Cu, (b) %1 Sn, (c) %1 Ag katkılanmış InS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ karşı foton enerji grafikleri	98
Şekil 3.38.	Katkılanmış InS ince filmlerin XRD ölçümleri	100
Şekil 3.39.	Isıl işlem sonrası katkılanmış InS ince filmlerin dalga boyuna bağlı Geçirgenlik (T) grafikleri	102
Şekil 3.40.	(a) %1 Cu, (b) %1 Sn, (c) %1 Ag katkılanmış InS ince filmlerin ısıtıl işlem sonrası $(\alpha h\nu)^2$ karşı foton enerji grafikleri	103
Şekil 3.41.	Katkılanmış InS ince filmlerin XRD ölçümleri	105



## KISALTMALAR

### Kısaltmalar Açıklama

<b>ALCVD</b>	Atomik Katman Kimyasal Buhar Biriktirme
<b>ALD</b>	Atomik Katman Kaplama
<b>CBD</b>	Kimyasal Banyo Depolama
<b>CIGS</b>	Bakır İndiyum Galyum Sülfür
<b>ILGAR</b>	İyonik Katman Gaz Reaksiyonu
<b>JCPDS</b>	Toz Kırınımı Standartları Ortak Komisyonu
<b>MOCVD</b>	Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
<b>PS</b>	Fotohassasiyet
<b>PVD</b>	Fiziksel Buhar Biriktirme
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TCO</b>	Saydam İletken Oksit Tabaka
<b>USP</b>	Ultrasonik Sprey Isıl Ergime
<b>UV-Vis</b>	Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi
<b>XPS</b>	X-Işını Foto Elektron Spektroskopisi
<b>XRD</b>	X-Işınları Kırınım Cihazı

## SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>A</b>	Absorbans
<b><math>\alpha</math></b>	Optik absorpsiyon katsayısı
<b>b</b>	Yol uzunluğu
<b><math>\beta</math></b>	Açısal çizgi genişliği
<b>c</b>	Konsantrasyon
<b>d</b>	Tanecik boyutu
<b><math>E_b</math></b>	Bağlanma enerjisi
<b><math>E_g</math></b>	Yasak bölge enerji bant aralık değerleri
<b><math>E_k</math></b>	Kinetik enerji
<b><math>\epsilon</math></b>	Molar kaybolma katsayısı
<b>h</b>	Plank sabiti
<b><math>\lambda</math></b>	Dalga boyu
<b><math>I_D</math></b>	Karanlıkta ölçülen akım
<b><math>I_L</math></b>	Işık altında ölçülen akım
<b>w</b>	Spektrometrenin iş fonksiyonu
<b><math>\theta</math></b>	Bragg açısı
<b>T</b>	Geçirgenlik
<b>v</b>	Frekans

## BÖLÜM 1

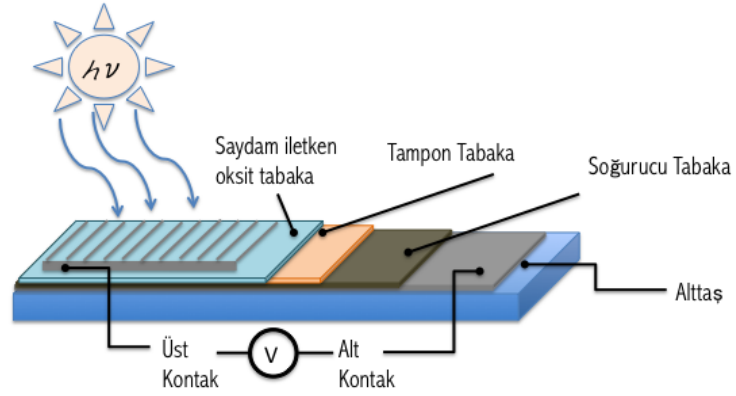
### 1. GİRİŞ

#### 1.1. Güneş Pili Nedir?

Güneş pilleri, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Güneş pillerinin çalışma prensibi, fotovoltaiik etkiyle tanımlanır ve ilk defa Becquerel tarafından bulunmuştur [1]. Fotovoltaiik cihazların temelinde iki yarı iletken ve onların oluşturduğu p-n eklemi yatmaktadır. Günümüzde en çok kullanılan güneş pilleri silisyum tabanlı güneş pilleridir. Ancak, yüksek maliyet değerleri ve üretim teknolojisinin kompleks olması sebebiyle silisyum yerine alternatif malzemeler ve üretim yöntemleri aranmaktadır [2]. İnce film güneş pilleri az malzeme kullanımına olanak sağladığı ve kısa sürede üretilebildiği için en iyi alternatif teknolojilerden biridir [3].

#### 1.2. İnce Film Güneş Pilleri

İnce film güneş pilleri, mikrometre seviyesinde kalınlığı olan film formuna getirilmiş farklı maddelerin birleşiminden oluşurlar. Başka bir değişle, güneş filmleri birbirinden farklı katmanlardan oluşurlar [4]. Şekil 1’de de görüldüğü gibi, bu katmanların en altında alttaş bulunur, diğer katmanlar bu alttaş üzerine büyütülür. Saydam iletken oksit tabaka (TCO), dış devreden akım geçmesine yardımcı olur. Tampon tabaka absorpsiyon kaybını en aza indirerek soğurucu tabaka ile eklem oluşturur ve oluşturulan akımı elektrotlara taşır. Soğurucu tabaka, iletim ya da yansıma kaybını en aza indirerek absorplanan ışıktan akım oluşturur, metal kontak tabaka ise alt elektrot olarak görev yapar. Kullanılan her bir malzeme farklı kimyasal ve fiziksel özelliğe sahiptir ve bu özellikler cihaz performansını etkiler. Bu yüzden, kullanılan her bir katmanın özelliklerini anlayabilmek güneş pili tasarımı için çok önemlidir.



Şekil 1.1. İnce film güneş pilinin kesit alanın şematik gösterimi

İnce film güneş pillerinde, soğurucu tabaka ve tampon tabaka birbirinden farklı malzemelerden yapılmalıdır ve bu malzemelerin yasak bölge enerji bant aralık değerleri ( $E_g$ ) birbirinden farklı olmalıdır.

İnce film güneş pillerinin en büyük avantajı, bu pillerin üretiminde az malzeme kullanılması böylece üretim maliyetinin düşük olmasıdır. İnce film güneş teknolojisinin diğer avantajları şu şekilde sıralanabilir [5,6]:

1. İnce film teknolojisinde birçok malzemenin ince filmini üretebilmek mümkündür.
2. Bir malzemenin ince filmini üretebilmek için birçok teknik mevcuttur. Fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal, plazma bazlı teknikler bunlardan bazılarıdır.
3. Üretim tekniklerine göre filmlerin mikro yapıları farklılık göstermektedir yani farklı metotlarla farklı özelliklerde filmler üretmek mümkündür.
4. İstenilen büyüklük, şekil ve alanda üretim yapılabilir.
5. Malzemelerin özellikleri, katılama işlemi ile kontrol edilebilir.
6. Bu teknoloji ile farklı eklemler kolayca oluşturulabilmektedir.
7. Farklı üretim yöntemleri ile aynı malzemenin farklı bant aralık değerleri, kompozisyon ve örgü sabitleri elde edilebilir.
8. Çok bileşenli malzemeler istenilen özelliklerde üretilebilir.

9. İstenilen optik özelliklerin sağlanabilmesi için ince filmlerin yüzeyi modifiye edilebilir.
10. İnce film üretimi için gerekli olan enerji ihtiyacı özellikle silisyum tabanlı piller ile karşılaştırıldığı zaman çok daha düşüktür.

Bütün bu özellikler göz önünde tutulduğu zaman ince film teknolojisi birçok diğer teknolojiye büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Bu avantajların yanı sıra ince film üretim teknolojilerinin gelişmesi ve maliyetlerinin etkin hale gelmesi ile yeni nesil pillerin üretiminde ince film teknolojisi tercih edilmektedir.

### **1.3. Tampon Tabaka**

İnce film güneş pillerinde tampon tabaka olarak yarı iletken malzemeler kullanılmaktadır. Genel olarak bu yarı iletken malzemelerden oluşan bu tabakanın görevi soğurucu tabaka ile bir eklem oluşturarak maksimum miktarda ışık alımını sağlamaktır [4]. Bu yüzden kullanılan materyalin minimum absorpsiyon kaybı sağlaması gerekmektedir. Ayrıca, tampon tabakanın görünen bölgede yüksek derecede optik geçirgenlik sağlayabilmesi için yüksek bant aralık değerine sahip olması gerekmektedir. Aynı zamanda bu materyallerin elektriksel öz dirençlerinin kayıplara sebep olacak şekilde yüksek olmaması gerekmektedir.

Tampon tabaka olarak kullanılan materyalin çalışma prensibi aslında yarı iletkenlerin çalışma prensibine dayanır. Yarı iletkenlerde pek çok uygulama elektronların banttan bantta taşınmasıyla ilgilidir. Fotonlar, elektronlara bant aralık enerjisinden daha çok enerji sağladıklarında elektronlar iletim bandına atlarlar, böylece elektriksel iletim sağlanmış olur ve fotoakım oluşmuş olur. Bu işlem tampon tabakanın da çalışma prensibinin temelidir.

İnce film güneş pillerinin verimini etkileyen önemli etkenlerden biri de tampon tabakanın kalınlığı ve kalitesidir. Kalkoprit güneş pillerinde, pil verimini arttırabilmek için optimum kalınlıktaki tampon tabakanın, soğurucu tabaka ve üst kontak katmanı arasında bulunması gerekmektedir. Tampon tabaka geniş bant aralık

değerine sahip olmalıdır böylece ekleme daha çok ışık girmesi sağlanmış olur. Bu da pillerin verimini arttırır. Bu konudaki bir diğer nokta ise ince filmlerdeki yığın rekombinasyonun ve ara yüz yoğunluğunun tampon tabakanın üretilmesi ile azaltılmasıdır ki bu da cihaz performansı için önemlidir [7]. Bu yüzden tampon tabakanın optimum kalınlığını ayarlamak gerekmektedir. Ayrıca, tampon tabakanın en önemli gerekliliklerinden biri gelen solar radyasyonların büyük kısmını yok edebilmesidir.

Son olarak, tampon tabaka olarak seçilen yarı iletkenlerin temel özelliklerini şu şekilde sıralayabiliriz,

1. Işık absorpsiyonunu sağlamak için geniş bant aralık değerine sahip olmalıdır.
2. Seçilen yarı iletken n-tipi olmalı ve soğurucu tabaka ile p-n eklemi oluşturabilmelidir.
3. Üretim işlemi ucuz, kolay ve geniş alan kaplamaya elverişli olmalıdır.

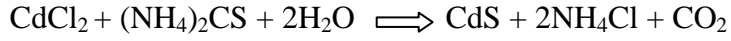
Bütün bu özellikler ele alındığında, ince film güneş pillerinde tampon tabaka olarak en çok tercih edilen yarı iletken madde Kadmiyum Sülfür (CdS)'dür. Fakat, kadmiyumun toksik etkilerinden dolayı başka maddeler de tampon tabaka olarak kullanımı araştırılmaktadır.

### **1.3.1. Kadmiyum Sülfür Tampon Tabaka**

Ticari olarak da üretimi yapılan kadmiyum telerür (CdTe) ve bakır-indiyum-galyum-sülfür (CIGS) gibi güneş pillerinde en çok tercih edilen tampon tabaka malzemesi kadmiyum sülfür (CdS)'dür [16]. CdS'nin ince filmlerinin üretiminde kullanılan pek çok teknik vardır. Hangi yöntemin tercih edileceğinin seçiminde dikkat edilen en önemli unsurlar; yöntemin kolay olması, ucuz olması ve geniş alan kaplamaya imkan sağlayabilmesidir. Bu açıdan CdS ince filmlerin üretiminde en çok kullanılan yöntem kimyasal banyo depolama (CBD) yöntemidir [8,9].

CdS, yarı iletken bir malzemedir. Yarı iletkenler periyodik tablonun II ve VI grubundadırlar. CdS de tipik II ve VI yarı iletken bileşik özelliklerini taşımaktadır. Yapısı ise termodinamik özelliklerine göre kübik çinko blende (fcc yapı) ya da hekzagonal Wurtzite (hekzagonal yapı) formdadır. Hekzagonal faz 25 ve 900°C'ler arasında kararlıdır. Kübik faz ise 400°C'nin altında kararlıdır. Tipik CdS hekzagonal yapıda, sarımsı renkte bir kristaldir [17].

İdeal tampon tabaka için CdS ince filmlerin kalınlık değeri 1000 Å'dan küçük, öz direnç değeri ise 50 ohm.m'den küçük olmalıdır [17]. Optik transmisyon değeri ise %90'ın üstündedir. CdS'ün üretimi için kullanılan temel reaksiyon ise şu şekildedir;



CdS, n-tipi bir yarı iletkenidir, direkt bant aralığına sahiptir ve geniş yasak bölge aralıklı yarı iletken sınıfındadır. İnce film güneş pillerinde, n-tipi CdS tampon tabaka, p-tipi CIGS ile heteroeklem oluşturmak için kullanılır.

Daha önce de bahsedildiği üzere, CdS ince film üretiminde en çok tercih edilen teknik CBD'dir. Bu metotla üretilen ince filmlerden en iyi verim elde edilmiştir. Bu tekniğin tercih edilmesinin en büyük sebebi başarıyla kompakt filmlerin oluşturulabilmesidir ama bu yöntem seri üretim için çok da uygun değildir çünkü yeterince hızlı değildir ve Cd'den dolayı toksik atık üretimi çoktur.

CdS ince film üretiminde tampon tabaka olarak en çok tercih edilen materyal olmasına rağmen özellikle son yıllarda kadminyumun toksik etkisinden arınmak için tampon tabaka olarak kullanılacak farklı materyaller aranmaktadır.

### **1.3.2. Alternatif Tampon Tabakalar**

İnce film güneş pili teknolojisinde CdS yerine tampon tabaka olarak kullanılacak yarı iletken malzemelerin sahip olması gereken bazı özellikler vardır. Bu malzemeler n

tipi yarı iletken olmalıdır ki soğurucu tabaka ile p-n eklemi oluşturabilsin. Ayrıca, maksimum ışık emilimini sağlamak için geniş bant aralığına sahip olmalıdır. Diğer bir önemli özellik ise ucuz ve basit bir yöntemle üretilabiliyor olmasıdır. Bu özellikler ele alındığında tampon tabaka olarak kullanılan bazı maddeler şunlardır: ZnS, ZnSe, ZnO, (Zn,Mg)O, In(OH)<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, InZnSe<sub>x</sub>. Bu malzemelerin üretiminde kullanılan bazı teknikler ise Atomik Katman Kaplama (ALD), Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD), İyonik Katman Gaz Reaksiyonu (ILGAR), Saçtırma, Termal Buharlaştırma ve Elektro Biriktirme'dir.

Bu alternatif tabakalardan İndiyum Sülfür (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), CBD metoduyla üretilen CdS'e en iyi alternatif tampon tabakalardan biridir. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ince film üretimi için en yaygın kullanılan teknikler ise CBD, ALD, evaporasyon ve saçtırmadır.

CBD tekniği kullanılarak üretilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tampon tabakalı güneş pillerinde %9,7 verim elde edildiği belirtilmiştir [10]. ALD yöntemi ile üretilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tampon tabakalı CIGS güneş pillerinde ise en yüksek verim sonuçları elde edilmiştir. %16,4 ve %12,9 raporlanan en yüksek verim değerleridir [11,12]. Buhar fazı biriktirme ve buharlaştırma gibi teknikler kullanarak üretilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> katmanlı CIGS cihazlarında ise %11,2 ve %12,4 oranlarında verim elde edildiği raporlanmıştır [13,14].

Günümüzde, CdS tampon tabakalı güneş pilleri hala en yüksek verime sahip olsa da CBD yöntemi ile üretilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tampon tabakalı Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> tabanlı güneş pilinde %15,7 verimle CdS'e iyi bir alternatif elde edilmiştir [15]. Böylece CdS'ün toksik etkisinden arınmış tampon tabakalar üretilmeye başlanmıştır.



## BÖLÜM 2

### 2. İNDİYUM SÜLFÜR: Özellikleri, Üretimi ve Karakterizasyonu

#### 2.1. Giriş

İndiyum Sülfür ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ), kararlı yapısı, geniş bant aralık değeri ve fotoiletim özellikleri [18] sayesinde optoelektronik ve fotovoltaik uygulamalar için önemli bir materyaldir [19, 20].

Bunların yanı sıra,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  tabanlı güneş pillerinde CdS yerine kullanılabilen önemli bir malzemedir. Bu malzeme sadece kadmiyumun toksik etkisini elemekle kalmaz aynı zamanda CdS'den daha geniş bir bant aralık değerine sahip olduğu için mavi dalga boyu bölgesinde ışık iletimini artırır [21]. Böylece, ince film güneş pili teknolojisinde,  $\text{ZnO}/\text{CuInS}_2$  heteroeklemlerde  $\text{In}_2\text{S}_3$  tampon tabaka olarak kullanılabilir [22].

#### 2.2. Kristal Yapısı

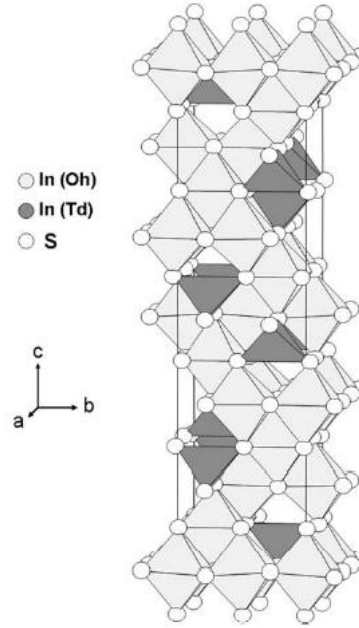
$\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\alpha$ -kübik,  $\gamma$ -trigonal ve  $\beta$ -tetragonal şeklinde olmak üzere 3 farklı yapıda kristallenebilir [23]. Genel olarak bulunduğu fazlar  $\alpha$  ve  $\beta$  fazıdır.  $\gamma$  fazı ise  $\text{In}_2\text{S}_3$ 'ün  $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstünde kararlı olduğu şeklidir [24].  $\alpha$  ve  $\beta$  fazları spinele benzer yapı olarak adlandırılırlar [25]. Fakat, normal spinel yapıdan farklıdır. Spinel yapı gibi tetrahedral ve oktahedral fazlardan oluşurlar fakat normal spinel yapıdan farklı olarak tetrahedral tarafın  $1/3$ 'ü boştur. Bu yüzden quasi-quaternary (yarı-dörtlü) bileşik olarak adlandırılırlar. Formülü şu şekildedir:  $[\text{In}_2]_{\text{oh}}[\text{In}_{2/3}]_{1/3}\text{TdS}_4$ . Tetrahedral taraftaki katyonik boşluklar ya istatistiksel olarak dağılmışlardır ya da örgünün c-ekseni boyunca dizilmişlerdir.  $\alpha$  fazında, boşluklar istatistiksel olarak dağılmışlardır ve yapı kübiktir. Örgü parametresi;  $c_a=1.0774\text{ nm}$ 'dir [26].

$\beta$  fazı ise, boşluklu yapısı sayesinde quadratic super cell (dörtgen süper hücre) diye adlandırılır ve bu süper hücre c-ekseni boyunca birbirine yapışmış 3 spinel bloktan oluşur.

Örgü parametreleri  $c_{\beta}=3 \times c_{\alpha}=3.2322$  nm'dir ve  $a_{\beta} = a_{\alpha}/\sqrt{2} = 0.7619$  nm.

$\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ 'ün bu örgü sistemi genel olarak şu şekilde formüle edilir:  $[\text{In}_6]_{\text{Oh}}[\text{In}_2]_{\text{Td}}\text{S}_{12}$  (Şekil 2.1) [27]

$\text{In}_2\text{S}_3$ 'ün bu  $\beta$ -fazı n-tipi bir yarı iletkenidir ve elektriksel iletkenliği doğrudan sülfür konsantrasyonuna bağlıdır. Sitokiyometrideki sülfür eksikliği elektron yoğunluğunu artırır. Yani n-tipi özelliği artırır.



Şekil 2.1.  $\beta$ -  $\text{In}_2\text{S}_3$  kristal örgüsü

Sonuç olarak, sıcaklık ve basınç değerlerine göre İndiyum Sülfür ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) üç farklı fazda bulunur;  $\alpha$ -kübik fazı,  $\gamma$ -trigonal fazı ve  $\beta$ -tetragonal fazı.  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $420^\circ\text{C}$ 'nin altında kararlıyken,  $\gamma$ -  $\text{In}_2\text{S}_3$   $754^\circ$ 'nin üstünde karalıdır [28, 29].  $\beta$ -  $\text{In}_2\text{S}_3$  ise spinel tipi yapıya sahiptir ve oda sıcaklığında bile kararlı bir yapıdadır [30,31]. Bütün bu

kristaller, n-tipi yarı iletkenlerdir. Genelde ince film teknolojisiyle üretilen filmler  $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  yapısına sahiptirler.

### 2.3. Üretim Yöntemleri

$\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerin pek çok farklı üretim tekniği mevcuttur. Bu teknikler şu şekilde sıralanabilir: Atomik katman kimyasal buhar biriktirme (ALCVD) [32], düşük basınç metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) [33], atomik katman epitaksi (ALE) [34,35], spreyl piroliz [36-38], kimyasal banyo biriktirmesi (CBD) [39], ana katmana ısıl işlem (annealing of elemental layer) [40], molibden disülfid üzerine metal buharlaştırma [41], fiziksel buhar biriktirme (PVD) [16,42]. Bu teknikler içinden çalışmalarımızda bizim tercih ettiğimiz spreyl piroliz yöntemidir ve bu yöntem aşağıda anlatılmaktadır.

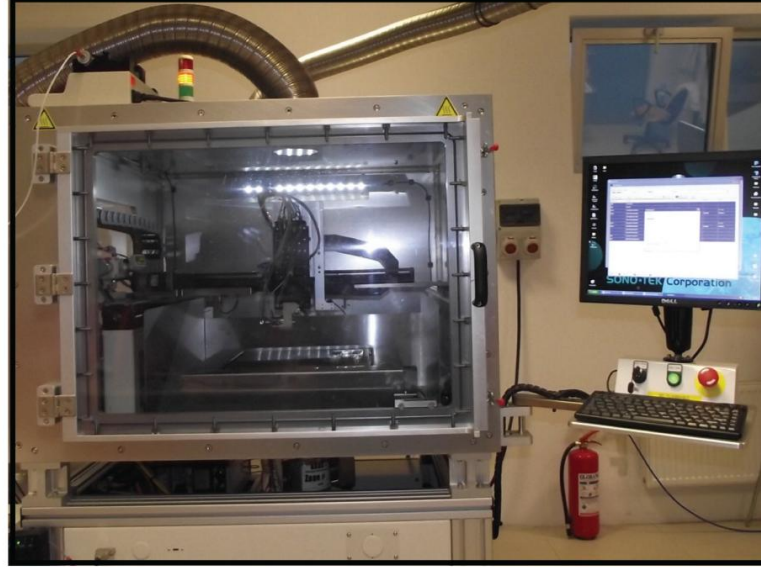
#### 2.3.1. Spreyl Piroliz Yöntemi

İnce film üretiminde kullanılan pek çok teknik vardır bu tekniklerden spreyl piroliz yöntemi,  $\text{In}_2\text{S}_3$  üretiminde tercih edilen tekniklerden biridir çünkü  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince film üretimi için basit ve ucuz bir yöntemdir.

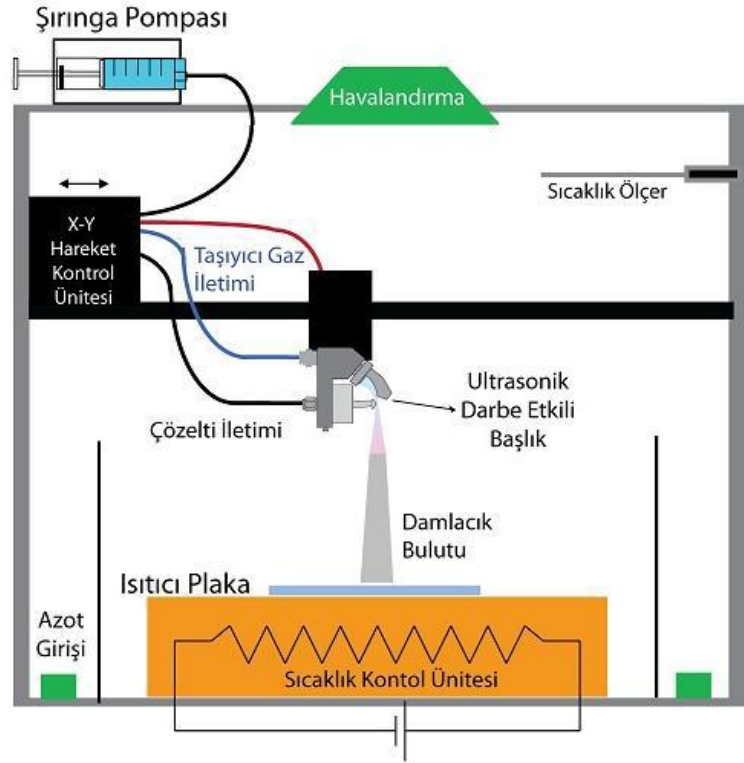
Spreyl piroliz metodu vakuma dayalı olmayan yöntemlerden birisidir. Bu yöntem birçok malzemenin üretimine uygunluğundan dolayı özellikle yarıiletken teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [10]. Spreyl piroliz yönteminin çalışma prensibi, elde edilmesi istenen maddenin metal tuzlarını içeren solüsyonun bir alttaş üzerine püskürtülerek depolanmasıdır. Bu depolanma prosedürü sabit bir alttaş sıcaklığında yapılmaktadır. Sıcak alttaş yüzeyi ile karşılaşan solüsyonun çözücüsü uçmakta geri kalan bileşikler kendi aralarında endotermik reaksiyona girerek istenilen yarıiletken malzeme yüzeye depolanmaktadır böylece istenilen malzemenin ince filmleri alttaş üzerine büyütülmektedir.

Spreyl piroliz sistemi genel olarak spreyl başlığı, spreyl solüsyonu (şırınga pompasında bulunur, başlık yardımıyla alttaş yüzeyine püskürtülür), alttaş ısıtıcısı (ısıtıcı plaka),

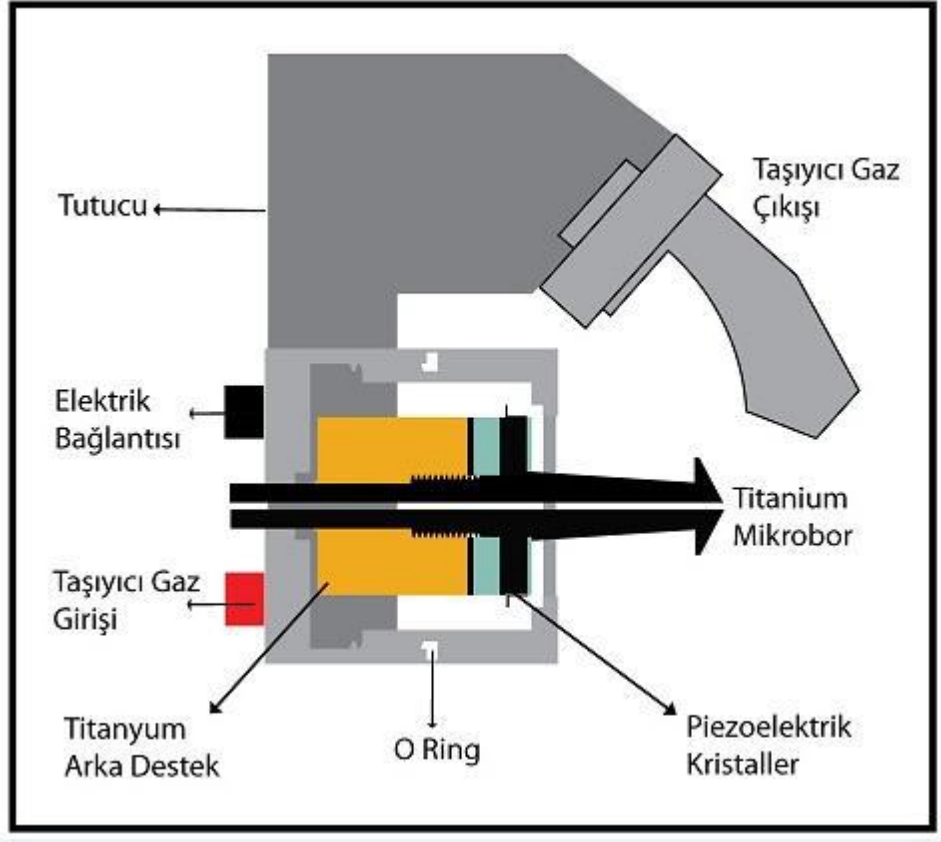
sıcaklık kontrolörü, hava kompresörü gibi temel parçalardan oluşmaktadır. Şekil 2.2. TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Enerji Araştırmaları Laboratuvarında bulunan sprey piroliz sisteminin fotoğrafını ve şematik çizimini göstermektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.2. a) spre piroliz cihazı, b) spre piroliz sistemi şematik gösterimi, c) ultrasonik darbe etkili başlık şeması

Sprey ısı erime yöntemi ile üretilen malzemenin özellikleri üretim parametreleri ile doğrudan ilişkilidir [11]. Bu parametrelerden en önemlileri solüsyonun atomizasyon yapılıma şekli, taşıyıcı gazın cinsi, basıncı, alttaş sıcaklığı, başlık ile alttaş arasındaki mesafesi olarak sıralanabilir.

Bu yöntem güneş pili teknolojisinde ilk defa Chamberlin ve Skarman tarafından 1966 yılında CdS büyütülerek kullanılmıştır [12] ve o günden bu yana ince film üretiminde spre piroliz yöntemi kullanılmaktadır. Bu tekniğin avantajları şu şekilde sıralanabilir;

1. Sprey piroliz yöntemi düşük maliyetli bir yöntemdir.
2. Uygulama yöntemi diğer metotlara göre kolay ve basittir.
3. Bu yöntem büyük alanlara uygulanabilirlik sağlamaktadır.
4. Sprey piroliz yöntemi sayesinde istenilen kalınlıkta film üretimi yapılabilmektedir.
5. Sprey piroliz yönteminde vakumla üretim yöntemlerinde gerekli olan yüksek saflıkta hedef kaynağına ihtiyaç yoktur.
6. Bu teknikte kullanılan parametreler kolayca değiştirilebilmektedir ve böylece filmin büyüme hızı kolaylıkla kontrol edilebilir.

Bütün bu avantajları sayesinde sprej piroliz yöntemi  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince film üretiminde tercih edilen tekniklerden biridir. Bu yöntem kullanılarak homojen ve kusursuz filmler üretilebilmektedir.

## **2.4. Karakterizasyon Yöntemleri**

Üretilen ince filmlerin optik, elektriksel ve yapısal değerlendirmeleri için kullanılan pek çok karakterizasyon yöntemi vardır. Farklı tekniklerle büyütülen ince filmler farklı özellikler gösterebilmektedir ve bu özellikler farklı karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan karakterizasyon yöntemleri aşağıda anlatılmaktadır.

### **2.4.1. X-Işınları Kırınımı (XRD)**

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzenli bir şekilde tekrarlanan bir desene benzeyen atomik yapılardan oluşur [43]. Bu sebeple, katıların kristal yapısı, yapıyı oluşturan atom grupları ya da moleküllerin belli bir geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. Kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların bu geometrik dizilişleri ilk kez Max van Laue tarafından X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir [44].

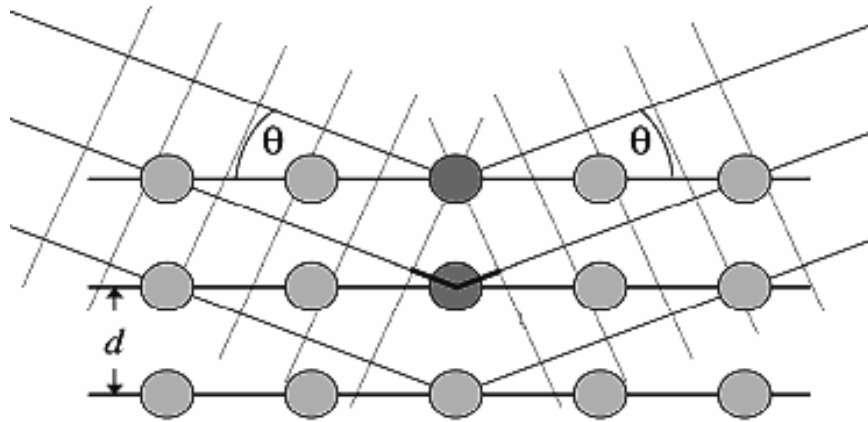
Bir malzemenin atomik yapısını görüntüleyebilmek için, yüksek çözünürlüğe sahip elektron mikroskopları da kullanılabilir. Fakat yapıları bilinmeyen

malzemelerin araştırılması veya yapısal parametrelerini tayin etmek için elektron mikroskopları yeterli olmamaktadır bu yüzden kırınım tekniklerini kullanmak gerekmektedir [45].

Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınım metodudur. Bu sebeple bu teknik ince film analizi için de çok uygun bir yöntemdir. Bu yöntemin uygunluğu temelde iki nedene dayanmaktadır. Birincisi X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik, yapısal araştırmalarda kullanılmasını sağlamaktadır. İkincisi ise, X-ışını kırınım teknikleri, yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez ya da zarar vermez [45].

X-ışınları kristal yapı üzerine geldiğinde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar (Şekil 2.3). Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunun en basit şekli aşağıdaki formül ile gösterilir [46].

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$



Şekil 2.3. Bir kristalde X-ışını kırınımı

X-ışını cihazları kullanılarak, kırınım açısı ( $2\theta$ )'nın, kırınımına uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir [47]. Bu cihazlar ile malzemenin kristal yapısı, kristallerin mükemmelliği belirlenebilir. Ayrıca, kristalin doğrultuları ve kristalin örgü sabitleri de bu yöntem kullanılarak belirlenebilir [45].

Yapılan bu tez çalışmasında, tampon tabaka olarak büyütülen İndiyum Sülfür ince filmlerin yapısal tayinleri X-ışını Kırınım Cihazı (XRD) kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntem kullanılarak, ince filmlerin kristal yapıları bulunmuştur.

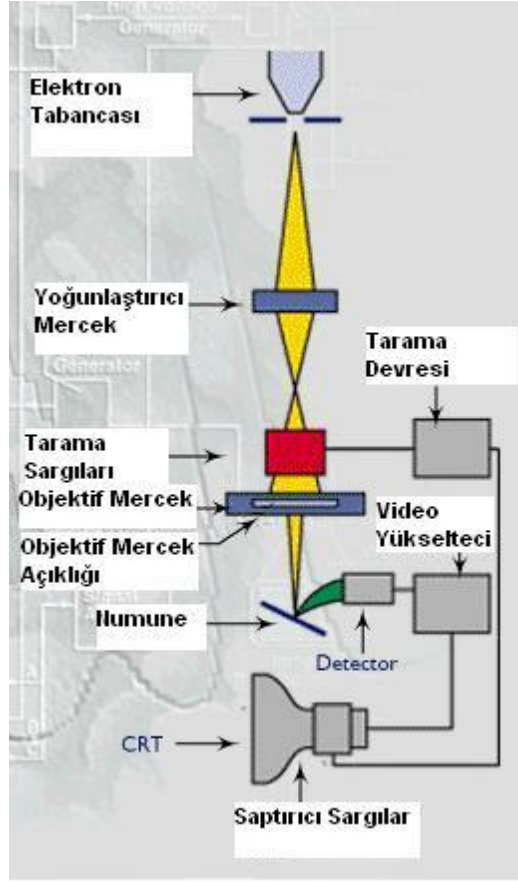
#### **2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Çok küçük ayrıntıları insan gözü ile görmek mümkün değildir. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir [48]. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir [49]. Bu cihazlardan biri de Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 'dur.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir [50]. Daha sonra bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir [51].



Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Sekil 2.4 bu mikroskobun şematik görüntüsünü vermektedir [52].



Sekil 2.4. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görüntüsü

SEM ile numunelerin yüzey resimlerini görüntülemenin yanı sıra EDAX analizi de yapılabilmektedir.

EDAX analizinin çalışma prensibi şu şekilde açıklanabilir. Örneğin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarpar ve bu çarpışmadan dolayı örneğin yüzeyindeki bazı elektronlar kopar. Kopan elektronlar çekirdeğe yakın orbitallerden koparılmış ise atomların kararlılığı kaybolur ve tekrar kararlı hale geçebilmesi için dış orbitallerdeki elektronların iç orbitallerdeki boşluklara yerleşmesi gerekir. Bu dış orbitallerden iç

orbitallere yerleşen elektronların enerjileri iç orbitallerin enerjilerinden daha yüksek olduğu için belli bir miktar enerji açığa çıkar [53]. Bu açığa çıkan enerji X-ışını şeklinde oluşur ve elektronların kaybettiği enerji olarak da adlandırılabilir [54]. Ortaya çıkan bu X-ışını sadece elektronların değil aynı zamanda orbitallerin de karakteristik özelliğidir. Bu X-ışınları yarıiletken detektör tarafından algılanır ve iletkenlik bandına geçen elektronlar dedektör ile elektrik sinyaline dönüştürülür [55]. Böylece, X-ışınlarının dedektör yardımıyla sayılması ile örneğin yüzeyindeki herhangi bir noktadaki elementlerin oranları EDAX analizi ile tespit edilebilir. Aynı zamanda, bu sayımların iki boyutlu dağılım grafiği bize elementin X-ışın haritasını verir [54].

Bu tez çalışmasında, InS ince filmlerin SEM analizi yapılmış bu sayede ince filmlerin SEM resimleri çekilmiş ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. Daha sonra da, EDAX analizi ile ince filmlerin içindeki elementel oranlar belirlenmiştir.

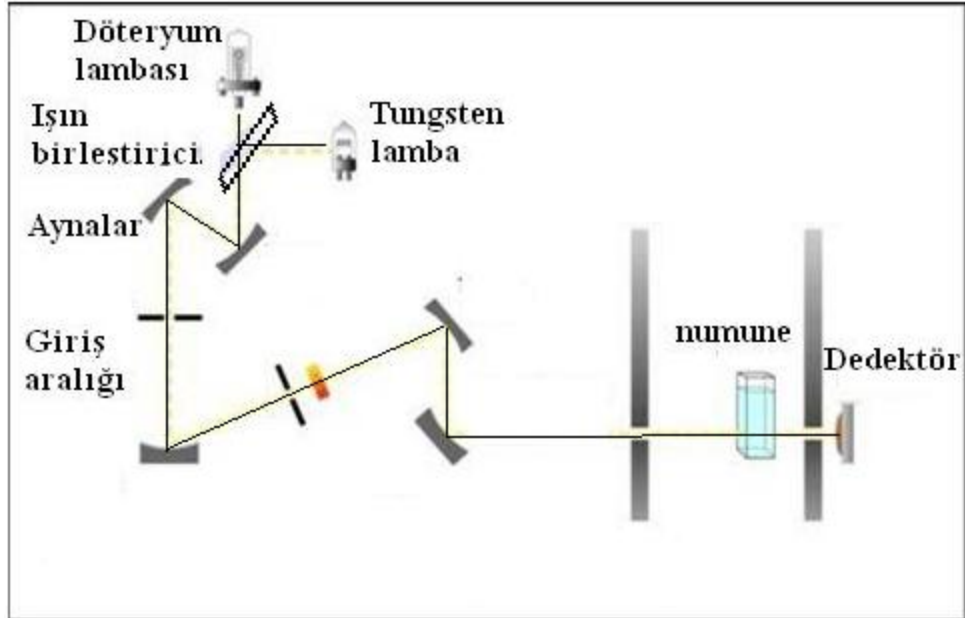
### **2.4.3. UV-Görünür Bölge (UV-VIS) Spektroskopisi**

Görünür bölge ve mor ötesi (UV-VIS) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları konu alır ve bu spektroskopiler elektronik spektroskopi olarak adlandırılır [56]. Elektronik spektrum 100-700 nm aralığını kapsar; 100-200 nm aralığı Vakum UV, 200-400 nm aralığı UV (veya yakın UV) ve 400-700 nm aralığı görünür bölgedir.

Moleküler soğurma spektroskopisi belli dalga boyları aralığında örneklerin geçirgenliğini (T) veya absorbansını (A) ölçmeye yarayan cihazdır. Bu soğurma daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-VIS spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır [56].

UV-VIS spektroskopinin pek çok tipi vardır günümüzde en çok tercih edilen türü çift ışık yollu spektrofotometrelerdir. Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, monokromatörden çıkan ışık, eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe diğeri sadece referansın bulunduğu tarafa gönderilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak referansınki ile karşılaştırılmış olur. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir [57].

Çift ışık yollu spektrofotometreler ile tek dedektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür. Örnekten ve örneğin referans malzemesinden geçen ışık demetleri dedektör üzerine art arda gelir ve alternatif türden sinyal oluşturur. Işık şiddetleri eşit ise dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz; örnek bölmesinden gelen ışığın şiddeti absorpsiyon nedeniyle azaldığı zaman dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır. Çift ışık yollu spektrofotometre aşağıdaki Şekil 2.5'te gösterilmektedir [57].



Şekil 2.5. Çift ışık yollu UV-Vis spektroskopisi

UV-Vis spektroskopisi elektronik geçiş aralığını kapsar. Bu spektroskopi ile örnek malzemenin belli dalga boyu aralığında sahip olduğu maksimum absorbands ya da geçirgenlik değerleri ölçülür ve temeli Beer Kanunu'na dayanır [56].

$$A = \epsilon bc \quad (2.2)$$

Burada A, absorbands;  $\epsilon$ , molar kaybolma katsayısı; b, yol uzunluğu ve c, konsantrasyonu simgelemektedir.

Ayrıca, UV-Vis taramaları kullanılarak ince filmlerin yasak bölge enerji aralık değerleri de ( $E_g$ ) hesaplanabilmektedir. İnce filmlerin  $E_g$  değerleri aşağıdaki varyasyon kullanılarak hesaplanmıştır.

$$(\alpha hv) = (A(hv - E_g))^n \quad (2.3)$$

Bu formülde  $\alpha$  değerı optik absorpsiyon katsayısını, A sabit değerı, h simgesi Plank sabitini ve v ise frekansını göstermektedir.  $E_g$  simgesi ise yasak bölge bant aralığı enerji simgesidir. n değerı ise st kuvveti simgelemektedir ve 1/2 ya da 2 değerini almaktadır. n, 1/2 değerini aldığı zaman yarıiletken direk; n, 2 değerini aldığı zaman ise yarıiletken direk olamayan bant yapısına sahiptir. Örneklerin,  $E_g$  değerleri  $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı foton enerjisi grafiğindeki eğim çizgisinin ekstrapolasyonu ile elde edilir.

Bu bilgiler doğrultusunda, İndiyum Sülfür ince filmlerin optik karakterizasyonları UV-Vis spektroskopisi ile yapılmıştır. Yapılan alışmalarda, InS ince filmlerin, 250-800 nm dalga boyu aralığında % Geçirgenlik değerleri ölçülmüş,  $E_g$  değerleri hesaplanmıştır.

#### 2.4.4. X - Işını Foto elektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını foto elektron spektroskopisi, malzemenin sahip olduğu elementel bileşimi, malzemenin ampirik formülünü, kimyasal ve elektronik özelliklerini ölçmeye yarayan bir cihazdır [58]. Bu cihazdan malzemeye gönderilen x-ışınları ile malzemenin 10 nm derinliğine kadar ki yüzeyinin kinetik enerjisi ve malzeme yüzeyinden kopan elektronların sayısı ölçülür. XPS cihazının çalışması için ultra yüksek vakum şartlarına ihtiyaç vardır. Bu teknikte ölçüm alınacak malzemeye vakum ortamında mono enerjili X-ışınları gönderilerek malzemenin uyarılması sağlanır. Bu uyarılma sonucunda malzemenin yüzeyinden saçılan elektronların sahip olduğu kinetik enerjileri, bir elektron spektroskopisi yardımıyla ölçülür ve örnek hakkında nitel ve nicel analizler yapılabilir [59].

XPS tekniği ile numunenin orijinal halinin veya iyileştirilmiş halinin yüzey karakterizasyonu, katalitik yüzeyler üzerindeki kirliliğin ve aktif uçların belirlenmesi, yarı-iletken yüzeyler üzerindeki bileşenlerin tayin edilmesi ve metal yüzeyindeki oksit tabakalarının belirlenmesi gibi çalışmalar gerçekleştirilebilir [60].

XPS cihazında X-ışını kaynağı olarak genellikle  $MgK\alpha$  veya  $AlK\alpha$  kullanılır. X-ışınları yüzeye bombardıman edildikten sonra X-ışını demeti fotonlarından biri  $E_b$  enerji seviyesinden bir elektron koparır [59].



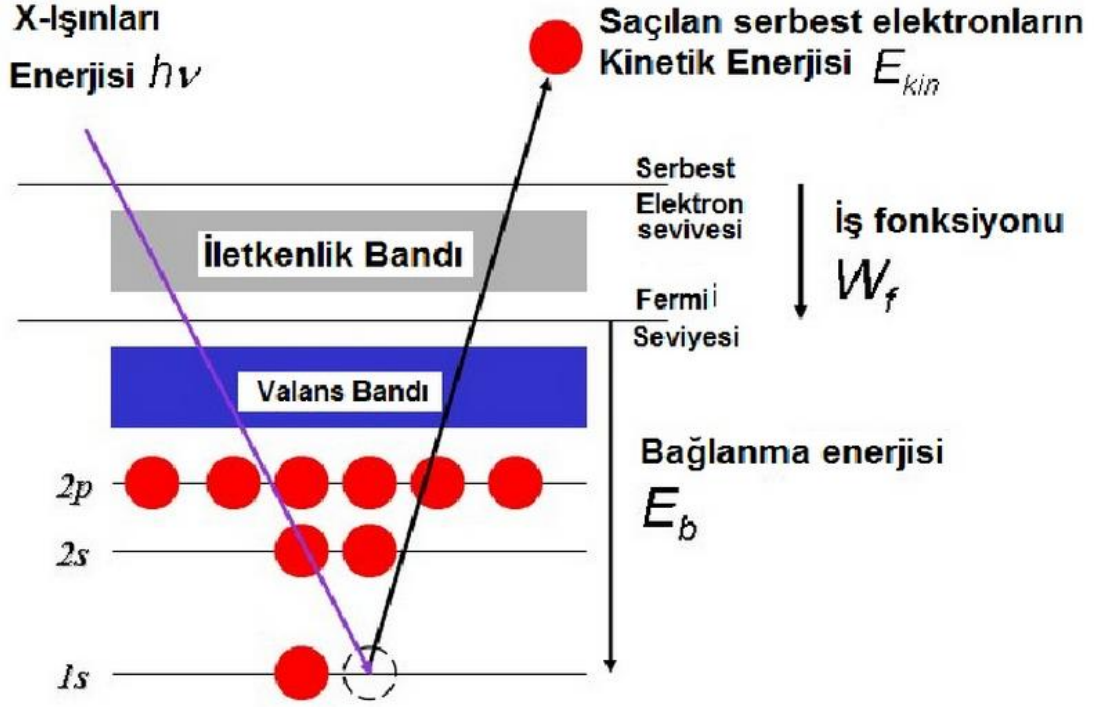
A: atom, molekül veya iyon

$A^{+*}$ : uyarılmış, pozitif yüklü iyondur.

Elektronun bağlanma enerjisi  $E_b$  aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (2.4)$$

w: spektrometrenin iş fonksiyonu (elektrostatik ortam için düzeltme faktörü)



Şekil 2.6. X-ışını foto elektron spektrometresi çalışma prensibi

Bağlanma enerjisi, elektron atomdan saçıldıktan sonraki başlangıç ve sonuç halleri arasındaki enerji farkı olarak tanımlanır. (Şekil 2.6) Bağlanma enerjisi karakteristik bir özelliktir yani her bir elementin kendine özgü bir bağlanma enerjisi mevcuttur. Bu nedenle XPS ile yüzeydeki elementlerin konsantrasyonunun belirlenmesi ve hesaplanması sonucunda malzemelerin ayırt edilmesi sağlanabilir [60].

## BÖLÜM 3

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1.Giriş: Mikroskop Camı Üzerine Ultrasonik Sprey Isıl Ergime (USP) Metodu İle İndiyum Sülfür İnce Film Üretimi

İndiyum sülfür (InS) film tabakası ince film güneş pillerinde tampon tabaka olarak kullanılmaktadır. Önceleri tampon tabaka olarak kadmiyum sülfür (CdS) tercih edilirken günümüzde kadmiyumun toksik etkisi sebebiyle InS tampon tabaka olarak daha çok tercih edilmektedir. InS ince film üretimi için kullanılan birçok metot vardır. InS ince film üretimi için bizim kullandığımız metot Ultrasonik sprej ısıtılma (USP) metodudur. USP, düşük maliyetli bir yöntemdir bunun yanında geniş yüzeylere de uygulanabilmektir; böylece pek çok yöntemle göre üstünlük sağlamaktadır. USP metodu ile InS ince film ürettiğimiz çalışmalarımızda en iyi filmi elde edebilmek için çeşitli parametreleri değiştirerek farklı özellikli filmler üretilmiş ve bu filmlerin çeşitli karakterizasyonları yapılmıştır. Böylece InS ince film üretimi için en uygun parametreler seçilmeye çalışılmıştır.

Çalışmalarımızda belirlenen parametreler şunlardır:

1. Akış hızının indiyum sülfür ince film üretiminde etkisi
2. Sitokiyometrinin indiyum sülfür ince film üretiminde etkisi
3. Alttaş sıcaklığının indiyum sülfür ince film üretiminde etkisi
4. Çözücünün indiyum sülfür ince film üretiminde etkisi
5. Katkılamanın indiyum sülfür ince film üretiminde etkisi

Bu parametreler doğrultusunda, indiyum sülfür (InS) ince filmler USP yöntemi ile cam alttaş üzerine kaplanmış ve üretilen filmlerin morfolojik, yapısal ve elektro-optik performanslarının incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar sonraki bölümlerde özetlenmiştir.

## 3.2. Akış Hızının İndiyum Sülfür (InS) İnce Film Üretiminde Etkisi:

### 3.2.1. Giriş

USP yöntemi ile InS ince film üretiminde filmlerin özelliklerini etkileyen bazı parametreler vardır. Sprey solüsyonu içerisindeki In/S oranı, alttaş sıcaklığı ve akış hızı bu parametreler arasında yer alır [61]. USP metodu ile InS ince film üretimiyle ilgili tüm çalışmalar ele alındığında sıcaklık etkisini ve sitokiyometri etkisini inceleyen pek çok çalışma vardır. Fakat InS ince filmler üzerine akış hızının etkisini inceleyen çalışma en iyi bilginimiz dahilinde literatürde ilk kez bu tez çalışması ile gerçekleştirilmiştir. Yayınlanan diğer çalışmalarda, kullanılan akış hızı belirtilmiş ancak tüm deneyler sabit bir akış hızında yapılmıştır. Bu yüzden, yaptığımız bu çalışma InS ince film üretiminde bir ilktir. Bu çalışmada, akış hızları 0,5 ml/dk'dan 2,5 ml/dk'ya kadar değiştirilmiş ve farklı akış hızlarında büyütülen InS ince filmlerin özellikleri incelenmiştir.

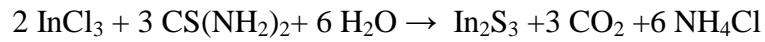
USP yöntemi ile InS ince film üreten diğer grupların çalışmaları incelendiğinde John ve arkadaşlarının 20 ml/dk akış hızını [62], M. Calivto-Rodriguez ve arkadaşlarının 5 ml/dk akış hızını [63], Meril Mathew ve arkadaşlarının 20 ml/dk akış hızını [64], K.Ernist ve arkadaşlarının 30 ml/20 dk akış hızını [65], K. Otto ve arkadaşlarının 2,5 ml/dk akış hızını [66] kullandıkları görülmüştür. Bu çalışmalara bakıldığında, K. Otto ve arkadaşları bize en yakın akış hızını kullanan gruptur. Proses süresine de bağlı olarak yüksek akış hızlarının kullanılması fazla solüsyon tüketimine sebep olmaktadır bu da sprej piroliz yönteminin büyük ölçekli uygulamalara adapte olunmasın da sıkıntı teşkil etmektedir. Bu tez çalışmasında düşük akış hızları kullanılmaktadır. Böylece daha az solüsyon kullanımı sağlanmaktadır. 2,6x40 mm<sup>2</sup> alanlı mikroskop camları toplam 2,4 ml solüsyon ile kaplanarak InS ince filmler başarıyla üretilmiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, en az solüsyon tüketimi ile film üretimi bizim çalışmalarımızda gerçekleştirilmiştir. Böylece hem daha az solüsyon tüketimi sağlanmış hem de daha kısa sürede film üretimi başarılmıştır. Bize en yakın sonuçları veren K. Otto ve arkadaşları 50 ml solüsyon kullanmaktadır [66].



John ve arkadaşları ise 400 ml solüsyon tüketmektedir [62]. Sonuç olarak, bu çalışmada en az solüsyon tüketimi ile InS ince film üretimi başarıyla tamamlanmıştır.

### 3.2.2. Deneysel Kısım

Bu çalışmada, USP yöntemi kullanılarak, ince filmler mikroskop camı üzerine akış hızları 0,5'den 2,5'a kadar değiştirilip diğer parametreler sabit tutularak üretilmiştir. In:S oranı 1:3 olarak sabit tutulmuştur. Bu doğrultuda, InS solüsyon sitokiyometrisini sabit tutmak için indiyum kaynağından 0,01M ve sülfür kaynağından 0,03M alınarak solüsyon hazırlanmıştır. Alttaş sıcaklığı olarak 300°C'de seçilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak da 4,6 MPa basınçta nitrojen gazı kullanılmıştır. Bu deneylerde, indiyum kaynağı olarak indiyum klorat (InCl<sub>3</sub>), sülfür kaynağı olarak da tiyoüre (CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) kullanılmıştır. Solüsyon hazırlanırken saf su çözücü olarak kullanılmıştır. Hazırlanan InS solüsyonu USP sistemiyle mikroskop camı üzerine püskürtülerek InS ince filmleri elde edilmiştir. Bu deneyde, 2,4 ml solüsyon harcanarak yüzey alanı 26 x40 mm<sup>2</sup> olan cam üzerine InS ince filmler oluşturulmuştur. Bu yöntemle elde edilen InS filmlerin oluşması sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon şu şekildedir:



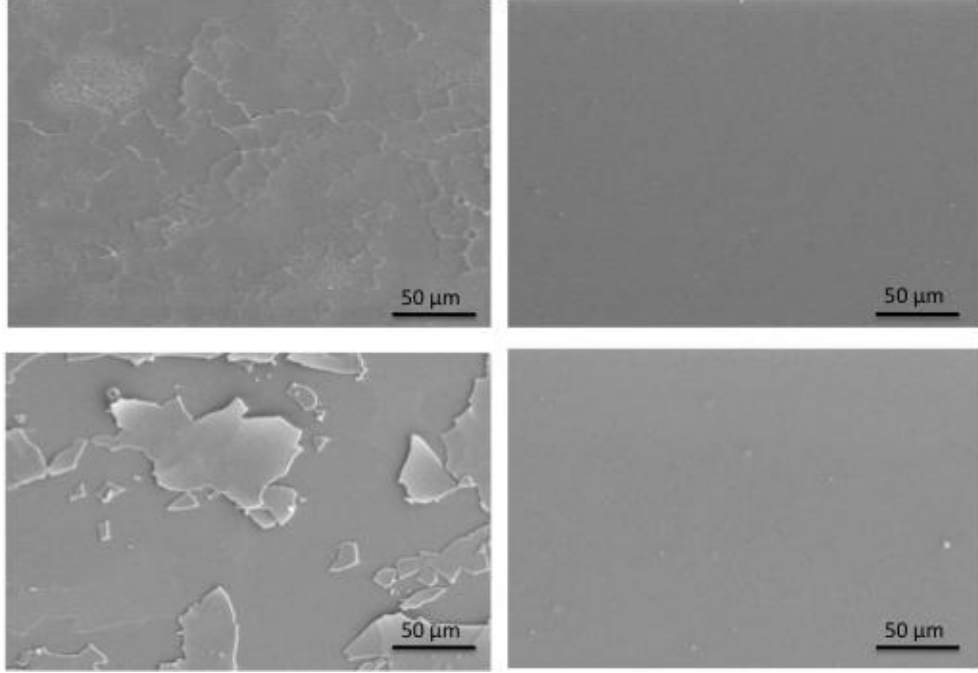
Oluşturulan filmler çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle test edilmiştir. Aşağıdaki alt bölümlerde InS filmlerin çeşitli yöntemler kullanılarak gerçekleştirilen karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

### 3.2.3. Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler

#### 3.2.3.1. Film Kalınlığı ve Morfolojisi

İnce filmlerin yüzey morfolojisine taramalı elektron mikroskop (SEM) ile bakılmıştır. Film kalınlığı ise yine SEM ile çapraz kesit analizi yöntemi ile hesaplanmıştır.

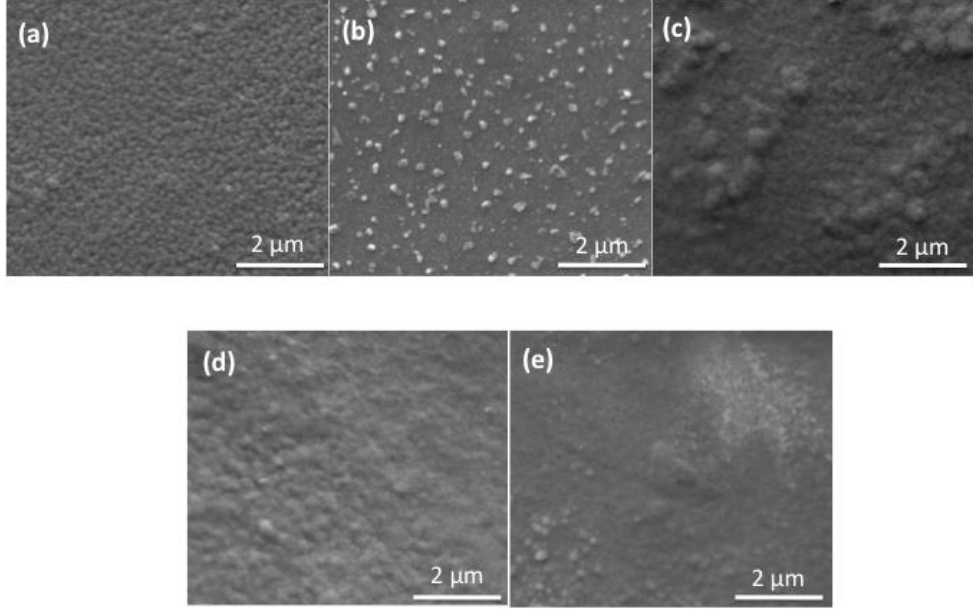
Deneysel kısımda bahsedilen optimum solüsyon miktarının saptanması için öncelikle iki farklı solüsyon miktarı denemiştir. Solüsyon miktarı paso sayısının arttırılması ile kontrol edilmiştir. Şekil 3.1’de görüldüğü üzere paso sayısının artması ile oluşan filmlerde çatlaklar ve dökülmeler saptanmıştır.



Şekil 3.1. (a) 1.5 ml/dk, 25 Paso, (b) 1.0 ml/dk, 35 Paso, (c) 1.0 ml/dk, 45 Paso ve (d)1.0 ml/dk, 25 Paso 300 °C’de ITO kaplı cam üzerine InS kaplanmış ince filmlerin SEM resimleri

Saptanan optimum paso sayısında deneylere devam edilmiştir.

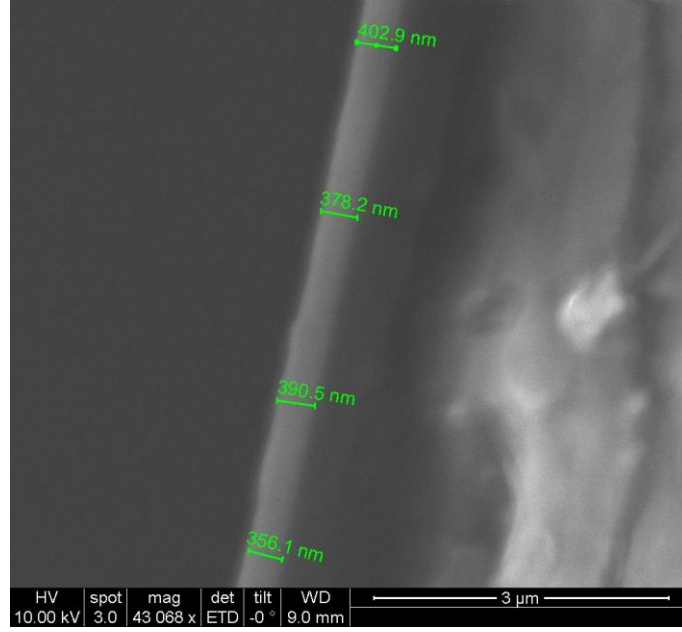
Şekil 3.2’ de farklı akış hızlarında hazırlanan InS ince filmlerin SEM ile görüntülenmiş yüzey resimleri gösterilmektedir. Resimler göstermektedir ki, homojen ve kusursuz filmler başarıyla üretilmiştir fakat akış hızı azaldıkça, yüzey pürüzsüzlüğünün de azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.2. (a) 0,5 ml/d, (b) 1,0 ml/d, (c) 1,5 ml/d, (d) 2,0 ml/d, (e) 2,5 ml/d akış hızıyla üretilmiş In:S oranı 1:3 olan indiyum sülfür (InS) ince filmlerin SEM resimleri

Bu çalışmada, deney süresi akış hızına göre 2 ile 10 dakika arasında değişmektedir. Akış hızı arttıkça deney süresi kısalmaktadır. 0,5 ml/min akış hızında 50 pas püskürtme yapılırken, bu sayı akış hızı arttıkça ters orantılı bir şekilde azalmaktadır. Deney süresindeki bu değişim akış hızıyla bağlantılıdır ve filmlerin yüzey morfolojisini doğrudan etkilediği düşünülmektedir.

Aynı zamanda SEM çalışmaları sırasında çapraz kesit analizi de yapılmış (Şekil 3.3) ve bu analiz ile de ince filmlerin kalınlığı hesaplanmıştır (Tablo 3.1). Hesaplamalarda görülmüştür ki, akış hızı arttıkça, filmlerin kalınlığı da artmıştır.



Şekil 3.3. InS ince filmin SEM ile alınan kesit yüzey resmi

Tablo 3.1. Akış hızlarına göre ince filmlerin kalınlıkları

Akış Hızı (ml/min)	Kalınlık (nm)
0,5	324
1,0	400
1,5	430
2,0	517
2,5	791

EDAX analizi ile de filmlerin elemental kompozisyonları bulunmuştur. Tablo 3.2’de EDAX sonuçları gösterilmiştir. Sonuçlara göre, oluşturulan filmlerde tiyoüreden kaynaklı oluşabilecek karbon kirliliği görünmemektedir, fakat az miktarda da olsa klor kirliliği görülmektedir. Bu safsızlık başlangıç kimyasallarından kaynaklanmaktadır. Akış hızının artması ile filmlerde elde edilen In/S oranı arasında sistematik bir bağıntı olmamakla birlikte hedeflenen  $In_2S_3$  yapısındaki 2/3 oranına en çok 1,0 ve 1,5 ml/dk akış hızında yaklaşılmıştır.

Tablo 3.2. InS ince filmlerin atomik yüzde oranları

Akış hızı (ml/dk)	In/S oranı	In (at %)	S (at %)	Cl (at %)
0,5	0,86	40,33	46,98	12,69
1,0	0,47	29,30	62,43	8,27
1,5	0,82	39,87	48,91	11,22
2,0	0,84	41,92	50,15	7,93
2,5	0,87	42,87	49,42	6,41

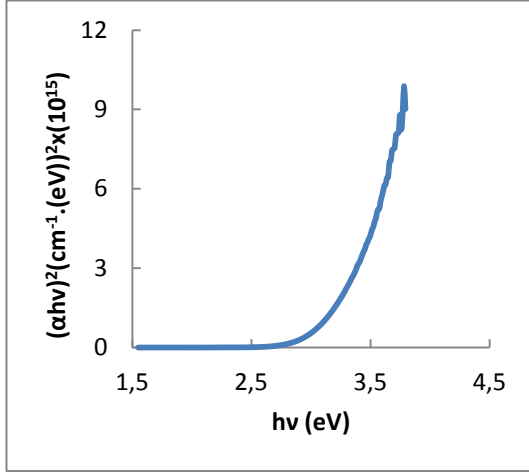
### 3.2.3.2. Optik Özellikler

Üretilen InS ince filmlerin optik özelliklerini incelemek için UV-Vis taramaları yapılmış ve bu incelemeler doğrultusunda yasak bölge enerji aralığı ( $E_g$ ) hesaplanmıştır. İnce filmlerin  $E_g$  değerleri aşağıdaki varyasyon kullanılarak hesaplanmıştır.

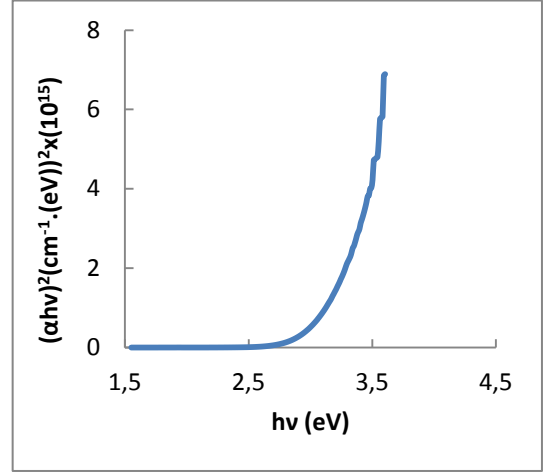
$$(\alpha h\nu) = (A(h\nu - E_g))^n \quad (3.1)$$

Bu formülde  $\alpha$  değeri optik absorpsiyon katsayısını, A sabit değeri, h Plank sabitini ve  $\nu$  ise frekansı göstermektedir.  $E_g$  ise yasak bölge bant aralığı enerjisidir. n değeri ise üst kuvveti simgelemektedir ve 1/2 ya da 2 değerini almaktadır. n, 1/2 değerini aldığı zaman yarıiletken direk; n, 2 değerini aldığı zaman ise yarıiletken direkt olmayan bant yapısına sahiptir.

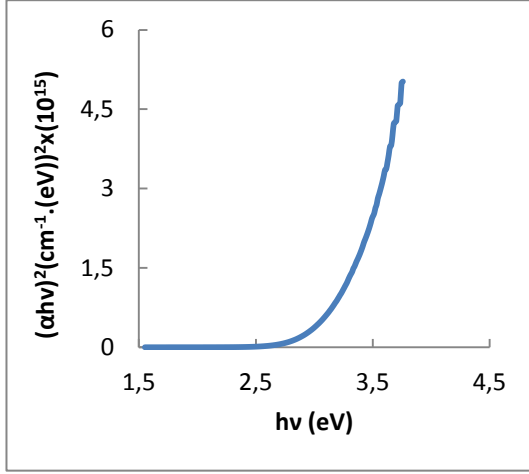
Şekil 3.4'de gösterilen grafiklerde de görüldüğü gibi,  $n=1/2$  iken, foton enerjisine karşı  $(\alpha h\nu)^2$  değişiminin lineer olması, InS ince filmlerdeki optik geçirgenliğin direkt geçişlere izin verdiğini göstermektedir.  $E_g$  değerleri  $(\alpha h\nu)^2$ -foton enerjisi grafiğindeki eğim çizgisinin ekstrapolasyonu ile elde edilmiştir. Genel eğilim, kaplama hızının artması ile  $E_g$  değerlerinin küçük bir miktarda azalması yönündedir. Bu durum, akış hızının artmasına bağlı olarak kristal boyutunun küçülmesi ve In atomlarının yüzdesinin artması ile ilişkilendirilebilir.



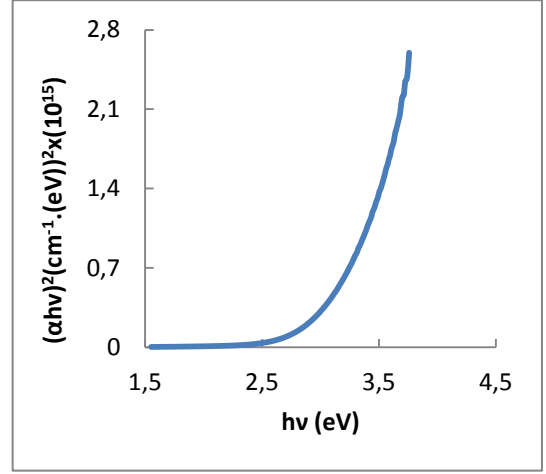
(a)



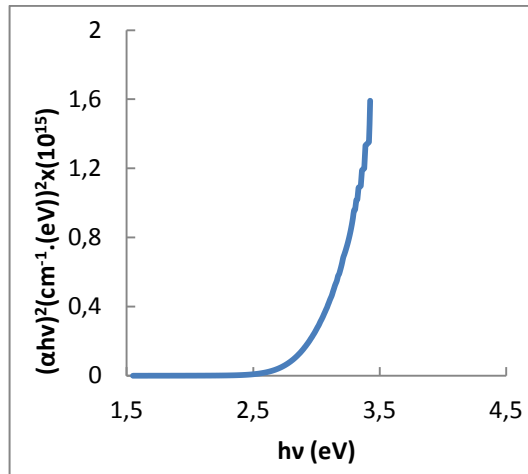
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 3.4. (a) 0,5 ml/d, (b) 1,0 ml/d, (c) 1,5 ml/d, (d) 2,0 ml/d, (e) 2,5 ml/d akış hızında hazırlanan InS ince filmlerin  $(\alpha hv)^2$  karşı foton enerji grafiği.

Hazırlanan InS ince filmlerin bant aralığı değerleri Tablo 3.3’de gösterilmektedir. Bu tablo’da görüldüğü gibi In:S oranı 1:3 olan filmlerin bant aralığı akış hızı arttıkça azalmaktadır.

Tablo 3.3. In:S oranı 1:3 olan filmlerin bant aralık değerleri

Akış Hızı	E <sub>g</sub> (eV)
0,5	3,10
1,0	3,00
1,5	3,00
2,0	2,91
2,5	2,85

### 3.2.3.3.Elektriksel Özellikler

Üretilen filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla fotohassasiyetleri (PS) hesaplanmıştır. Fotohassasiyet (PS) yarıiletkenlerin ışığa karşı duyarlılığını göstermektedir. Filmlerin, PS değerleri, 2-nokta kontak metodu ile bulunmuştur. Filmlerin üzerine Sputter yöntemi kullanılarak uzaklıkları yaklaşık 2,5 mm olan sabit kalınlıkta gümüş şeritler yapılmış ve bu şeritler üzerinden kontak oluşturarak örneklerin PS değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$(I_L - I_D)/I_D \quad (3.2)$$

Burada  $I_L$  ışık altında  $I_D$  ise karanlıkta ölçülen akımı göstermektedir. Bu tez çalışmasında, fotohassasiyet ölçümleri için I-V ölçümleri Keithley 2400 I-V Sourcemeter akım kaynağı kullanılarak alınmıştır. Aydınlik ölçümler için ise, 150W Xenon ark lambaya sahip Lot- Oriel solar simülator kullanılmıştır.

Tablo 3.4 farklı akış hızlarında hazırlanan InS ince filmlerin fotohassasiyet değerlerini vermektedir. Yapılan ölçümlerden sonra en iyi PS değeri 1,0 ml/min akış

hızında hazırlanan ince filmde elde edilmiştir. Bunun yanında, filmlerdeki In miktarı arttıkça PS değerinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Tablo 3.4. InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri

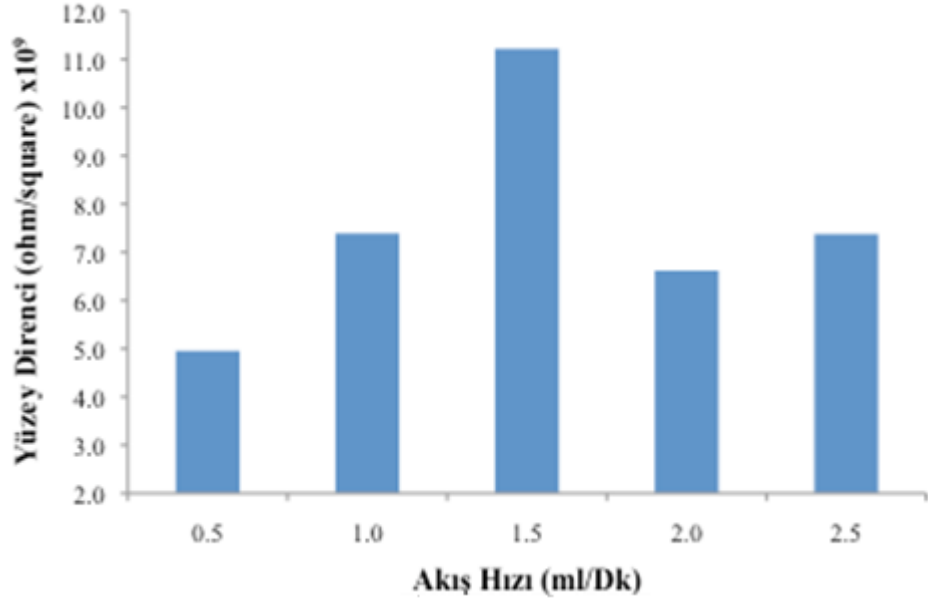
Akış Hızı	Fotohassasiyet
0,5	89,5
1,0	149
1,5	36,4
2,0	76,2
2,5	44,2

Aynı zamanda, 2 nokta kontak metodu kullanılarak örneklerin özdirenç değerleri de hesaplanmıştır. Tablo 3.5 ve Şekil 3.5 InS ince filmlerin farklı akış hızlarında özdirenç değerlerini göstermektedir. Sonuçlara göre, filmlerin yüzey direnci artan akış hızı ile 1,5 ml/dk akış hızına kadar artmaktadır, sonrasında ise bir düşüş görülmüştür. Ancak tüm direnç değerleri aynı mertebe de olup yığın In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> direnç değerinden yüksektir.

Tablo 3.5. Akış hızlarına göre InS ince filmlerin özdirenç değerleri

Akış Hızı (mL/dk)	Uzunluk (m) (x10 <sup>-3</sup> )	Genişlik (m) (x10 <sup>-3</sup> )	Kalınlık (m) (x10 <sup>-7</sup> )	Direnç (ohm) (x10 <sup>9</sup> )	Yüzey özdirenci (ohm/□) (x10 <sup>9</sup> )	Yığın özdirenci (ohm.m) (x10 <sup>3</sup> )
0,5	2,53	6,89	3,24	1,82	4,96	1,60
1	2,47	9,13	4	2,00	7,39	2,96
1,5	2,52	8,08	4,3	3,50	1,12	4,81
2	2,41	7,56	5,17	2,11	6,62	3,43
2,5	2,44	8,26	7,91	2,18	7,38	5,84





Şekil 3.5. InS ince filmlerin özdirence karşı akış hızı grafiği

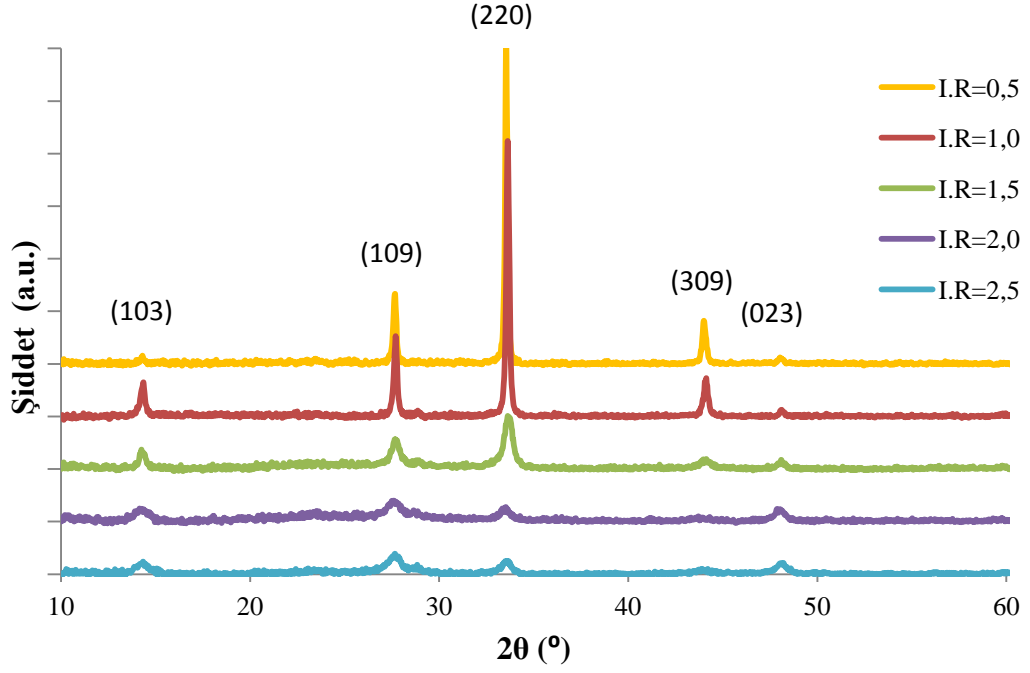
#### 3.2.3.4.Yapısal Özellikler

Örneklerin yapısal özelliklerini belirlemek için XRD ve XPS analizleri yapılmış, XRD verileri kullanılarak tanecik boyutu da hesaplanmıştır.

Şekil 3.6, farklı akış hızında hazırlanmış indiyum sülfür (InS) ince filmlerin XRD modellerini göstermektedir, Bütün örnekler 2 teta (2θ) derecesinin yaklaşık 27°C ve 33°C olduğu yerlerde en keskin pikleri vermektedir, Bu pikler sırasıyla indiyum sülfürün (109) ve (220) düzlemlerine karşılık gelmektedir, Ayrıca, (103), (309) ve (023) düzlemlerinde InS karakteristik pikleri 2θ'nın yaklaşık 14, 44 ve 48° olduğu yerlerde görülmektedir, Bunun sonucunda, JCPDS data kartlarıyla karşılaştırma yapıldığında görülmüştür ki, β-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ince filmler başarıyla üretilmiştir, (JCPDS no, 25-0390), Ayrıca, akış hızı azaldıkça piklerin şiddetinin de arttığı gözlemlenmiştir, Bu da göstermiştir ki akış hızı azaldıkça filmlerin tanecik boyutu artmaktadır, tanecik boyutu, Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

Bu formülde  $d$  değeri tanecik boyutunu,  $\lambda$  değeri x-ışını dalga boyunu,  $\beta$  değeri yarı maksimum şiddete karşılık gelen açısal çizgi genişliğini ve  $\theta$  değeri de Bragg açısını göstermektedir.



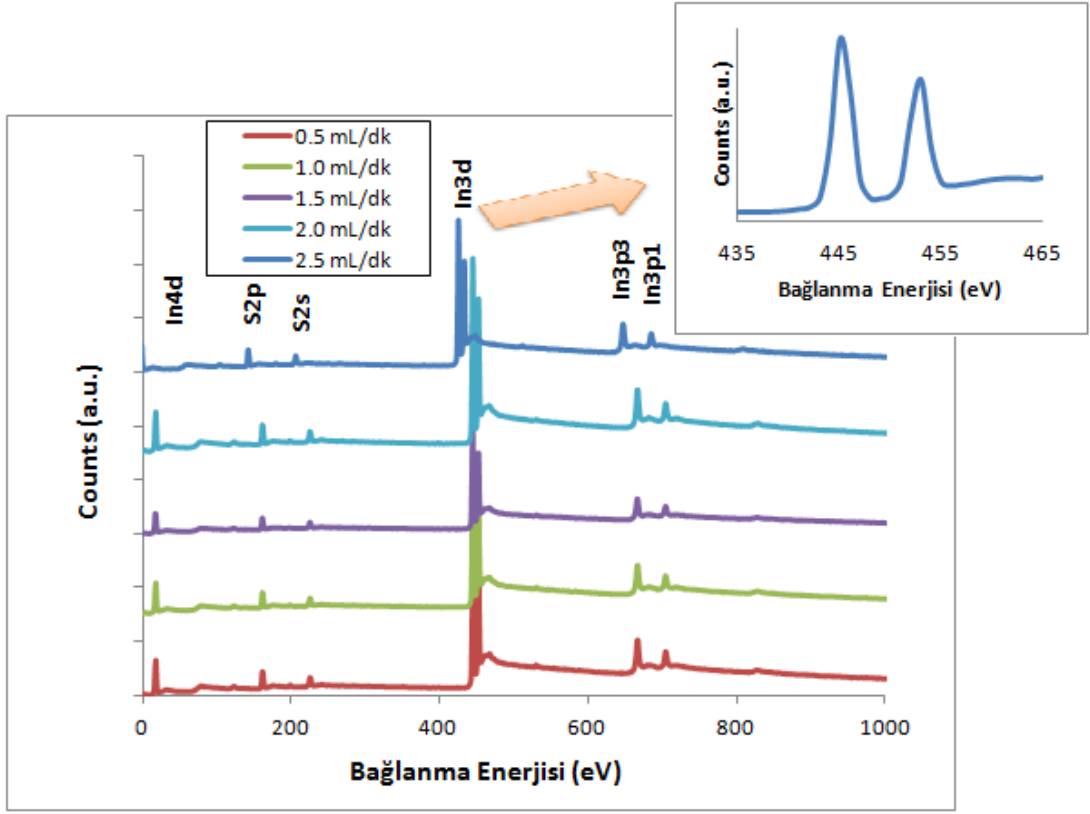
Şekil 3.6. 1:3 In:S oranındaki ince filmlerin XRD ölçümleri

Tablo 3.6 üretilen filmlerin tanecik boyutlarını göstermektedir, Genel olarak akış hızı arttıkça, tanecik boyutları küçülmektedir. Bu durum ve pik şiddetinin akış hızı ile azalması sonucu birlikte değerlendirildiğinde artan akış hızının filmlerin yapısal özellikleri üzerinde olumsuz bir etki göstermiştir.

Tablo 3.6. In:S 1:3 oranındaki filmlerin tanecik boyutu

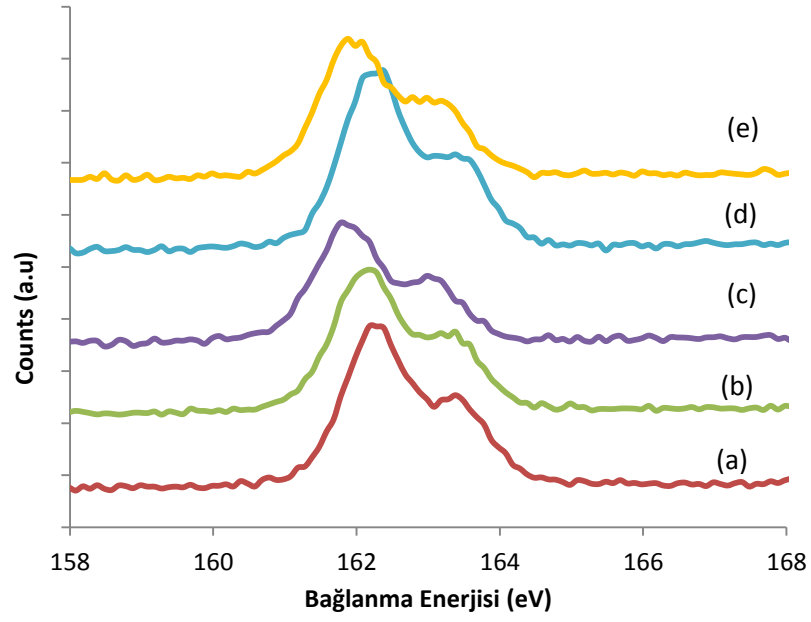
<b>Akış Hızı (ml/min)</b>	<b>Tanecik Boyutu (nm)</b>
0,5	57,76
1,0	49,16
1,5	17,85
2,0	27,94
2,5	18,09

XPS analizi, InS ince filmlerin yapısal özelliklerinin araştırılması için kullandığımız bir diğer karakterizasyon metodudur. Şekil 3.7’de InS ince filmlerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarını gösterilmektedir. Bu sonuçlara göre, tüm örnekler için InS’in karakteristik bağlanma enerji pikleri gözlemlenmiştir. İndiyum ve sülfür bağlanma enerjileri bütün örneklerde başarıyla InS filmlerin oluştuğunu göstermektedir. Herhangi bir indiyum oksit ( $In_2O_3$  ve  $In(OH)_3$ ) piklerine rastlanmamıştır.

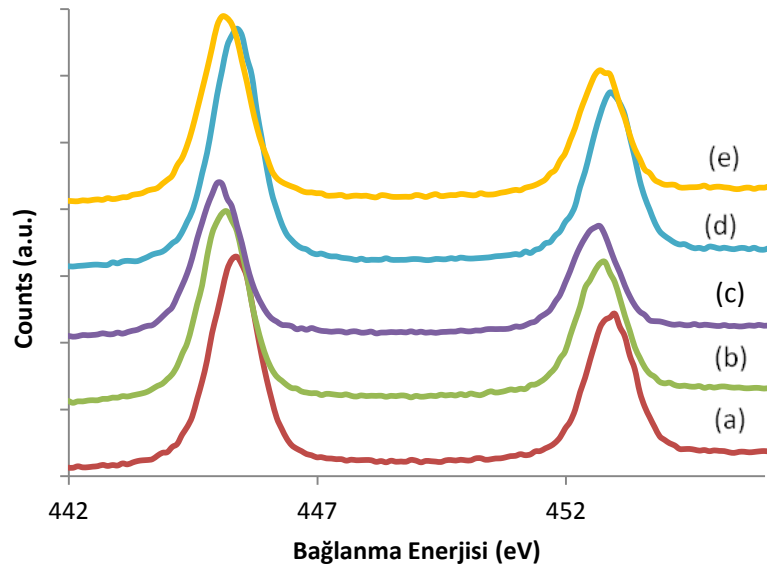


Şekil 3.7. InS ince filmlerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

Şekil 8 ve 9 da ise S-2p ve In-3d bölgelerine ait yüksek çözünürlükte XPS spektraları görülmektedir. Bu spektradaki kaymalar akış hızının değişmesi ile farklı In/S oranlarının elde edilmesi ile açıklanabilir.



Şekil 3.8. (a) 0,5ml/dk, (b) 1,0ml/dk, (c) 1,5 ml/dk, (d) 2,0ml/dk, (e) 2,5 ml/dk akış hızında üretilen InS ince filmlerin S-2p bölgesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu



Şekil 3.9. (a) 0,5ml/dk, (b) 1,0ml/dk, (c) 1,5 ml/dk, (d) 2,0ml/dk, (e) 2,5 ml/dk akış hızında üretilen InS ince filmlerin In-3d bölgesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

### **3.2.4. Değerlendirme:**

Akış hızının InS ince filmler üzerindeki etkisinin incelendiği bu çalışmada, farklı akış hızları kullanılarak ince filmler başarıyla üretilmiştir. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri göstermiştir ki, üretilen filmlerin hepsi homojen, çatlaksız ve deliksizdir. Filmlerin kalınlığı, akış hızı arttıkça artmıştır. X-ray difraksiyon (XRD) analizleri göstermiştir ki, ince filmlerin kristal yapıları, akış hızı arttıkça büyük ölçüde azalmıştır. Yapılan karakterizasyonlar da kanıtlamıştır ki, akış hızı arttıkça, filmlerin kristal yapısı 57,76 nm'den 18,09 nm'ye düşmüştür. İndiyum sülfür (InS) ince filmler, XRD analizinde 2 tetanın 27°C ve 33°C olduğu yerlerde en keskin pikleri vermiştir. Ayrıca, filmlerin optiksel karakterizasyonu yapılarak bant aralıkları hesaplanmıştır. Örneklerin bant aralıkları 2,67'den 3,11 eV'ye kadar değişiklik göstermektedir. Oda sıcaklığında, 2 nokta kontak metoduyla filmlerin elektriksel hesaplaması yapılmıştır ve böylelikle örneklerin fotohassasiyeti hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlara göre, 1,0 ml/min akış hızındaki ince film en iyi fotohassasiyete sahiptir. X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile de filmlerin kimyasal yapıları incelenmiştir. Oda sıcaklığında, 200-800 nm aralığında UV-Vis spektroskopisi cihazı kullanılarak örneklerin absorban spektrumları ölçülmüştür. Sonuç olarak, InS ince film üretiminde 1,0 ml/dk akış hızının en uygun değer olduğuna karar verilmiş ve yapılan diğer çalışmalarda bu akış hızı değeri sabit tutulmuştur.

## **3.3. Sitokiyometrinin İndiyum Sülfür (InS) İnce Film Üretiminde Etkisi**

### **3.3.1. Giriş**

USP yöntemi ile InS ince film üretiminde bir diğer önemli parametre de sitokiyometri etkisidir [66, 21, 67]. Sprey piroliz metodu ile InS ince filmleri üretebilmek için ilk aşamada hazırlanan solüsyonun içerisindeki In/S oranını değiştirerek, farklı In/S oranlarında solüsyonlar hazırlanmış ve ince filmler üretiminde sitokiyometri etkisi incelenmiştir. Solüsyon içerisindeki In/S oranının

ince filmlerin kristal yapısı, kristal boyutu [63, 68] ve optik bant aralığı üzerine etkisi görülmektedir [21, 67, 62].

John ve arkadaşları [21] In/S oranını 2/8'den 2/1'e kadar değiştirmişler ve sülfür içeriği bakımından zengin solüsyonların optik bant aralığı değerlerini düşürdüğünü (2,81 eV'den 2,64 eV'ye) raporlamışlardır. Geniş bant aralık değerlerinin sebebinin, kristal yapının küçüklüğü ve oksijen kirliliği olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden sülfür içeriği düşük olan örneklerde kristal yapının küçük olması ve oksijen kirliliğinin fazla olması yüksek bant aralığına yol açmaktadır.

Aynı çalışmada John ve arkadaşları [21] In/S oranını 1,2:8'den 2,5/8'e kadar değiştirmişler ve In oranı arttıkça bant aralığı değerlerinin düştüğünü raporlamışlardır. Bunun sebebinin, In konsantrasyonu arttıkça daha iyi kristal yapıları filmler oluşmasının olduğunu belirtmişlerdir. En iyi sonuçları 1,2:8 In:S oranında üretilen filmlerden elde etmişlerdir. İnce filmlerin foto hassasiyet ölçümlerinde en iyi sonuç, In:S oranı 1,2:8 olan filmde 949,97 olarak alınmıştır. Ayrıca solüsyon içerisindeki In oranı azaldıkça foto hassasiyet değerlerinin arttığını raporlamışlardır.

K.Otto ve arkadaşları [66] da sitokiyometri ile ilgili bir çalışma yapmışlar ve In/S oranı 1/3 ve 1/6 olan filmleri spreylendirme yöntemi ile üretmişlerdir. Elde edilen filmlerin XPS sonuçlarında, 1/3 oranında In/S içeren filmlerde daha çok oksijen kirliliğine rastlanmıştır. Aynı çalışmada alttaş sıcaklığını da değiştirmişler ve oksijen kirliliğinin alttaş sıcaklığı ile artmasına rağmen, oksijen miktarının asıl etkileyen faktörün solüsyon içindeki atomların oranları olduğunu raporlamışlardır. Bu yüzden solüsyon içerisindeki sülfür miktarının, filmlerin kristal yapısı ve optik özellikleri dışında film kalitesini de etkilediğini belirtmişlerdir.

Sitokiyometri ile ilgili yapılan çalışmalarda, XRD sonuçları farklılıklar göstermektedir. John ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada en şiddetli pik  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kristalinin (220) düzlemine aittir (JCPDS 25-0390). Filmlerdeki, In/S oranı arttıkça piklerin şiddeti artmakta, yani daha iyi kristal yapıya sahip filmler üretilmektedir [7].

S. Buecheler ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise In:S oranları 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 olan filmler üretilmiş ve In:S oranı 1:1 olan filmde amorf yapı gözlemlenmiştir. Diğer filmlerde ise polikristal yapı gözlemlenmiş fakat sülfür oranı arttıkça pik şiddeti azalmıştır. Üretilen filmlerde  $In_2S_3$ 'ün kübik ve tetragonal fazları bir arada oluşturulmuştur [68].

K. Otto ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise In:S oranı 1:3 ve 1:6 olan filmler başarıyla üretilmiştir. Bu çalışmada özellikle yüksek sıcaklıklarda In:S oranının önemli bir parametre olduğu vurgulanmıştır. 410 °C'de üretilen, In:S oranı 1:3 olan ince filmin XRD sonuçları göstermektedir ki; filmlerde  $In_2O_3$  fazı daha baskın bir şekilde bulunmaktadır (JCPDS 01-071-2195). Aynı filmde sadece (103) ve (109) düzlemlerine ait zayıf  $In_2S_3$  pikleri bulunmaktadır (JCPDS 01-074-7284). Fakat In:S oranı 1:6 olan filmde  $In_2S_3$  ve  $In_2O_3$  fazları birlikte bulunmaktadır. Bu iki faza ait (103), (109), (206), (0012) ve (2212) düzlemleri XRD sonuçlarında net bir şekilde gözlemlenmektedir. Bu sonuçlar, yapılan bu çalışmada yüksek sıcaklıklarda metal oksit ( $In_2S_3$ ) oluştuğunu göstermektedir [66].

Daha önce literatürde yapılan tüm çalışmalarda farklı sprej piroliz yöntemleri kullanılmış olup, ilk defa bu tez çalışmasında ultrasonik darbe etkili başlıklı sprej piroliz (USP) sistemi ile InS filmler büyütülmüştür. Tezin bu kısmında ise USP metodu ile InS ince film üretiminde solüsyon içerisindeki In:S oranının etkisini görebilmek için, önceden yapılan çalışmalar doğrultusunda sitokiyometri çalışması gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki alt bölümlerde, InS ince filmler üzerine sitokiyometri etkisi anlatılmaktadır.

### **3.3.2. Deneysel Kısım**

Bu çalışma, solüsyon içerisindeki In:S oranının, USP yöntemiyle üretilmiş indiyum sülfür (InS) ince filmler üzerindeki etkilerini incelemektedir. İndiyum sülfür (InS) ince filmler sistematik bir şekilde In:S molar oranını 1:2 den 1:8 e kadar değiştirerek büyütülmüş, bu arada diğer parametreler sabit tutulmuştur. Filmler mikroskop camı üzerine basılmıştır. Denede kullanılan solüsyonun hazırlanmasında indiyum



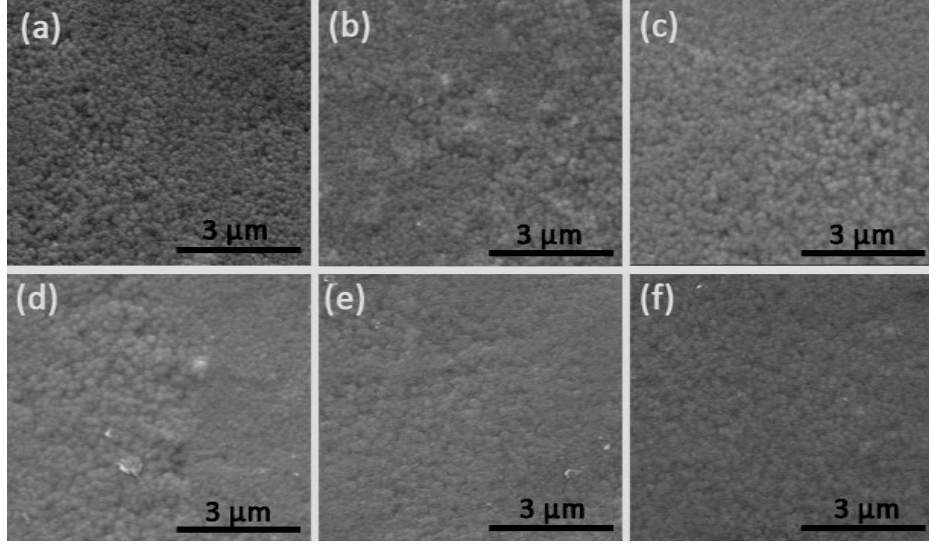
kaynağı olarak indiyum klorat ( $\text{InCl}_3$ ), sülfür kaynağı olarak da tiyoüre ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) kullanılmıştır. Alttaş sıcaklığı olarak  $300^\circ\text{C}$  sabit alınmış ve akış hızı olarak 1,0 ml/dk olarak belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak nitrojen gazı 4,6 bar basınçla kullanılmıştır. Sırasıyla 1:2 den 1:8 e kadar In:S oranları içeren InS solüsyonları hazırlanmış, sonra da bu solüsyonlar kullanılarak USP yöntemiyle InS ince filmler cam alttaş üzerine büyütülmüştür. Filmleri oluşturmak için 2,4 ml solüsyon kullanılmıştır.

### **3.3.3. Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler**

Oluşturulan filmlerin yüzey morfolojisi SEM ile kimyasal yapıları EDAX ve XPS ile incelenmiştir. XRD ile de filmlerin kristal yapıları analiz edilmiştir. Absorbans spektrumları, 200-800 nm aralığında oda sıcaklığında UV-Vis spektrometre kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin elektriksel karakterizasyonu ise 2 nokta kontak metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları aşağdaki bölümlerde özetlenmiştir.

#### **3.3.3.1. Film Kalınlığı ve Morfolojisi**

İnce filmlerin yüzey morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmaktadır. Film kalınlığı için de SEM apraz kesit analizi yöntemi kullanılmaktadır.



Şekil 3.10. (a) 1:2, (b) 1:3, (c) 1:4, (d) 1:6, (e) 1:7 and (f) 1:8 In:S oranlarıyla üretilmiş olan indiyum sülfür (InS) ince filmlerin SEM resimleri

Şekil 3.10’da görüldüğü gibi homojen ve kusursuz filmler başarıyla elde edilmiştir. Filmlerin morfolojisinde In/S oranının baskın bir etkisi görülmemekle birlikte, başlangıç solüsyonunda kullanılan sülfür oranı arttıkça film yüzeyinin pürüzsüzlüğünün de arttığı gözlenmiştir. Çapraz kesit analizi ile de ince filmlerin kalınlığı hesaplanmıştır. Hesaplamalarda görülmüştür ki, genel eğilim, filmlerdeki sülfür oranı arttıkça, filmlerin kalınlığının da artmasıdır. Bu sonuç sülfür molaritesinin artırılması ile alttaş üzerine daha fazla malzeme depolanması ile doğru orantılıdır.

Tablo 3.7. In:S oranına göre ince filmlerin kalınlıkları

<b>In:S oranı</b>	<b>Kalınlık (nm)</b>
1:2	521
1:3	525
1:4	527
1:6	588
1:7	579
1:8	613

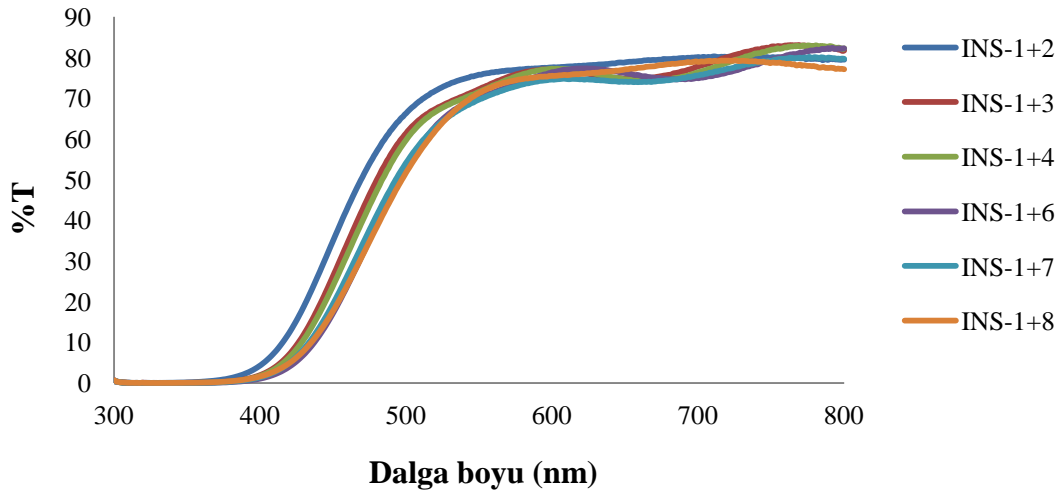
Filmlerin atomik oranlarının saptanması için EDAX analizi kullanılmıştır. Sonuçlara bakıldığında filmlerin In:S oranlarının hedeflenen 2/3 oranına çok yakın olduğu görülmüştür. Genel olarak solüsyondaki sülfür miktarı arttıkça filmdeki sülfür oranı da artmıştır. Ancak filmlere daha fazla sülfür eklenmesine paralel olarak daha fazla In yapıya katılmıştır. Bu da In/S oranının hemen hemen sabit kalmasına sebep olmuştur. Bunun dışında, filmlerde klor kirliliği saptanmıştır. Klor miktarı sülfür oranının artması ile azalmıştır.

Tablo 3.8. InS ince filmlerin atomik yüzde oranları

<b>In:S oranları</b>	<b>In (at%)</b>	<b>S (at%)</b>	<b>Cl (at%)</b>	<b>In:S</b>
<b>1:2</b>	34,84	52,57	15,55	0,66
<b>1:3</b>	34,71	50,73	14,56	0,68
<b>1:4</b>	34,05	55,12	10,81	0,62
<b>1:6</b>	34,97	55,48	9,55	0,63
<b>1:7</b>	35,05	54,65	10,31	0,64
<b>1:8</b>	35,61	54,49	9,90	0,65

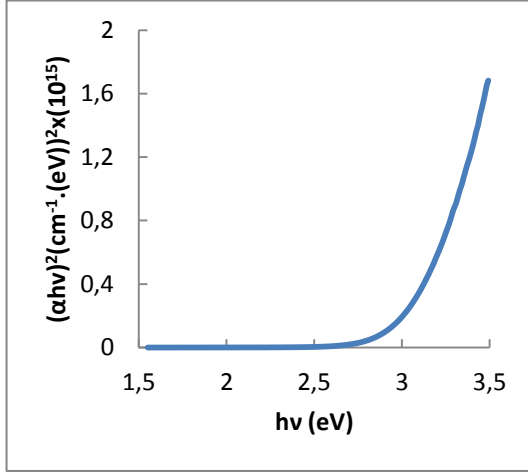
### 3.3.3.2. Optik Özellikler

Üretilen InS ince filmlerin optik özelliklerini incelemek için UV-Vis spektroskopi ile % Transmitasyon (T) değerleri ölçülmüştür. Şekil 3.11 farklı sitokiyometrilere hazırlanan InS ince filmlerin dalga boyuna karşı % T değerlerini göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre filmlerdeki sülfür oranı arttıkça % T değerlerinin beklenildiği üzere azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra hedeflendiği üzere tüm filmlerin transmitasyonları oldukça yüksektir.

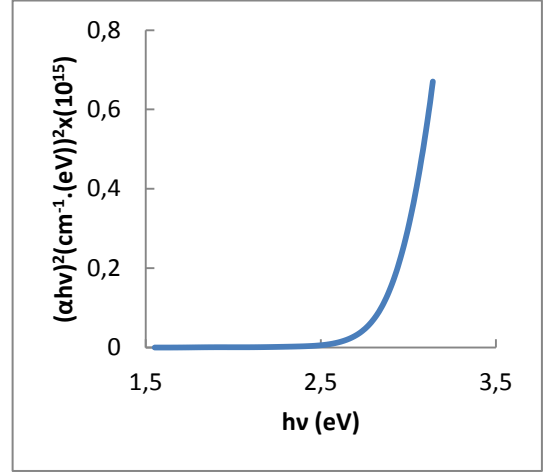


Şekil 3.11. Farklı sitokiyometrilere hazırlanan InS ince filmlerin dalga boyuna karşı %T grafiği

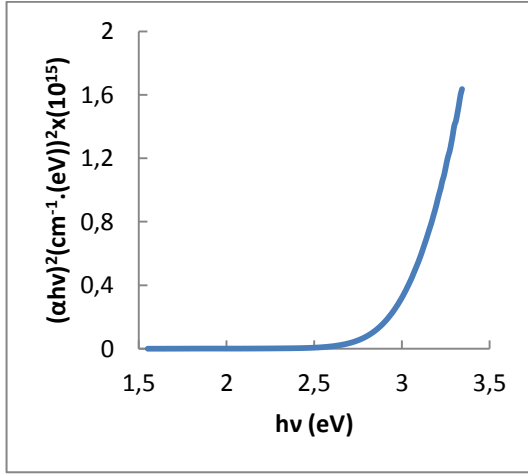
Şekil 3.11'deki %T değerleri ve Denklem 3.1'deki varyasyon kullanılarak örneklerin yasak bölge enerji aralıkları ( $E_g$ ) hesaplanmıştır. Aşağıdaki Şekil 3.12 ve Şekil 3.13 örneklerin  $E_g$  sonuçlarını göstermektedir.



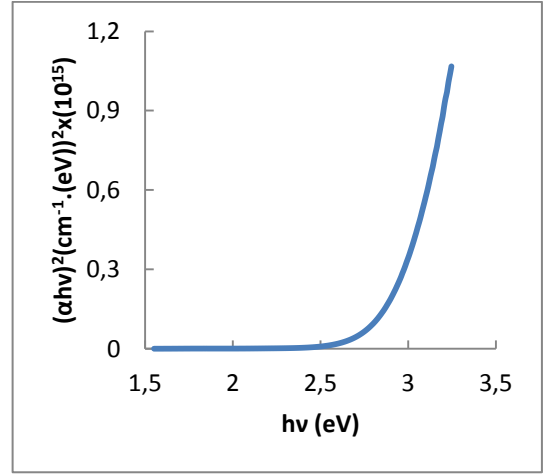
(a)



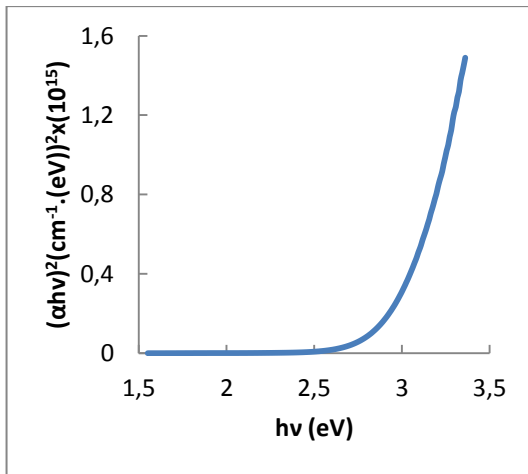
(b)



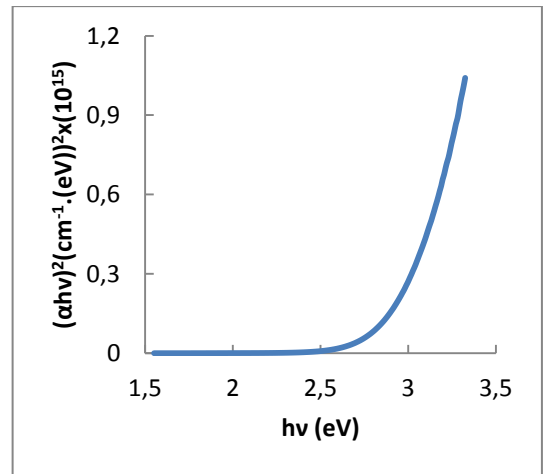
(c)



(d)

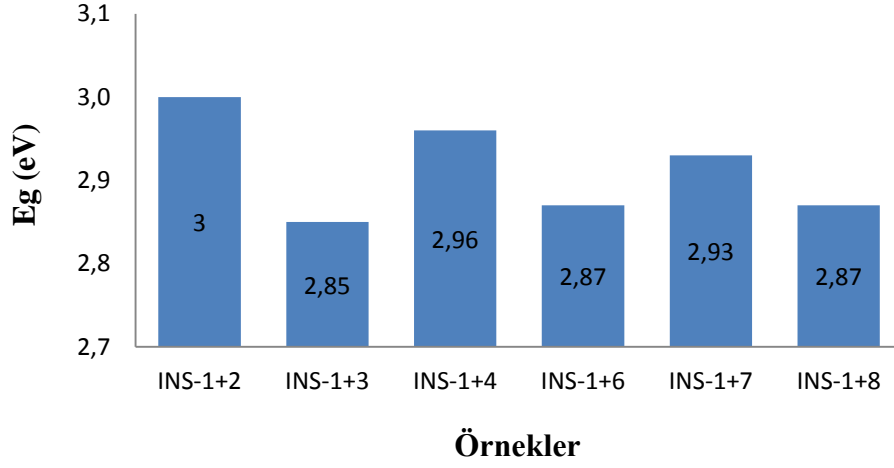


(e)



(f)

Şekil 3.12. (a) 1:2, (b) 1:3, (c) 1:4, (d) 1:6, (e) 1:7, (f) 1:8 In:S oranlarında hazırlanan InS ince filmlerin  $(ahv)^2$  karşı foton enerji grafiği



Şekil 3.13. Farklı sitokiyometrilere hazırlanan InS ince filmlerin enerji bant aralığı ( $E_g$ ) değerleri

Sonuçlara göre, InS ince filmlerin enerji bant aralık değerleri 2,85 eV ile 3,0 eV arasında değerler almaktadır. En yüksek enerji bant aralığı değeri olan 3,0 eV 1:2 In:S oranında hazırlanan InS ince filmde, en düşük enerji bant aralık değeri olan 2,85 eV ise In:S oranı 1:3 olan ince filmde elde edilmiştir.

### 3.3.3.3. Elektriksel Özellikler

Farklı In:S oranlarında hazırlanan InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri 2-kontakt metodu ile hesaplanmıştır. InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri yaklaşık olarak aynı değerlere sahiptir ve 148 ile 198 arasında değişmektedir. Tablo 3.9, InS ince filmlerin fotohassasiyet değerlerini göstermektedir. Tabloda da görüldüğü gibi en yüksek fotohassasiyet değeri In:S oranı 1:8 olan filmde bulunmuştur.

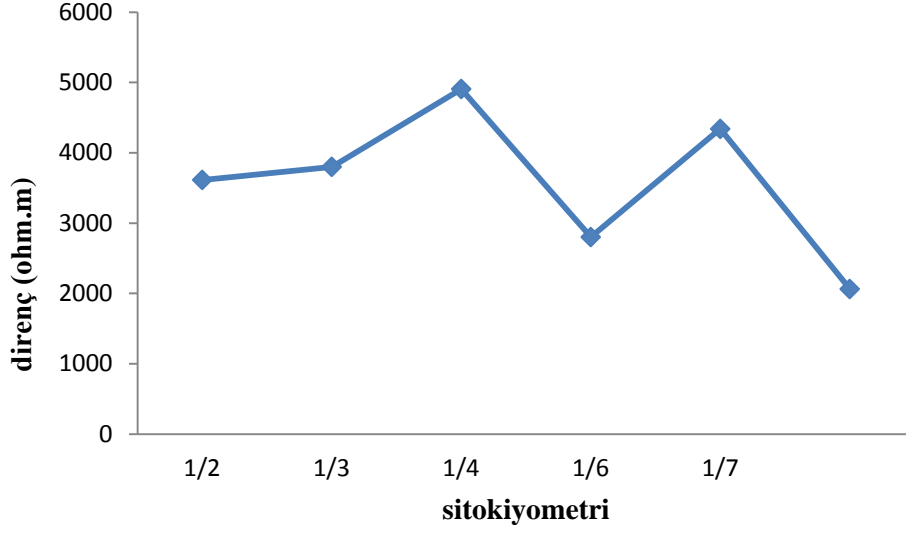
Tablo 3.9. InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri

<b>In:S</b>	<b>Fotohassasiyet</b>
1:2	148
1:3	149
1:4	148
1:6	158
1:7	148
1:8	198

Aynı zamanda, 2 nokta kontak metodu kullanılarak örneklerin direnç değerleri de hesaplanmıştır. Tablo 3.10 ve Şekil 3.14 farklı In:S oranlarındaki InS ince filmlerin özdirenç değerlerini göstermektedir. Sonuçlara göre, en yüksek yığın özdirenç değeri  $4,91 \times 10^3$  ohm/m değeri ile 1:4 In:S oranındaki filmde elde edilmiş, en düşük yüzey direnci değeri ise,  $2,06 \times 10^3$  ohm/m değeri ile 1:8 In:S oranı olan filmde alınmıştır.

Tablo 3.10. Farklı sitokiyometrilere InS ince filmlerin özdirenç değerleri

<b>In:S oranları</b>	<b>Uzunluk (m) (*10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Genişlik (m) (*10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Kalınlık (m) (*10<sup>-7</sup>)</b>	<b>Direnç R (ohm) (*10<sup>9</sup>)</b>	<b>Yüzey özdirenci (ohm/□) (*10<sup>9</sup>)</b>	<b>Yığın özdirenci (ohm.m) (*10<sup>3</sup>)</b>
1:2	2,54	9,44	2,50	3,89	14,5	3,61
1:3	2,55	8,05	4,00	3,01	9,50	3,80
1:4	2,84	8,01	6,00	2,90	8,18	4,91
1:6	2,75	8,80	5,44	1,61	5,15	2,80
1:7	2,33	8,14	6,15	2,02	7,06	4,34
1:8	2,59	8,35	2,27	2,82	9,09	2,06



Şekil 3.14. Farklı sitokiyometrilere InS ince filmlerin yığın öz direnç değerlerine karşılaştırma grafiği

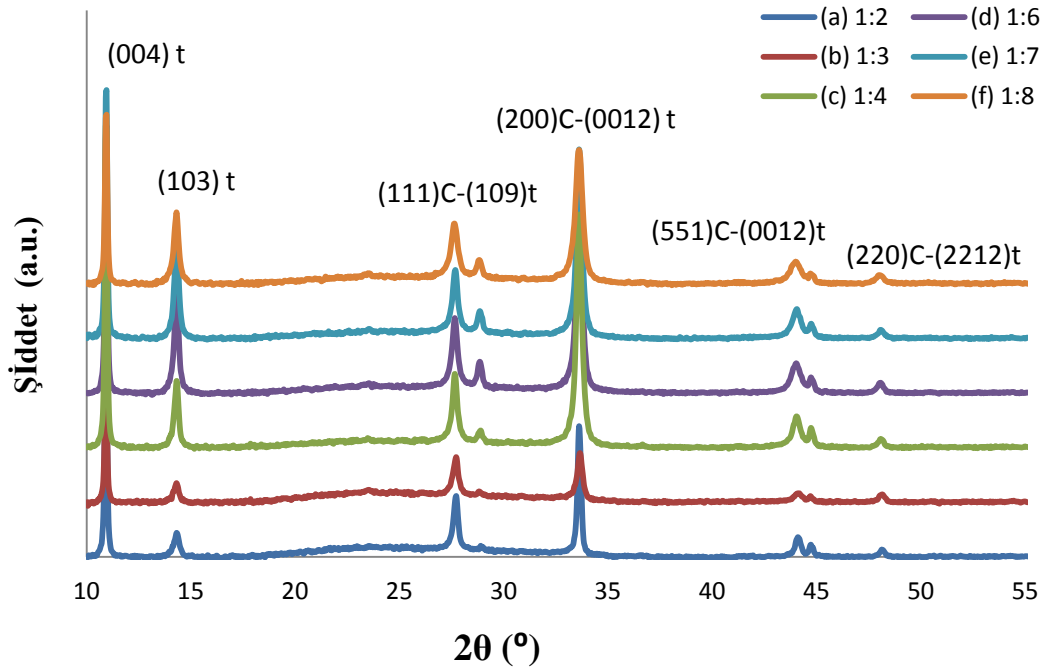
### 3.3.3.4.Yapısal Özellikler

İnce filmlerin yapısal tayini için XRD yöntemi kullanılmıştır. Şekil 3.13 farklı In:S oranındaki ince filmlerin XRD modellerini göstermektedir. Tüm örnekler  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün 4 temel piklerini 2 tetanın sırasıyla 10,9°, 14,3°, 27,7° ve 33,6° olduğu yerlerde göstermektedir. Bunun yanında iki küçük pik de 2 tetanın 44,1° ve 48,1° olduğu yerlerde görünmektedir. JCPDS data kartlarıyla karşılaştırdığımız zaman, bu pikler 25-0390 ve 05-0731 nolu JCPDS data kartlarının  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kristallerinin kırınım sinyalleriyle uyumaktadır (JCPDS no. 25-0390 ve 05-0731). Bu data kartlar kübik ve tetragonal  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yapılarına ait data kartlardır ve bizim piklerimizin bu kartlarla uyumu bizim oluşturduğumuz filmlerde tetragonal ve kübik yapı  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> olduğunu göstermektedir. Kırınım piklerinin 27,7°, 33,6°, 44,1° ve 48,1° olduğu yerler kübik  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün (111), (200), (511) ve (220) kristal düzlemini göstermektedir (JCPDS no. 25-0390) ve aynı zaman da tetragonal  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün (109), (0012), (1015) ve (2212) kristal düzlemini göstermektedir (JCPDS no. 05-0731). Bu bizim örneklerimizin karışık kristal yapıya sahip olduğunu gösterebilir ama 2 tetanın 10,9°



ve  $14,3^\circ$ 'yi gösterdiği pikler  $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  yapının (004) ve (103) numaralı düzlemlerine aittir. Bu düzlemler de sadece tetragonal  $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  yapısına ait düzlemlerdir.

Aynı zamanda şekil 3.15 göstermektedir ki, InS filmlerin içindeki sülfür oranı arttıkça piklerin şiddeti de artmaktadır. Bu sonuca göre, en iyi kristal yapı In:S oranı 1:8 olan filme aittir.



Şekil 3.15. Farklı In:S oranındaki ince filmlerin XRD görüntüleri

Bunların yanında XRD sonuçlarından yararlanarak tanecik boyutu hesaplayabilmek için Debye-Scherrer formülü kullanılmış ve en yüksek şiddetteki pik seçilerek hesaplamalar yapılmıştır.

$$d = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

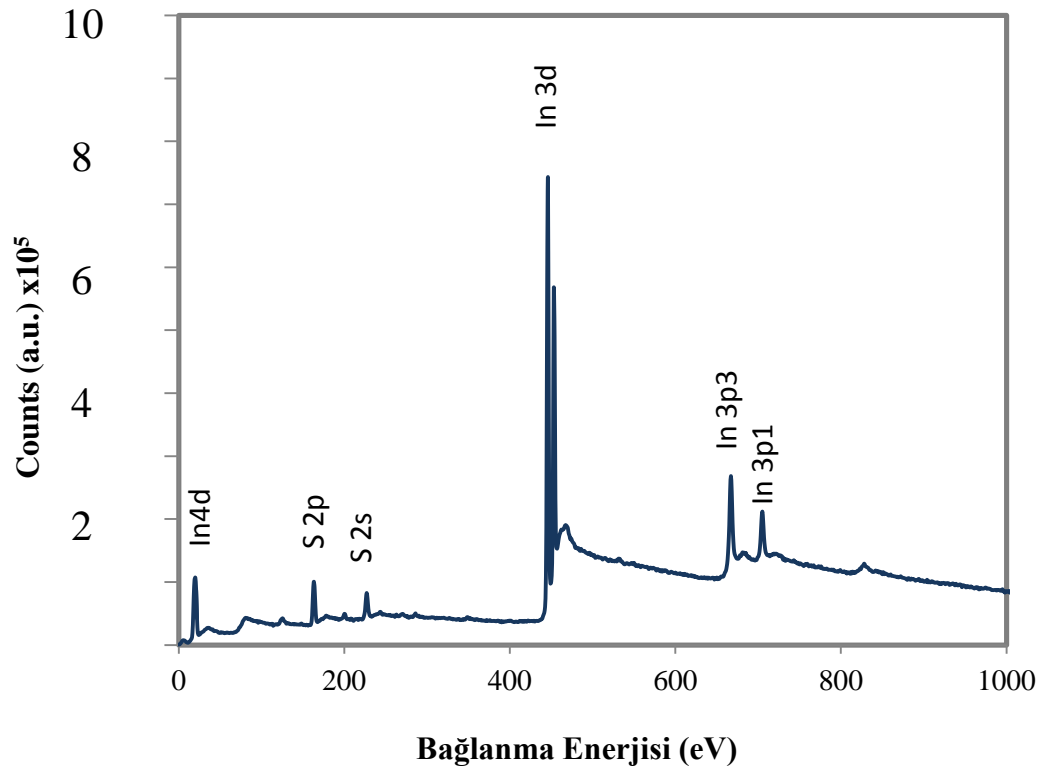
Bu formülde  $d$  değeri tanecik boyutunu,  $\lambda$  değeri x-ray dalga boyunu,  $\beta$  değeri yarı maksimum yoğunluğunun açısız çizgi genişliğini ve  $\theta$  değeri de Bragg açısını göstermektedir.

Tablo 3.11. InS ince filmlerin (004) yönelimine göre tanecik boyutu

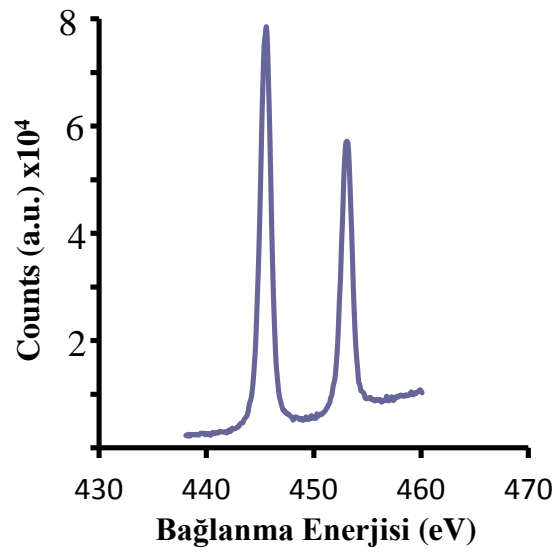
In:S oranı	Tanecik Boyutu (nm)	
	$2\theta = 10,9^\circ$	$2\theta = 33,6^\circ$
1:2	59,07	44,65
1:3	59,84	30,14
1:4	58,94	29,56
1:6	59,11	26,46
1:7	58,02	29,34
1:8	57,1	22,98

Yukarıdaki Tablo 3.11 üretilen ince filmlerin tanecik boyutlarını göstermektedir. Sonuçlar ele alınırsa, 2 tetanın  $10,9^\circ$  olduğu yerde sülfür oranındaki değişikliğin tanecik boyutu üzerine etkisi azdır, birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ama bu sonuçların tersine 2 tetanın  $33,6^\circ$  olduğu yerde sülfür oranının değişimi tanecik boyutunu etkilemiş, sülfür oranı arttıkça tanecik boyutu küçülmüştür.

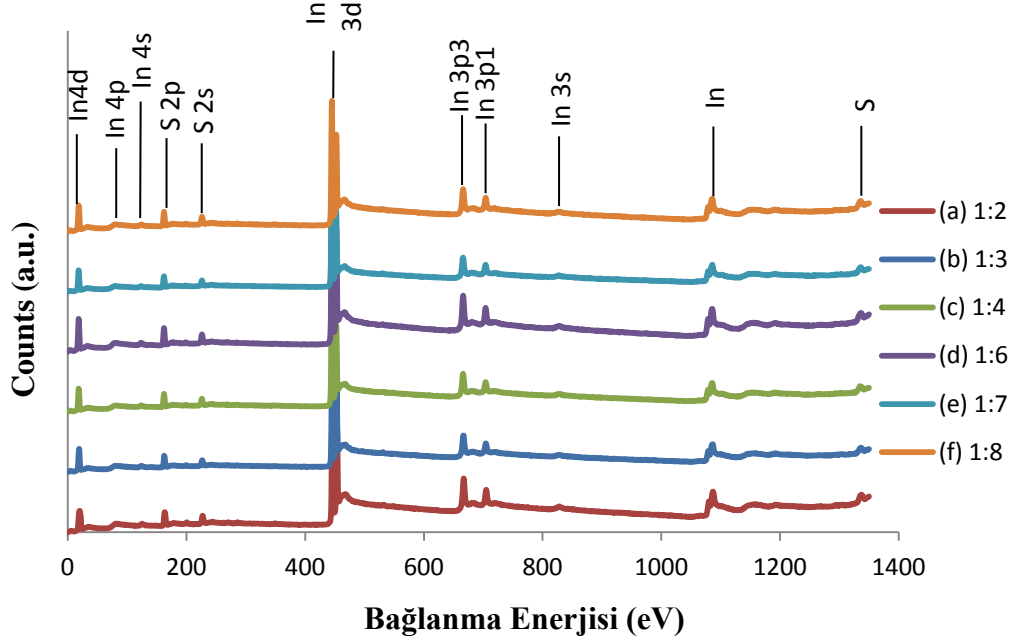
Aynı zamanda tüm örnekler için XPS analizi yapılmıştır. XPS sonuçlarında, İndiyum Sülfür ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) karakteristik bağlanma enerji pikleri gözlemlenmiştir, böylece tüm örneklerde InS üretilmiş olduğu bir kez daha kanıtlanmıştır. Bu da şekil 3.16'deki bağlanma enerji diyagramlarında gösterilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.16. (a) In:S oranı 1:2 olan InS ince filmlerin XPS spektrumu (b) In:S oranı 1:2 olan InS ince filmlerin In-3d bölgesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu (c) Tüm InS ince filmlerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

### 3.3.4. Değerlendirme

Bu çalışmada, InS ince filmler üzerinde sitokiyometri etkisini görebilmek için solüsyon içerisindeki In:S oranları değiştirilerek örnekler üretilmiş ve yapılan karakterizasyon çalışmalarında ince filmler arasındaki farklar gözlemlenmiştir. In:S oranlarını değiştirebilmek için solüsyon içerisindeki In oranı 0.01 M olarak sabit tutulmuş, S oranı ise 0.02 M'dan 0.08 M'a kadar arttırılarak; In/S oranı 1/2, 1/3, 1/4, 1/6, 1/7 ve 1/8 olan ince filmler başarıyla üretilmiştir.

SEM sonuçları göstermiştir ki; filmlerdeki sülfür oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artmıştır.

EDAX sonuçları göstermiştir ki; tüm sitokiyometrilere gerçeğe çok yakın In:S oranında filmler üretilmiştir. En yüksek foto hassasiyet değeri 198 olarak, In:S oranı 1:8 olan ince filmde elde edilmiştir. Bu sonuç da John ve arkadaşlarının belirttiği 1.2/8 oranına çok yakın bir değerdir [21].

XRD sonuçlarına göre ise,  $\text{In}_2\text{S}_3$ 'ün kübik ve tetragonal fazları bir arada görülmektedir. Filmlerdeki In:S oranı arttıkça düzlemleri gösteren piklerin şiddeti de artmaktadır. Bu da önceden yapılan çalışmalarla uyusmaktadır. Sonuç olarak, tüm sitokiyometrilere InS ince filmler USP yöntemi başarı ile üretilmiştir.

### **3.4. Altaş Sıcaklığının İndiyum Sülfür (InS) İnce Film Üretimine Etkisi:**

#### **3.4.1. Giriş**

USP yöntemi ile InS ince film üretiminde sıcaklık önemli bir parametredir. Üretilen filmlerin yapısı, optik ve elektriksel özellikleri altaş sıcaklığına göre değişiklik gösterir [69]. Düşük altaş sıcaklığında üretilen filmler amorf yapılı olurken, yüksek altaş sıcaklığında ise daha iyi kristallenmiş filmler elde edilir. Böylece, filmlerin tanecik boyutu da altaş sıcaklığının artması ile artmış olur [70]. Aynı zamanda, sıcaklık ince filmlerin bant aralık değerlerini [71], dirençlerini [72], tercih ettikleri düzlemleri ve kristal fazlarını [73] etkileyebilir.

Altaş sıcaklığının ince filmler üzerindeki etkisini görmek için, Teny Theresa John ve arkadaşları sıcaklığı 423 K'den 653 K'e kadar değiştirerek InS filmler üretmişlerdir. 423 K'de başarılı bir film üretimi gözlemleyememişlerdir. Sıcaklık arttıkça (220) düzlemindeki pik şiddetinin arttığını XRD sonuçlarına göre gözlemlemişlerdir. Böylece, sıcaklık arttıkça tanecik boyutunun da arttığını raporlamışlardır. En yüksek bant aralığı değerini 573 K'de 2,67 eV olarak bulmuşlardır. Yine aynı şekilde en yüksek foto hassasiyet değerini de 573 K'de elde etmişlerdir. 573 K'e kadar ışığa hassasiyetin arttığını daha sonra sıcaklık arttıkça düşmeye başladığını raporlamışlardır [21].

Bu konu ile ilgili bir diğerk çalışma da K. Otto ve arkadaşlarına aittir. K. Otto ve arkadaşları alttaş sıcaklığını 205 °C'den 320 °C'ye kadar değiştirerek film üretimini gerçekteşirmişlerdir. SEM karakterizasyonunda görmüşlerdir ki, düşük sıcaklıklarda üretilen filmlerde klor kirliliğinin çok olmasından dolayı klorun yüzeyde toplanma etkisi görülmüş ve bu yüzden yüzeyde daha yığın yapılı filmler elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise klor kirliliğinin az olmasından dolayı daha iyi kristal yapıya, daha düzgün tanecik yapısına sahip filmler elde edilmiştir. Aynı çalışmada, alttaş sıcaklığı arttıkça film kalınlığının azaldığı raporlanmıştır. XRD sonuçlarına göre ise, tetragonal  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fazlı filmler üretilmiştir (JCPDS 01-074-7284). Sıcaklık arttıkça tanecik boyutunun arttığı K.Otto ve arkadaşları tarafından raporlanmıştır [66].

K.Ernist ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada alttaş sıcaklığı arttıkça film kalınlığının da arttığını, filmlerin optik transmittasyonun ise sıcaklık ile azaldığını raporlamışlardır [65]. K. Otto ve arkadaşları ise buna tam ters sonuçlar raporlamışlardır. Sıcaklık arttıkça film kalınlığının azaldığını belirtmişlerdir [66]. Bizim de sonuçlarımız bu teoriye daha yakındır.

Bu konuyla ilgili bir diğerk çalışma da M.Calivto-Rodriguez ve arkadaşlarına aittir. Bu çalışmada, 205 °C ile 450 °C arasında filmler üretmişler ve sıcaklık 400 °C'nin altında iken filmlerin amorf yapılı olduğunu, 400 °C'nin üstünde ise filmlerin iyi kristallendiğini raporlamışlardır. Örneklerin, 400 °C'nin üzerinde [103] düzlemi yönünde düzenli yönlendiğini ve sıcaklık arttıkça bant aralığının da arttığını belirtmişlerdir. En yüksek bant aralık değerini 450 °C'de 2.67 eV olarak bulmuşlardır [63].

Sonuç olarak, sıcaklık ince film üretimi için önemli bir etkidir. Sıcaklığın en büyük etkisi kristal boyutu üzerine ve kristal yapısı üzerinedir [63, 21, 67, 68 ].

Sıcaklığın ince film üretimine olan etkisini inceleyebilmek için aşağıda anlatılan çalışmalar yapılmıştır.

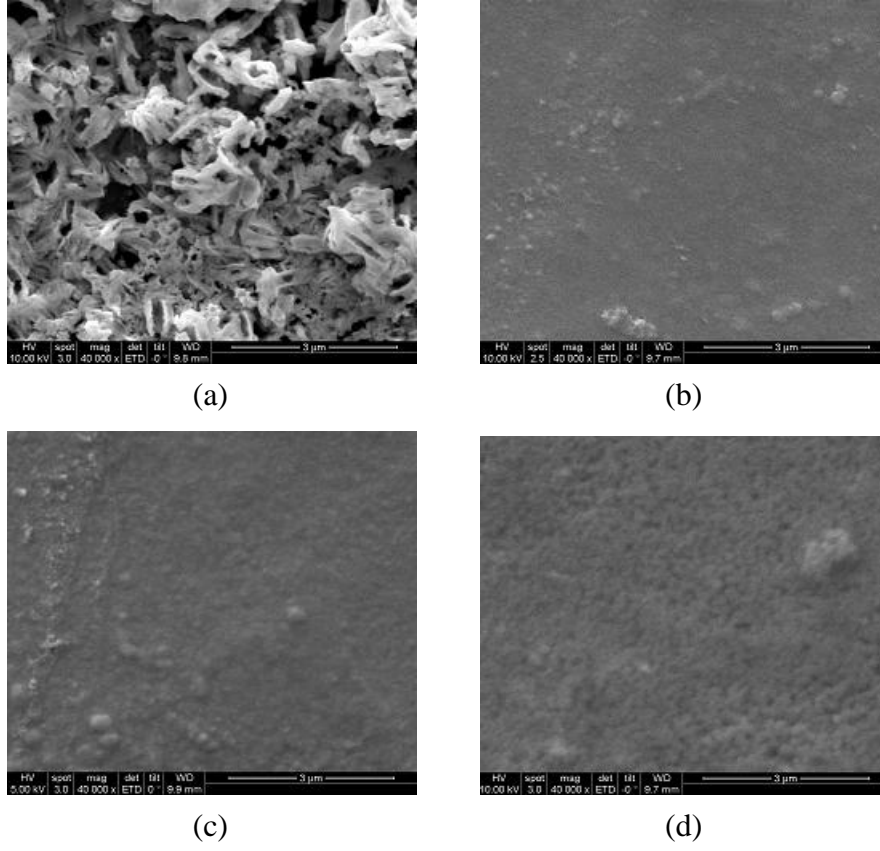
### **3.4.2. Deneysel Kısım**

Bu çalışmada da, alttaş sıcaklığının indiyum sülfür (InS) ince filmler üzerindeki etkisini incelenmiştir. USP yöntemi kullanılarak, ince filmler mikroskop camı üzerine alttaş sıcaklığı 200°C'den 350°C'ye kadar değiştirilip diğer parametreler sabit tutularak üretilmiştir. Bu deneylerde, indiyum kaynağı olarak indiyum klorat ( $\text{InCl}_3$ ), sülfür kaynağı olarak da tiyoüre ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) kullanılmıştır. İnce filmler üretilirken akış hızı 1,0 ml/min olarak sabit tutulmuş, In:S oranı ise 1:4 alınmıştır. Taşıyıcı gaz olarak da 4,6 bar basınçta nitrojen gazı kullanılmıştır.

### **3.4.3. Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler**

#### **3.4.3.1. Film Kalınlığı ve Morfolojisi**

Örneklerin yüzey morfoloji analizi SEM ile yapılmıştır. Şekil 3.17 göstermektedir ki alttaş sıcaklığı arttıkça filmlerin homojenliği ve pürüzsüzlüğü artmıştır. Yüksek sıcaklıkta daha az çatlaklı ve daha az delikli filmler elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta yeterince homojen filmler üretilmemiştir. Düşük sıcaklıkta üretilen InS ince filmlerde klor kontaminasyonunun çok olmasından dolayı klorun yüzeyde toplama etkisi görülmüş ve böylece daha yığın yapılı bir film elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta üretilen filmde ise klor kirliliğinin az olmasından dolayı filmin tanecik yapısı daha düzgündür.



Şekil 3.17. (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C sıcaklıktaki indiyum sülfür (InS) ince filmlerin SEM resimleri

SEM Çapraz kesit analizi ile de filmlerin kalınlığı hesaplanmıştır. Tablo 3.12 göstermektedir ki farklı sıcaklıklarda farklı kalınlıklarda filmler elde edilmiştir. 200 °C ve 250 °C’lerde üretilen filmler 300 °C’de üretilen ince filme göre daha kalındır bunun sebebinin yüzeyde toplanan klor kirliliği olduğu tahmin edilmektedir.



Tablo 3.12. Alttaş sıcaklığına göre InS ince filmlerin kalınlık değerleri

Alttaş Sıcaklığı (°C)	Kalınlık (nm)
200	570
250	514
300	328
350	508

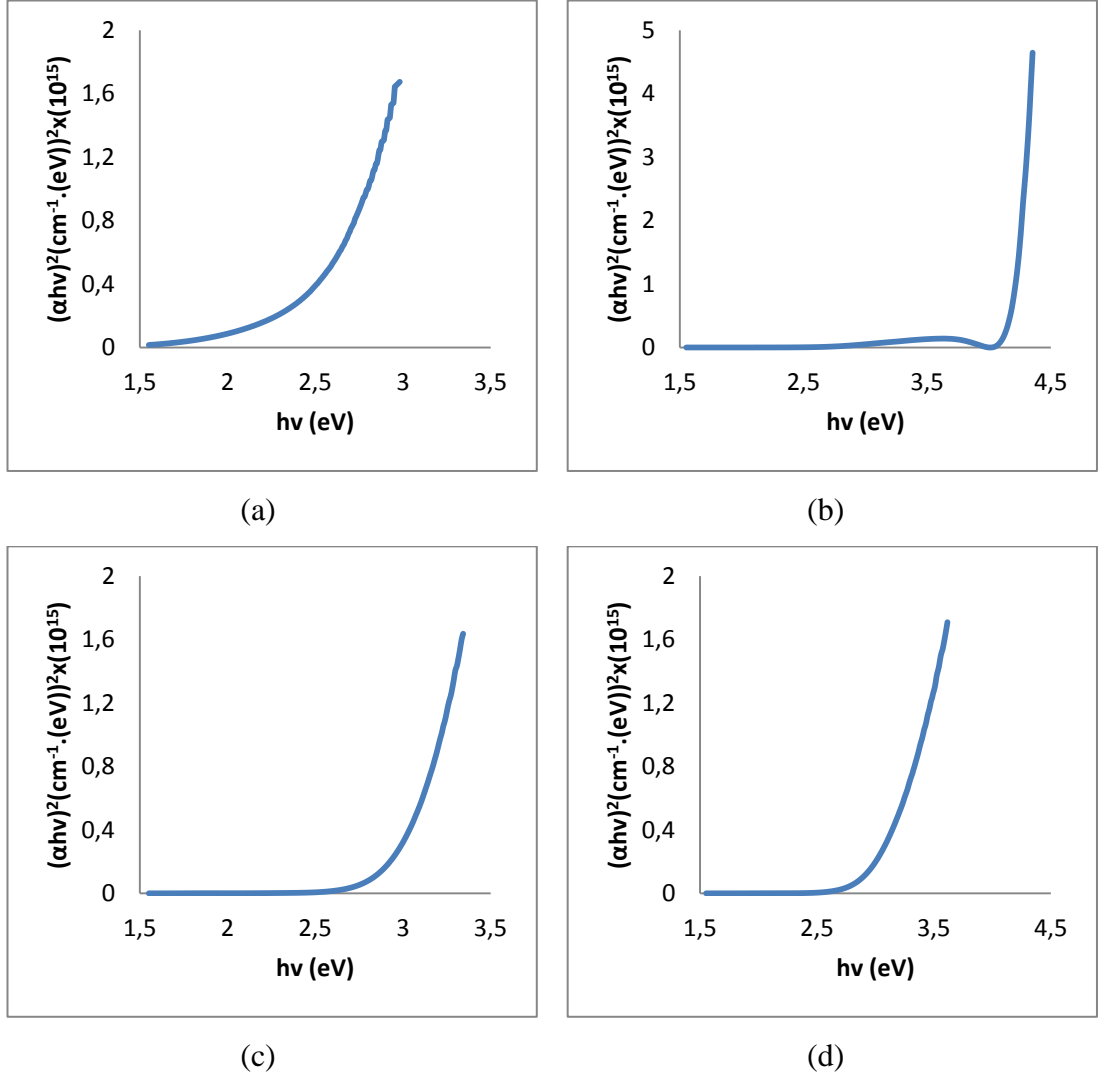
### 3.4.3.2. Optik Özellikler

Farklı alttaş sıcaklığında üretilen InS ince filmlerin bant aralığı değerleri Tablo 3.13'te verilmiştir. En yüksek değer 250°C de büyütölen filmlerin bant aralığı göz ardı edilecek olursa yasak enerji aralığı alttaş sıcaklığı artışı ile artan bir değişim göstermiştir.

Tablo 3.13. InS ince filmlerin bant aralık değerleri

Sıcaklık Değeri (°C)	E <sub>g</sub> (eV)
200	2,44
300	2,96
350	3,00

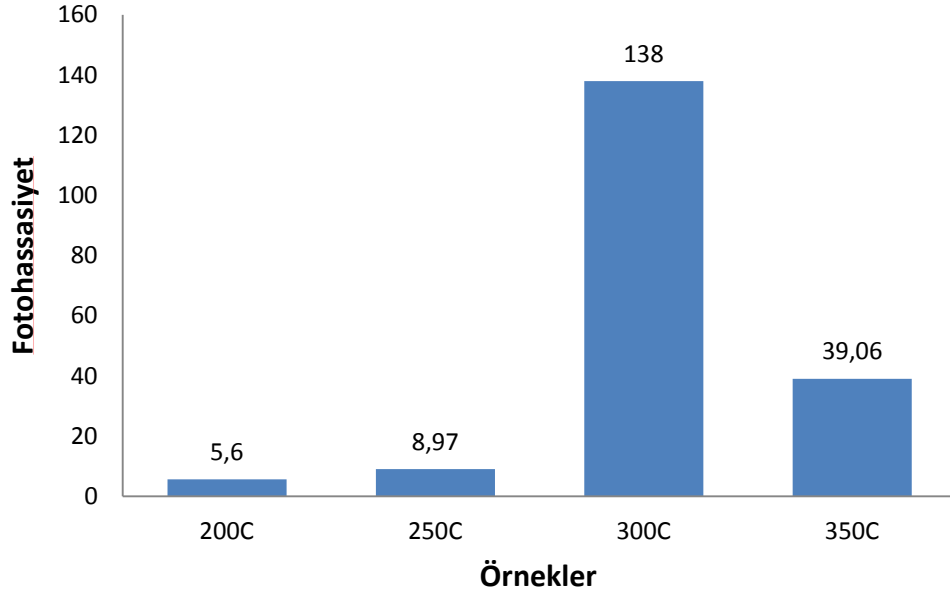
InS ince filmlerdeki geniş bant aralığı değerlerinin sebebinin oksijen kontaminasyonu olduğu düşünölmektedir. InS filmlerdeki yüksek bant aralığı değerleri de oksijen oranının yüksekliğinden kaynaklanıyor olabilir. Üretilen InS ince filmler içinde In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi İndiyum oksit bileşikleri bulunduruyor olabilir.



Şekil 3.18. (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, alttaş sıcaklığında hazırlanan InS ince filmlerin  $(\alpha hv)^2$  karşı foton enerji grafiği.

### 3.4.3.3. Elektriksel Özellikler

InS ince filmlerin, 2-nokta kontak metodu kullanılarak fotohassasiyet değerleri ölçülmüştür. En iyi değer alttaş sıcaklığının 300°C olduğu ince filmde bulunmuştur. 300°C'ye kadar fotohassasiyet değerleri artmış 300°C'den sonra fotohassasiyet değeri sıcaklık arttıkça azalmıştır.



Şekil 3.19. Farklı alttaş sıcaklığında hazırlanan InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri

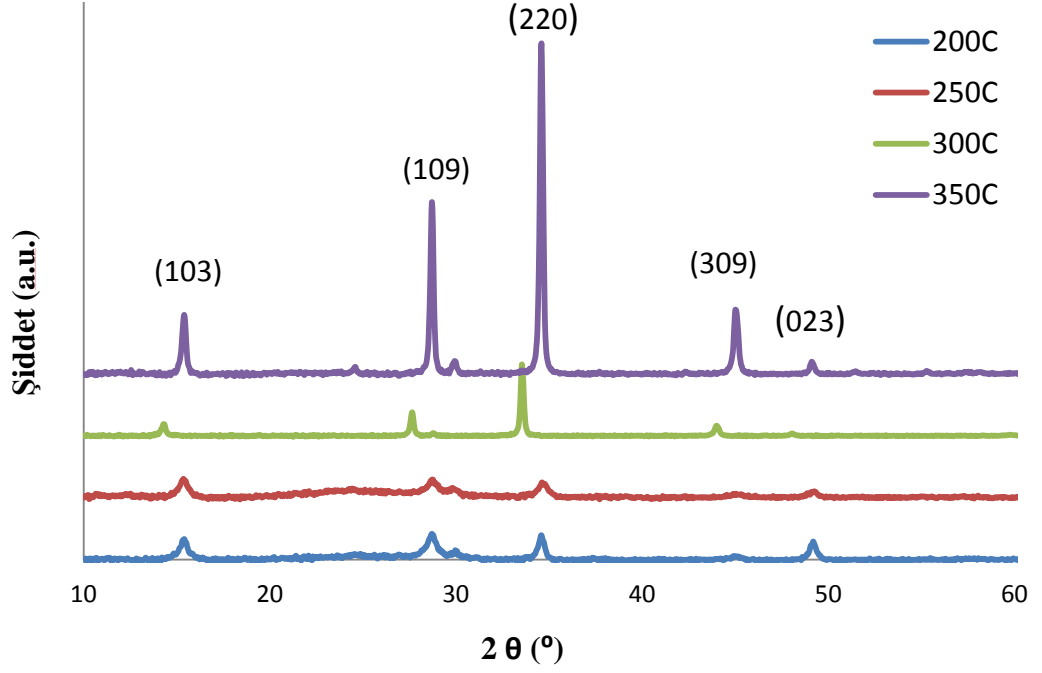
Tablo 3.14. Farklı alttaş sıcaklığında hazırlanan InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri

Sıcaklık Değerleri (°C)	Fotohassasiyet
200	5,6
250	9,0
300	138,0
350	39,0

#### 3.4.3.4.Yapısal Özellikler

Şekil 3.20, farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanmış InS ince filmlerin XRD modellerini göstermektedir. Bütün örnekler 2 tetanın yaklaşık  $27^\circ$  ve  $33^\circ$  olduğu yerlerde en keskin pikleri vermektedir. Bu pikler sırasıyla indiyum sülfürün (109) ve (220) düzlemlerine karşılık gelmektedir. JCPDS data kartlarıyla karşılaştırma yapıldığında görülmüştür ki, tetragonal  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ince filmler üretilmiştir (JCPDS no.

25-0390). Alttaş sıcaklığı arttıkça filmlerin verdiği XRD piklerinin şiddeti de artmıştır.



Şekil 3.20. Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen InS ince filmlerin XRD resimleri

Ayrıca örneklerin XRD sonuçları kullanılarak tanecik boyutları hesaplanmıştır. Tablo 3.15 örneklerin tanecik boyutlarını göstermektedir.

Tablo 3.15. Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen InS ince filmlerin tanecik boyutları

Sıcaklık Değerleri (°C)	Tanecik Boyutu (nm)
200	24,69
250	15,90
300	48,08
350	44,55

#### 3.4.4. Değerlendirme

Tez çalışmamızın bu aşamasında, alttaş sıcaklığının InS ince filmler üzerindeki etkisi incelenmiştir. USP yöntemi ile üretilen ince filmlerin alttaş sıcaklığı 200 °C ile 350 °C arasında değiştirilerek arttırılmıştır. SEM ölçümleri göstermiştir ki sıcaklık arttıkça film morfolojisi düzelmiş, daha kusursuz filmler elde edilmiştir. Beklenildiği üzere, film kalınlığı genel olarak sıcaklık arttıkça düşmüştür. Fakat sıcaklığın, filmlerin optik özellikleri üzerine baskın bir etkisi görülememiştir. Ayrıca, en iyi foto hassasiyet değeri 300 °C alttaş sıcaklığında 138 olarak belirlenmiştir. XRD ile filmlerin yapısal özellikleri incelendiğinde ise, Teny Theresa John ve arkadaşlarının elde ettiği verilerle benzer sonuçlar elde edilmiştir. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün tetragonal yapılı β-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fazı başarı ile elde edilmiştir (JCPDS no.25-0390) [21]. 2θ'nın 33° civarı olduğu yerde en keskin pik gözlemlenmiştir. Bu pik β-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün (220) düzlemine aittir ve pik şiddeti sıcaklıkla paralel olarak artış göstermiştir.

Bu sonuçlar göz önüne alındığında, yapılan sıcaklık çalışması ile sıcaklığın InS ince filmlerin üretimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve elde ettiğimiz sonuçların bizden önceki çalışmalarla benzerliği karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak 300 °C alttaş sıcaklığının üzerinde InS ince filmleri başarı ile üretilmiş ve beklediğimiz sonuçlar elde edilmiştir.

#### 3.5.Çözücünün İndiyum Sülfür (InS) İnce Film Üretiminde Etkisi:

##### 3.5.1. Giriş

Sprey piroliz yöntemi ile hazırlanan InS ince filmlerin oluşturulması için hazırlanan sprej solüsyonu genel olarak su bazlı bir solüsyondur. In ve S kaynağı olarak kullanılan kimyasallar su içinde çözülerek bir solüsyon hazırlanır ve bu solüsyon mikroskop camları üzerine belli bir sıcaklıkta püskürtülerek ince filmler oluşturulur. Her film oluşumu için gerekli optimum bir sıcaklık vardır. Tezin bu aşamasında, önceden 300 °C olarak belirlenen bu optimum sıcaklığı düşürebilmek için sprej

solüsyonu hazırlanırken sadece su kullanmak yerine farklı alkol çeşitleri kullanılarak hem alkol bazlı hem de su-alkol karışımı sprej solüsyonları hazırlanmıştır.

Sprej piroliz yöntemi ile InS ince filmler üreten grupların çalışmaları incelendiğinde, solüsyon hazırlanırken hem sadece suyun [74, 21, 75, 76], hem de alkol-su karışımının kullanıldığı görülmüştür [63, 68, 68]. Fakat sadece suyun kullanıldığı uygulamalar daha yaygındır. Kullanılan çözücüler ile, üretilen InS ince filmlerin bazı özelliklerinin değişebileceği vurgulanmıştır [77].

K. Otto ve arkadaşları da bu konu ile ilgili bir yayın yapmışlardır. Yaptıkları bu çalışmada çözücü olarak su, su-etanol karışımı ve su-isopropil alkol karışımı kullanmışlardır. Alttaş sıcaklığını ise 250 °C ve 330 °C olarak belirlemişlerdir. Sonuç olarak su çözümlü solüsyon ile üretilen filmlerin (0012) düzleminde yönlendikleri ve  $E_g$  değerlerinin 2.2 ve 2.3 eV arasında olduğu raporlanmıştır. Alkol çözümlü örneklerin ise daha ince olduğu, tanecik yapısının daha küçük olduğu ve bunun sonucunda daha sıkı bir yapıya sahip oldukları ve klor kirliliğinin daha az olduğu belirtilmiştir. Alkol bazlı solüsyon içeren filmlerin de (0012) düzleminde yönlendikleri ama pik şiddetinin daha düşük olduğu raporlanmıştır.  $E_g$  değerlerinin de 2.0 eV civarında olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yüksek alttaş sıcaklığında üretilen filmlerde daha az klor ve oksijen kirliliği gözlemlenmiştir [77].

M.Calixto-Rodriguez ve arkadaşları da çözücü olarak etil alkol-su karışımını kullanmışlardır. Karışımın oranı 3:1'dir. Oluşturdukları alkol bazlı bu solüsyon ile yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 400 °C) ince film üretimini başarmışlardır [63].

K.Ernist ve arkadaşları ise ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile InS üretimi için kullandıkları sprej solüsyonunu isopropanol ve su karışımı ile hazırlamışlardır. InS ince filmleri USP yöntemi ile başarıyla üretmişlerdir [65].

### 3.5.2. Deneysel Kısım

Bu çalışmada, InS ince filmler üretmek için kullanılan spreyci solüsyonunun içerisindeki çözücüler değiştirilerek, farklı çözücülerin InS ince filmler üzerindeki etkisini incelenmiştir. USP yöntemi kullanılarak, ince filmler mikroskop camı üzerine hem alttaş sıcaklığı 150°C'den 250°C'ye kadar değiştirilip hem de farklı çözücüler kullanılarak üretilmiştir. Böylece sadece su tabanlı solüsyonlar yerine alkol tabanlı solüsyonlar da kullanılarak alttaş sıcaklığı düşürülmeye çalışılmıştır. Diğer parametreler sabit tutulmuştur. Bu deneylerde, indiyum kaynağı olarak indiyum klorat ( $\text{InCl}_3$ ), sülfür kaynağı olarak da tiyoüre ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) kullanılmıştır. Hazırlanan indiyum sülfür (InS) solüsyonu USP sistemiyle mikroskop camı üzerine püskürtülerek InS ince filmleri elde edilmiştir. Filmler üretilirken akış hızı 1,0 ml/min olarak sabit tutulmuş, In:S oranı ise 1:8 alınmıştır. Taşıyıcı gaz olarak da 4,6 bar basınçta nitrojen gazı kullanılmıştır.

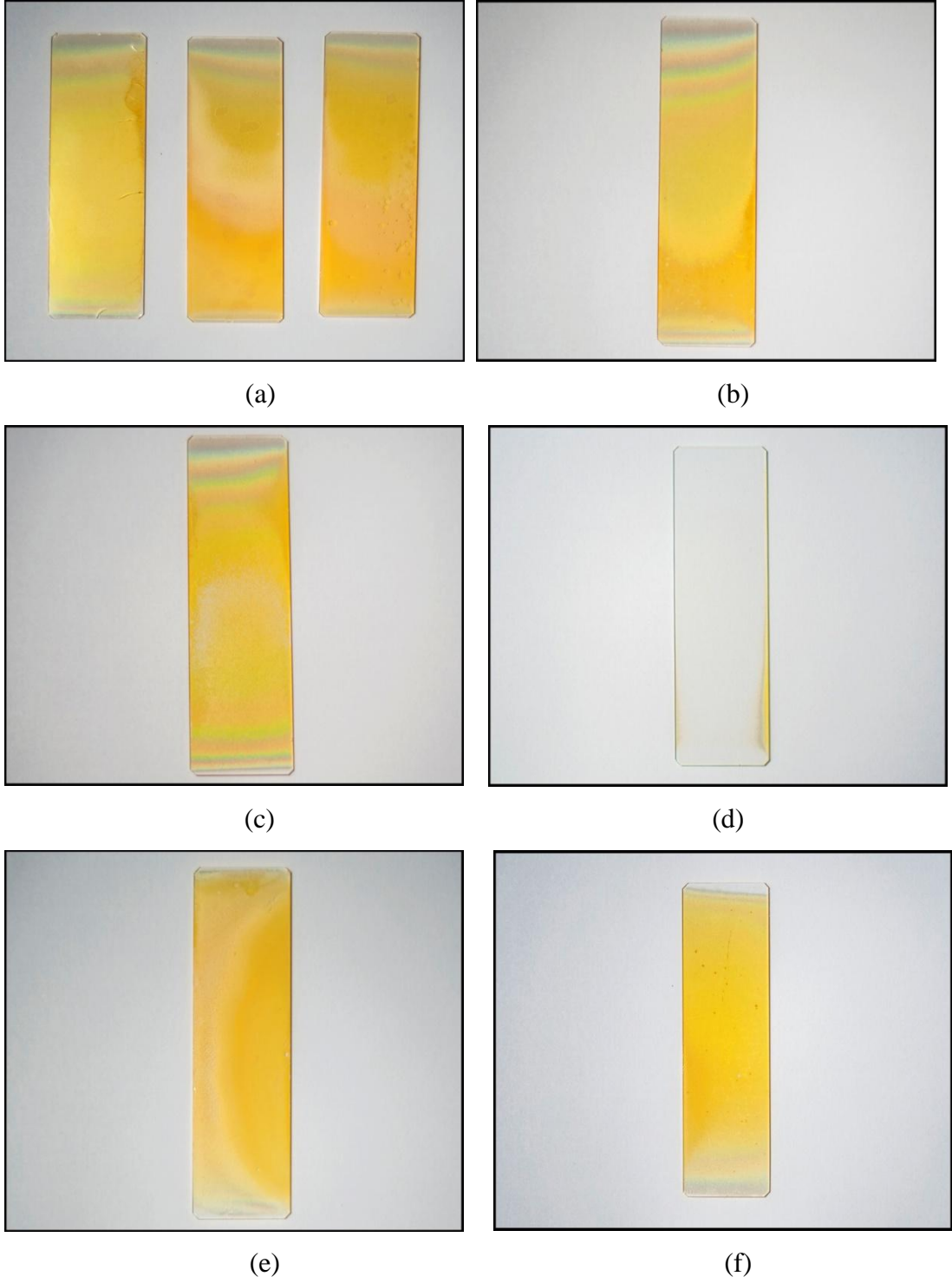
Sıcaklık ve çözücü etkisinin beraber incelendiği bu çalışmada beklenen sonuçlar elde edilememiştir. Özellikle düşük sıcaklıkta ve yüksek alkol oranlı solüsyonlarda film üretimi başarısızdır. Daha yüksek sıcaklıkta ve alkol-su karışımıyla yapılan çalışmalarda ise film oluşumu gözlenmiş fakat homojen ve pürüzsüz filmler elde edilememiştir. 100% alkol kullanılarak hazırlanan solüsyonlarda alkol daha alttaş yüzeyine ulaşmadan buharlaştığı için film oluşumu gözlenememiştir. Daha düşük alkol oranlarıyla hazırlanan filmlerde oluşum gözlenmiş fakat sadece su kullanılarak hazırlanan InS ince filmler kadar homojen filmler elde edilememiştir. Benzer olarak alttaş sıcaklığı 300°'nin altında özellikle 250°'de iken film oluşumu gözlenmiş fakat 300°'de elde edilen filmler kadar başarılı film üretimi yapılamamıştır. Elde edilen filmler ve sonuçları Tablo 3.16'da verilmiştir.

Tablo 3.16. InS ince film üretiminde çözücü etkisi

<b>Örnek ismi</b>	<b>Alttaş sıcaklık</b>	<b>Sitokiyometri</b>	<b>Solüsyon</b>	<b>Film Başarısı</b>
InS-Sol-1	250	1/8	IPA (%25)	başarılı
InS-Sol-2	250	1/8	IPA (%50)	başarılı
InS-Sol-3	250	1/8	IPA(%75)	başarılı
InS-Sol-4	250	1/8	IPA(%100)	başarısız
InS-Sol-5	250	1/8	DW(%100)	başarılı
InS-Sol-6	250	1/8	EtOH(%25)	başarılı
InS-Sol-7	250	1/8	EtOH(%50)	başarısız
InS-Sol-8	250	1/8	EtOH(%75)	başarısız
InS-Sol-9	250	1/8	EtOH(%100)	başarısız
InS-Sol-10	200	1/8	IPA(%50)	başarısız
InS-Sol-11	150	1/8	IPA(%50)	başarısız
InS-Sol-12	150	1/8	EtOH(%50)	başarısız
InS-Sol-13	200	1/8	EtOH(%50)	başarısız
InS-Sol-14	150	1/8	EtOH(%100)	başarısız
InS-Sol-15	200	1/8	EtOH(%100)	başarısız
InS-Sol-16	150	1/8	MetOH(%100)	başarısız
InS-Sol-17	200	1/8	MetOH(%100)	başarısız

Üretilen bazı filmlerin fotoğrafları Şekil 3.21’da gösterilmektedir.





Şekil 3.21. Çözücünün etkisi çalışmasında üretilen InS filmler (a) InS-Sol-5 (b) InS-Sol-6 (c) InS-Sol-8 (d) InS-Sol-9 (e) InS-Sol-13 (f) InS-Sol-17

### 3.5.3. Değerlendirme

USP yöntemi ile InS ince film üretiminde, alttaş sıcaklığını düşürebilmek için bu çalışmada su yerine alkol-su karışımları çözücü olarak kullanılmıştır. 150 °C'de film üretimi başılamamışken, sıcaklık arttırıldığında daha başarılı filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Fakat optimum sıcaklık olarak belirlenen 300 °C'de üretilen filmler kadar başarı elde edilememiştir. Bu çalışmada en iyi sonuçlar 250 °C alttaş sıcaklığında, %25 alkol-%75 su karışımı ile hazırlanan solüsyon kullanılarak üretilen InS ince filmlerden elde edilmiştir. %100 alkol ile hazırlanan solüsyonda ise film üretimi başılamamıştır.

## 3.6.Katkılamannın İndiyum Sülfür (InS) İnce Film Üretiminde Etkisi

### 3.6.1. Giriş

Yarı iletken yapısına yabancı yeni bir maddenin eklenmesi yarı iletkenin özellikle optik ve elektriksel özelliklerinde değişikliklere sebep olabilir. Eklenen yabancı maddenin yarı iletken üzerine etkisi, genel olarak maddenin elektronegativitesine ve örgü atomları ile birlikte iyonik yarı çaptaki değişime bağlıdır [5].

$\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün oda sıcaklığında stabil olan fazıdır.  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, kusurlu spinel kafes yapı şeklinde kristalleşir. Yapısının tetrahedral katyon tarafında yüksek derecede boşluklar vardır [78].

Bu In, S ve boşluklu yapı quasi-ternary bileşik (sözde dörütlü yapı) olarak adlandırılır. Her bir yapı c- eksenini boyunca birbirine bağlı 3 spinel küpten oluşur ve tetragonal simetriye sahiptir. Bu yapının 12 tetrahedral kısmın 8 tanesi indiyum ile dolu iken, diğeri 4 tanesi boştur. Oktahedral kısımlar ise In ile doludur ve bileşik In<sub>6</sub>(In<sub>2</sub>□)S<sub>12</sub> şeklinde yazılır. Buradaki □ boşlukları ve parantez ise tetrahedral kısımları simgelemektedir [79]. Fakat, az bir miktar In atomu kendi pozisyonundan ayrılıp, o bölgede boşluk oluşturabilir. Bunun sonucunda, sözde bölgeler arası (interstitial)

kasyonlar ve eşit sayıda kasyon boşlukları oluşur. Bu yüzden de,  $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  kristal yapısında her zaman kusurlar bulunabilir [80].

Bu boşluklar, yabancı elementler için ev sahipliği görevi görür ve  $\text{In}_2\text{S}_3$ 'ü katkılama için uygun bir bileşik haline getirir. Daha önceden katkılama ile ilgili yapılmış çok az çalışma var.

Becker ve arkadaşları  $\text{In}_2\text{S}_3$ 'ü Sn ile katkılamışlardır ve örneklerin dirençlerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir [79]. Bu konuyla ilgili yapılan bir diğer çalışmada  $\text{In}_2\text{S}_3$ 'ün tek bir kristalinin kobalt ve demir ile katkılanmasıdır. Bu çalışmada yapısal kusurların katkılama ile azaldığı gözlemlenmiştir [81]. N. Kamoun ve arkadaşları örneklere eklenen Al'nin oksijen emilimini arttırdığını rapor etmektedir [82]. Ralond Diehl ve Rudolf Nitsche, %5'ten %10'a kadar In atomunun yerine As, Sb veya Bi atomlarından birinin konulmasının  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ 'ün oda sıcaklığında stabil olmasını sağladığını raporlamışlardır.  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ 'ün çok yüksek sıcaklıklarda kararlı olan fazıdır [83]. Barreau ve arkadaşları ise yapıya Na katılmasının bant aralığını ve iletkenliği arttırdığını belirtmişlerdir [84].

Bu konuda çalışmalar yapan bir diğer grup da Mathew ve arkadaşlarıdır. Mathew ve arkadaşları  $\text{In}_2\text{S}_3$ 'ü kalay ile katkılamışlardır. Katkılama çalışmasını hem in-situ hem de eks-situ katkılama şeklinde yapmışlardır. Eks-situ katkılama çalışmasında iletkenliğin katkılama ile arttığını, kristalitenin ve foto hassasiyetin ise düştüğünü raporlamışlardır. In-situ katkılama çalışmasında ise, amorf filmler elde etmişlerdir ve eks-situ çalışmasının tersine katkılama ile foto hassasiyetin ve direncin arttığını belirtmişlerdir [85].

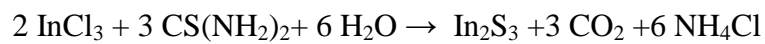
Aynı grup eks-situ gümüş katkılama çalışması da yapmış ve şu sonuçları elde etmiştir. Ag katkılanmış  $\text{In}_2\text{S}_3$  örneklerinin kristalitesi ve tanecik boyutu artmıştır. XPS derinlik profiline göre, gümüş atomları filmlerin içine yayılmıştır. Elektriksel direnç gümüş katkılama ile düşmüştür. Düşük iletkenliğin sebebi, katkılama ile In'nin ara yüzler arasındaki hareketiyle boşluklar oluşturmasıdır. Düşük katkılama oranında, gümüş atomları,  $\text{In}_2\text{S}_3$ 'ün düzenli halindeki (ilk hali) boşluklarda yer alırlar

ve aktivasyon enerjileri yaklaşık 1.2 eV'dir. Yüksek katkılama oranında ise, gümüş atomları indiyum ile oluşan boşluklara yerleşirler ve akseptör düzlemi oluştururlar (aktivasyon enerjisi ~0.6 eV). Direncin düşmesi de buna bağlı olabilir. Elektriksel direnç, katkılamayla düşerken, optimum katkılama oranında katkılanmamış örneğe göre daha düşük foto hassasiyet değeri elde edilmiştir [86].

Bu çalışmalar doğrultusunda, katkılama çalışmalarına InS ince filmleri in-situ gümüş katkılayarak başlanılmıştır ve yapılan çalışmalar aşağıda anlatılmaktadır.

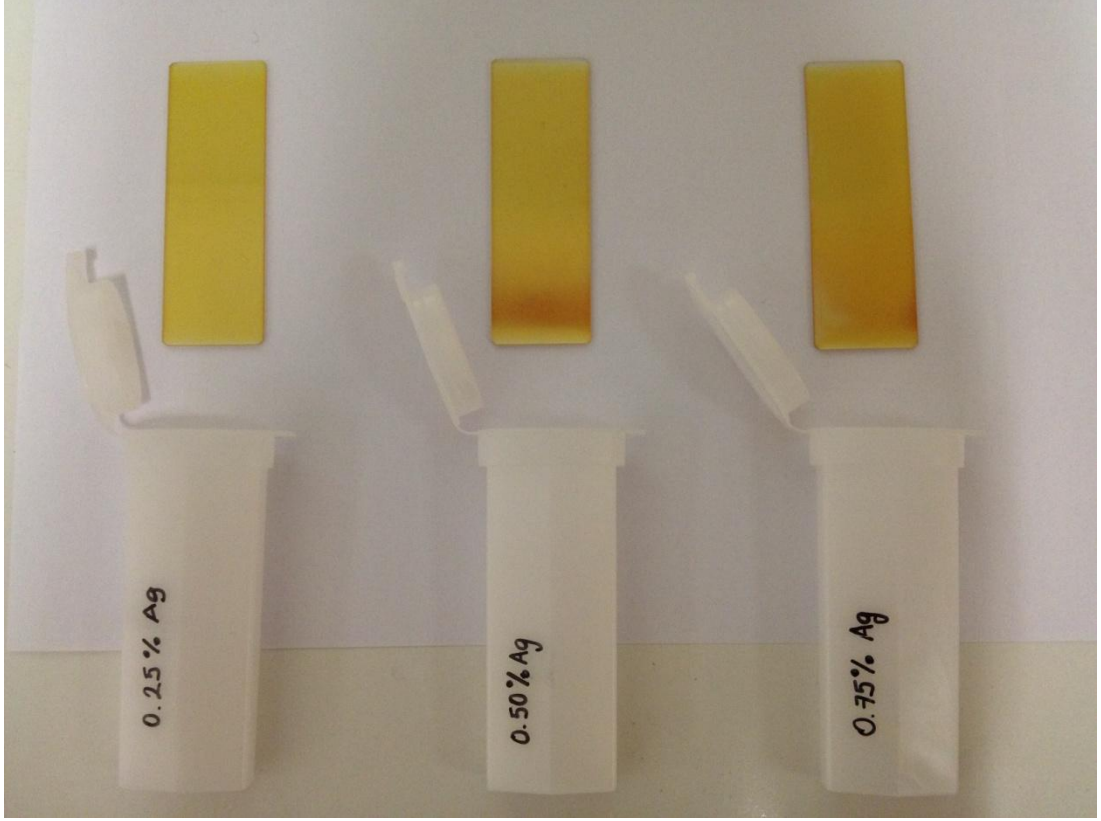
### 3.6.2. Deneysel Kısım I

İndiyum sülfür (InS) ince film üretimiyle ilgili yapılan bir diğer çalışma da katkılamamanın ince filmler üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Bu çalışmada in-situ (katkı maddesini solüsyon içerisine ekleyerek) katkılama çalışması yapılmıştır. Katkı maddesi olarak gümüş kullanılmıştır. Hazırlanan spreyci solüsyonun içine gümüş eklenerek in-situ katkılama çalışması yapılmıştır. Gümüş kaynağı olarak gümüş asetat ( $AgC_2H_3O_2$ ) kullanılmıştır. Bu çalışmada, genel USP yöntemi kullanılarak, ince filmler mikroskop camı üzerine akış hızı 1 ml/dk sabit tutularak büyütülmüştür. In:S oranı 1:4 olarak sabit tutulmuştur. Bu doğrultuda, InS solüsyon stokiometrisini sabit tutmak için indiyum kaynağından 0,01M ve sülfür kaynağından 0,04M alınarak solüsyon hazırlanmıştır. İndiyum kaynağı olarak indiyum klorat ( $InCl_3$ ), sülfür kaynağı olarak da tiyoüre ( $CS(NH_2)_2$ ) kullanılmıştır. Solüsyon hazırlanırken saf su çözücü olarak seçilmiştir. Altta sıcaklığı olarak 300°C sabit tutulmuştur. Taşıyıcı gaz olarak da 4,6 bar basınçta nitrojen gazı kullanılmıştır. Bu deneyde, 2,4 ml solüsyon harcanarak yüzey alanı 26 x40 mm<sup>2</sup> olan cam üzerine InS ince filmler oluşturulmuştur. Bu yöntemle elde edilen indiyum sülfür'ün (InS) kimyasal reaksiyonu şu şekildedir:



Bu çalışmada, katkılama oranlarını belirleyebilmek için Meril Mathew'ın doktora tezi referans alınmış ve katkılama oranları solüsyon içerisinde kullanılan In'nin

%0,25 - % 0,5 - %0,75 - %1,0'i olarak belirlenmiştir [19]. Üretilen filmler Şekil 3.22'de gösterilmektedir.



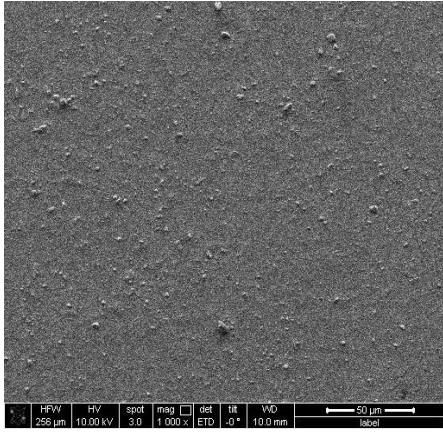
Şekil 3.22. Katkılama çalışmasında üretilen InS ince filmler

Daha sonra oluşturulan filmler çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle test edilmiştir. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi ile filmlerin morfolojileri incelenmiş, filmlerin kalınlık miktarları tayin edilmiştir. EDAX ile ince filmlerin içinde bulunan elementlerin atomik oranları belirlenmiştir. X-ray difraksiyon (XRD) analizi ile de filmlerin kristal yapıları incelenmiştir. Ayrıca, filmlerin optiksel karakterizasyonu yapılarak bant aralıkları hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında, 2 nokta kontak metoduyla filmlerin elektriksel hesaplaması yapılmıştır ve böylelikle örneklerin fotohassasiyet değerleri bulunmuştur. Oda sıcaklığında, 200-800 nm aralığında UV-Vis spektroskopi cihazı kullanılarak örneklerin absorban spektrumları ölçülmüştür. Yapılan karakterizasyonlar ve sonuçları aşağıda raporlanmıştır.

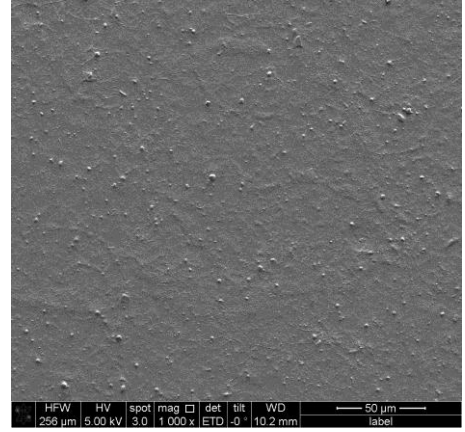
### 3.6.2.1. Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler

#### 3.6.2.1.1. Film Kalınlığı ve Morfolojisi

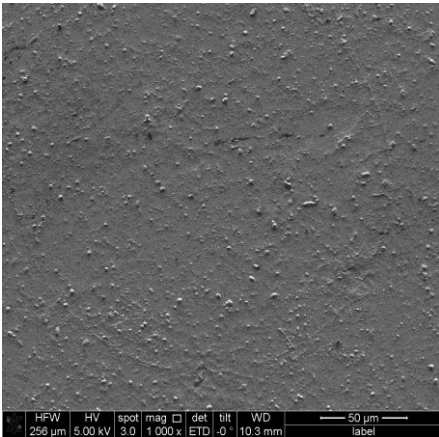
İnce filmlerin yüzey morfolojisine taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile bakılmıştır. Film kalınlığı ise yine SEM ile çapraz kesit analizi yöntemi ile hesaplanmıştır. Şekil 3.23 katkılama oranları %0,25 - % 0,5 - %0,75 - %1,0 olarak değişen InS ince filmlerin SEM ile görüntülenmiş yüzey resimleri gösterilmektedir. Resimler göstermektedir ki, homojen ve kusursuz filmler başarıyla üretilmiştir.



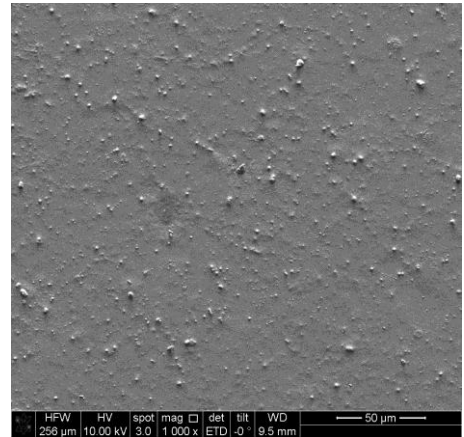
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.23. Ag katkılama oranları (a) %0,25, (b) %0,50, (c) %0,75, (d) %1,0 olan InS ince filmlerin SEM görüntüleri

SEM görüntülerine göre, katkılama miktarının filmlerin yüzey morfolojisi üzerine doğrudan bir etkisi görünmemektedir. SEM sonuçları birbirine yakın görüntüler vermektedir.

Katkılanmış InS ince filmlerin, SEM ile çapraz kesit analizi de yapılmış ve bu analiz ile de ince filmlerin kalınlığı hesaplanmıştır. Sonuçlara göre, katkılama oranlarının kalınlık ile doğrudan bir bağlantısı yoktur. En kalın film % 0,5 Ag katkılanmış ince filmdir. Kalınlığı 584,2 nm'dir. En ince film ise % 0,25 Ag katkılanmış ince filmdir ve kalınlığı 409,66 nm'dir.

Tablo 3.17. Ag katkılama oranlarına göre ince filmlerin kalınlıkları

<b>Ag Katkılama (%)</b>	<b>Kalınlık (nm)</b>
0 % Ag	527
0,25 % Ag	410
0,50 % Ag	584
0,75 % Ag	515
1,0 % Ag	541

EDAX analizi ile de filmlerin atomik oranları bulunmuştur. Tablo 3.18'de, EDAX sonuçları gösterilmiştir. Sonuçlara göre, oluşturulan ince filmlerde tiyoüreden kaynaklı oluşan karbon kirliliği sadece % 0,25 Ag katkılı InS ince filmde görülmektedir, diğerlerinde karbon kirliliği bulunmamaktadır. Fakat tüm filmlerde az miktarda da olsa klor kirliliği görülmektedir. Klor kirliliği katkılama oranı arttıkça artmaktadır. Beklendiği gibi gümüş (Ag) miktarı da, filmlerdeki katkılama oranıyla birlikte artış göstermektedir. İnce filmlerdeki In/S oranı ise gerçeğe çok yakındır.

Tablo 3.18. Üretilen InS ince filmlerin elementel içerik yüzde oranları

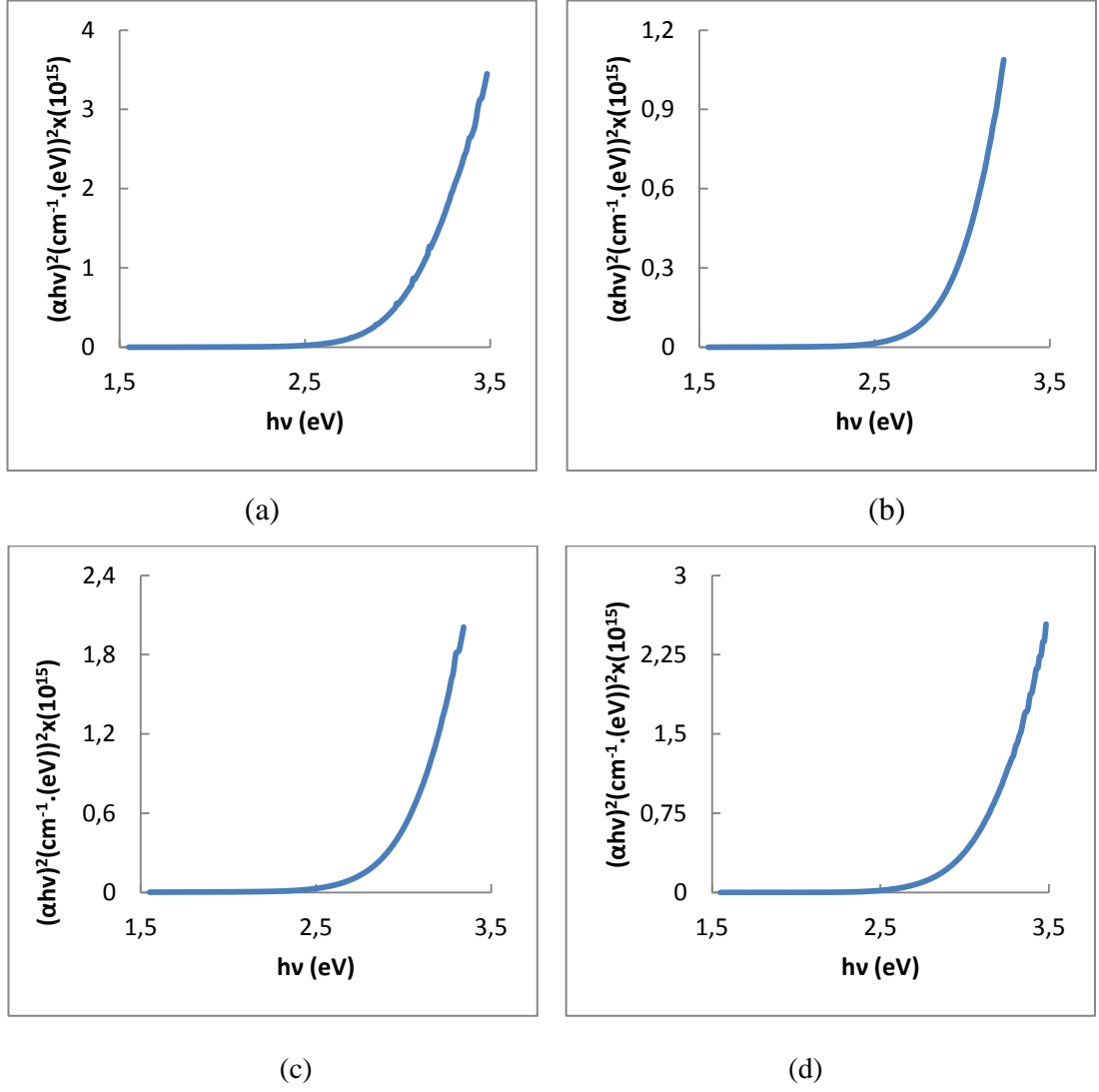
Element	0% Ag	0,25% Ag	0,50 % Ag	0,75 % Ag	1,0 % Ag	In/S
In (at %)	34,05	13,12	33,59	30,29	31,02	0,62
S (at %)	55,12	20,09	48,92	50,38	48,04	0,65
Ag (at %)	-	1,55	3,01	4,69	4,78	0,69
C (at %)	-	59,24	-	-	-	0,60
Cl (at %)	10,81	5,99	14,47	14,64	16,16	0,65

### 3.6.2.1.2. Optik Özellikler

Katkılama çalışmasında üretilen InS ince filmlerin optik özelliklerini incelemek için UV-Vis taramaları yapılmış ve bu incelemeler doğrultusunda yasak bölge enerji aralığı ( $E_g$ ) hesaplanmıştır.

Şekil 3.24'de gösterilen grafikler hazırlanan örneklerin foton enerjisine karşı  $(\alpha h\nu)^2$  değişim çizimlerini göstermektedir.  $(\alpha h\nu)^2$ -foton enerjisi grafiğinin eğim çizgisi alındığında bu çizginin ekstrapolasyonu bize örneklerin  $E_g$  değerlerini vermektedir. Tüm örneklerin  $E_g$  değerleri birbirine yakın sonuçlar vermektedir. InS ince filmlerin  $E_g$  değerleri üzerine katkılamanın çok bir etkisi görülememiştir.





Şekil 3.24. Ag katkılama oranları (a) %0,25, (b) %0,50, (c) %0,75, (d) %1,0 olan InS ince filmlerin  $(\alpha hv)^2$  karşı foton enerji grafikleri.

Katkılanmış InS ince filmlerin bant aralığı değerleri Tablo 3.19’da gösterilmektedir. Tüm örneklerin  $E_g$  değerleri birbirine yakındır.

Tablo 3.19. Katkılanmış InS ince filmlerin bant aralık değerleri

Ag katkılama oranı	E <sub>g</sub> (eV)
% 0	2,96
% 0,25	2,98
% 0,5	2,88
% 0,75	2,95
% 1,0	2,96

### 3.6.2.1.3. Elektriksel Özellikler

İnce filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla fotohassasiyetleri (PS) değerleri hesaplanmıştır. Fotohassasiyet (PS) yarıiletkenlerin ışığa karşı duyarlılığını göstermektedir. Filmlerin, PS değerleri, 2-nokta kontak metodu ile bulunmuştur. Filmlerin üzerine Saçtırma yöntemi kullanılarak uzaklıkları yaklaşık 2,5 mm olan sabit kalınlıkta gümüş şeritler yapılmış ve bu şeritler üzerinden gümüş kontak oluşturularak örneklerin PS değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$(I_L - I_D)/I_D \quad (3.2)$$

Bu formüldeki I<sub>L</sub> aydınlık alandaki akım, I<sub>D</sub> karanlık alandaki akımı göstermektedir. Bu tez çalışmasında, fotohassasiyet ölçümleri için I-V ölçümleri Keithley 2400 I-V Sourcemeter akım kaynağı kullanılarak alınmıştır. Aydınlık ölçümler için ise, 150W Xenon ark lambaya sahip Lot- Oriel solar simulator kullanılmıştır.

Tablo 3.20 farklı katkılama oranlarında hazırlanan InS ince filmlerin fotohassasiyet (PS) değerlerini vermektedir. Yapılan ölçümlere göre örneklerin PS değerleri katkılamayla azalmıştır fakat katkılanmış örnekler içinde en yüksek PS değeri % 1,0 oranında katkılanan örnekten elde edilmiştir. Gümüş katkılanmamış örnek ise daha yüksek bir PS değerine sahiptir.

Tablo 3.20. InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri

<b>Katkılama oranı</b>	<b>Fotohassasiyet</b>
<b>0% Ag</b>	156
<b>0,25 % Ag</b>	67,14
<b>0,50 % Ag</b>	27,15
<b>0,75 % Ag</b>	61,22
<b>1,0 % Ag</b>	114,61

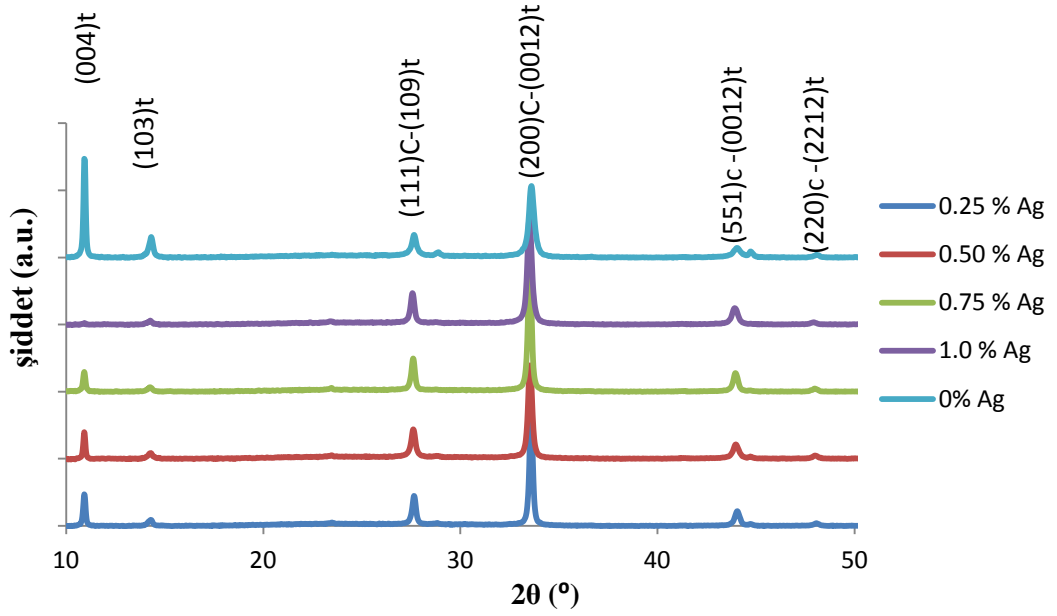
Aynı zamanda, 2 nokta kontak metodu kullanılarak örneklerin özdirenç değerleri de hesaplanmıştır. Tablo 3.21 InS ince filmlerin katkılama oranlarına göre özdirenç değerlerini göstermektedir. Sonuçlara göre, filmlerin özdirenç değerleri birbirine yakındır. Ancak katkılama miktarının %1.0 Ag oranına ulaşması ile yığın özdirençinde az olmakla birlikte bir düşüş saptanmıştır.

Tablo 3.21. InS ince filmlerin yığın özdirenç değerleri

<b>Sitokiyometri (1/4)</b>	<b>Uzunluk (m) (*10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Genişlik (m) (*10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Kalınlık (m) (*10<sup>-7</sup>)</b>	<b>Direnç (ohm) (*10<sup>9</sup>)</b>	<b>Yığın özdirenç (ohm.m) (*10<sup>3</sup>)</b>
<b>0%</b>	2,84	8,01	6,00	3,37	5,70
<b>0.25%</b>	2,63	10,9	4,10	3,37	5,73
<b>0.50%</b>	2,58	12,1	5,84	2,81	7,70
<b>0.75%</b>	2,54	11,9	5,15	3,37	8,13
<b>1.00%</b>	2,53	76,2	5,41	3,37	5,49

#### 3.6.2.1.4. Yapısal Özellikler

Örneklerin yapısal özelliklerini belirlemek için XRD analizi yapılmıştır, XRD verileri kullanılarak tanecik boyutu da hesaplanmıştır.



Şekil 3.25. Katkılanmış InS ince filmlerin XRD ölçümleri

Şekil 3.25 farklı oranlarda Ag katkılanmış InS ince filmlerin XRD modellerini göstermektedir. Tüm örnekler 4 keskin piklerini 2 tetanın sırasıyla  $10,9^\circ$ ,  $14,3^\circ$ ,  $27,7^\circ$  ve  $33,6^\circ$  olduğu yerlerde göstermektedir. Bunun yanında iki küçük pik de 2 tetanın  $44,1^\circ$  ve  $48,1^\circ$  olduğu yerlerde görülmektedir. JCPDS data kartlarıyla karşılaştırdığımız zaman, bu pikler  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kristallerinin 25-0390 ve 05-0731 nolu JCPDS data kartlarının kırınım sinyalleriyle uyuşmaktadır (JCPDS no. 25-0390 ve 05-0731). Bu data kartlar kübik ve tetragonal  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yapılarına ait data kartlardır ve bizim piklerimizin bu kartlarla uyuşması bizim oluşturduğumuz filmlerde tetragonal ve kübik yapılı  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birlikte olduğunu göstermektedir. Kırınım piklerinin  $27,7^\circ$ ,  $33,6^\circ$ ,  $44,1^\circ$  ve  $48,1^\circ$  olduğu yerler kübik  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün (111), (200), (511) ve (220) kristal düzlemini göstermektedir (JCPDS no. 25-0390) ve aynı zaman da tetragonal  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün (109), (0012), (1015) ve (2212) kristal düzlemini göstermektedir (JCPDS no. 05-0731). Bu bizim örneklerimizin karışık kristal yapıya sahip olduğunu gösterebilir ama 2 tetanın  $10,9^\circ$  ve  $14,3^\circ$ 'yi gösterdiği pikler  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yapının (004) ve (103) numaralı düzlemlerine aittir. Bu düzlemler de sadece tetragonal  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yapısına ait düzlemlerdir. Katkılama oranının artması ile piklerin şiddeti de artmıştır

yani filmlerin içindeki gümüş filmlerin pik şiddetini arttırmıştır. Bu da göstermektedir ki katkılama ile filmlerin kristal yapılarında iyileşme görülmüş, tanecik boyutu artmıştır. Ayrıca görülmüştür ki, filmlere Ag eklenmesi filmlerdeki kübik  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fazın pik şiddetini azaltmıştır. Bu fazın 2 tetanın 10,9° olan (004) düzlemine ait pik şiddeti Ag katkılama oranı arttıkça azalmış en sonunda ise neredeyse yok olmuştur. Fakat bunun tersine, 2 tetanın 33,6° olduğu yerdeki düzleme ait pik şiddeti Ag katkılama oranının artması ile artmıştır. Bu sonuçlar göstermektedir ki, Ag katkılama örneklerdeki kübik fazın azalmasına tetragonal fazın ise artmasına sebep olmuştur.

Aşağıdaki Tablo 3.22 üretilen filmlerin tanecik boyutlarını göstermektedir. Tanecik boyutu katkılama ile artmıştır.

Tablo 3.22. InS ince filmlerin katkılama oranına göre tanecik boyutu

<b>Katkılama oranları</b>	<b>Tanecik boyutu (nm)</b>
<b>0%</b>	29,56
<b>0,25%</b>	45,79
<b>0,50%</b>	38,10
<b>0,75%</b>	43,78
<b>1,00%</b>	34,56

### 3.6.3. Deneysel Kısım II

Katkılamayla ilgili yaptığımız ilk çalışmamızın ardından farklı gümüş kaynağı kullanılarak InS filmlerin katkılanması gerçekleştirilmiştir. Gümüş kaynağı olarak gümüş asetat (AgC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) kullanılmıştır. Filmler, USP yöntemi kullanılarak, mikroskop camı üzerine akış hızı 1 ml/dk sabit tutularak büyütülmüştür. In:S oranı 1:4 yerine 1:8 olarak değiştirilmiştir. Bu doğrultuda, InS solüsyon sitokiyometrisini sabit tutmak için indiyum kaynağından 0,01M ve sülfür kaynağından 0,08M alınarak solüsyon hazırlanmıştır. İndiyum kaynağı olarak indiyum klorat (InCl<sub>3</sub>), sülfür

kaynağı olarak da tiyoüre ( $CS(NH_2)_2$ ) kullanılmıştır. Solüsyon hazırlanırken saf su, çözücü olarak kullanılmıştır. Altaş sıcaklığı  $300^\circ C$ 'de sabit tutulmuştur. Taşıyıcı gaz olarak da 4,6 bar basınçta nitrojen gazı kullanılmıştır. Bu deneyde, 2,4 ml solüsyon harcanarak yüzey alanı  $26 \times 40 \text{ mm}^2$  olan cam üzerine InS ince filmler oluşturulmuştur. Katkılama oranları ise solüsyon içerisinde kullanılan In'nin % 0,5 - %1,0- %2,0'si olarak değiştirilmiştir.

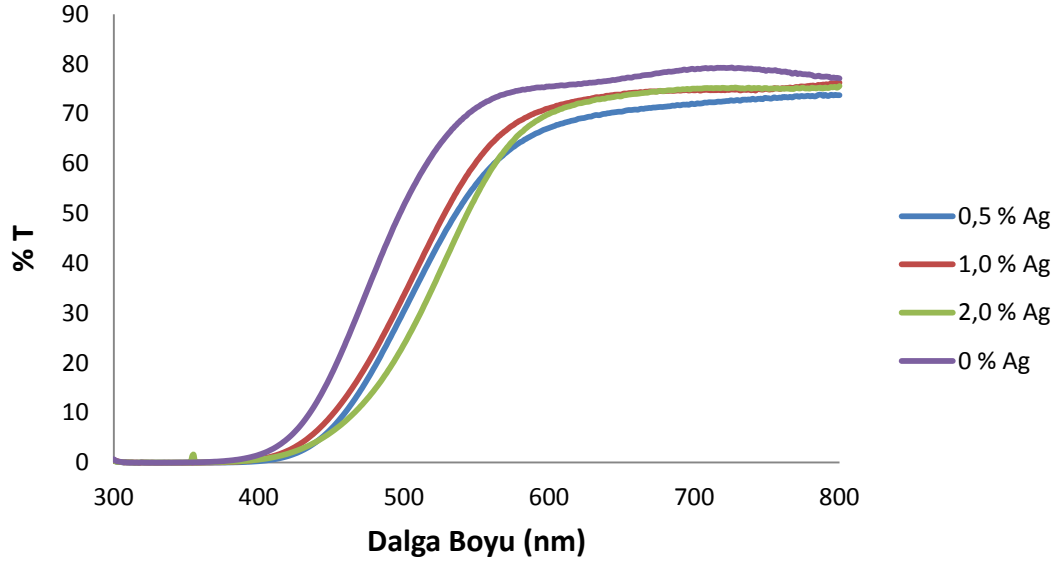
Daha sonra oluşturulan filmleri bir önceki çalışma ile karşılaştırabilmek için bant aralığı, ftohassasiyet ve öz direnç değerleri hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında, 2 nokta kontak metoduyla filmlerin ftohassasiyet ve öz direnç değerleri bulunmuştur. Oda sıcaklığında, 200-800 nm aralığında UV-Vis spektroskopi cihazı kullanılarak da örneklerin absorban spektrumları ölçülmüştür. Yapılan karakterizasyonlar ve sonuçları aşağıda raporlanmıştır.

### **3.6.3.1.Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler**

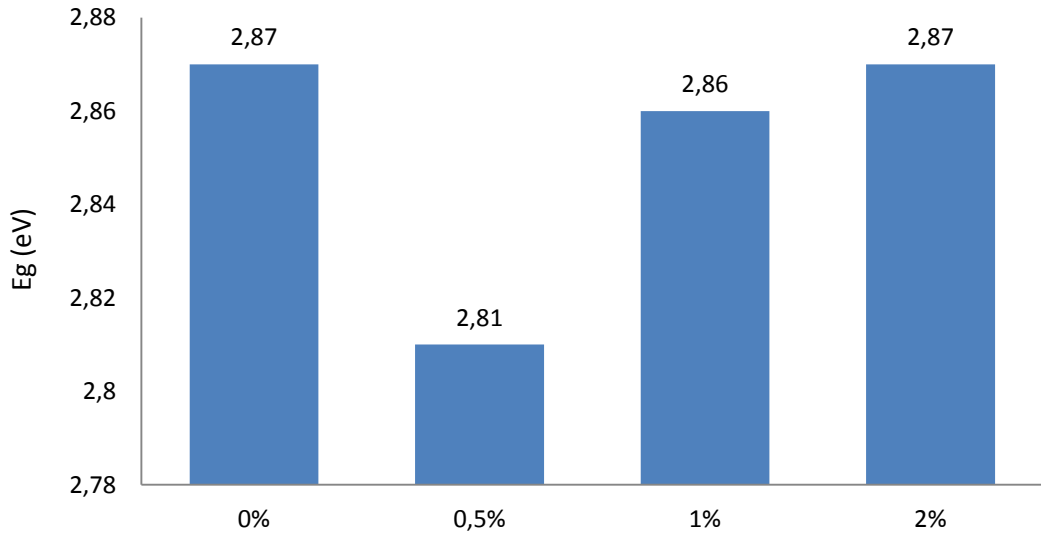
#### **3.6.3.1.1. Optik Özellikler**

Katkılama çalışmasında üretilen InS ince filmlerin optik özelliklerini incelemek için UV-Vis taramaları yapılmış örneklerin absorban grafikleri çizilmiştir. Ayrıca bu veriler kullanılarak örneklerin yasak bölge enerji aralığı ( $E_g$ ) hesaplanmıştır.

Şekil 3.26 örneklerin % Geçirgenlik (%T) değerlerine karşı dalga boyu grafiklerini göstermektedir. Grafikte de görüldüğü gibi katkılama ile örneklerin %T miktarı azalmaktadır.



Şekil 3.26. Katkılanma oranlarına göre InS ince filmlerin dalga boyu bağımlı geçirgenlik değişimleri



Şekil 3.27. Katkılanma oranlarına göre InS ince filmlerin bant aralık değerleri

Örneklerin bant aralık değerleri de hesaplanmıştır, sonuçlar Şekil 3.27’de raporlanmıştır. Yukarıdaki şekilde de görüldüğü gibi bir önceki katkılama çalışması ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Katkılamanın filmlerin bant aralık değerleri üzerine baskın bir etkisi yoktur. Filmler birbirine yakın bant aralık değerlerine sahiptir. Sadece, katkılama ile filmlerin bant aralık değerleri az miktarda olsa azalma göstermiştir.

### 3.6.3.1.2. Elektriksel Özellikler

İnce filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla fotohassasiyet (PS) değerleri hesaplanmıştır. Filmlerin, PS değerleri, 2-nokta kontak metodu ile bulunmuştur. Fotohassasiyet ölçümleri için I-V ölçümleri Keithley 2400 I-V Sourcemeter akım kaynağı kullanılarak alınmıştır. Aydınlık ölçümler için ise, 150W Xenon ark lambaya sahip Lot- Oriel solar simulator kullanılmıştır.

Tablo 3.23, farklı katkılama oranlarında hazırlanan InS ince filmlerin fotohassasiyet (PS) değerlerini vermektedir. Yapılan ölçümlere göre katkılanmış filmlerin PS değerleri katkılanmamış örneğe göre azalmıştır fakat katkılanmış örnekler içinde en yüksek PS değeri % 1,0 oranında katkılanan örnekten elde edilmiştir ve gümüş katkılanmamış örneğe yakın bir sonuç elde edilmiştir. Katkılanmamış film en yüksek PS değerine sahiptir.

Tablo 3.23. Farklı katkılama oranlarındaki örneklerin fotohassasiyet değerleri

<b>Katkılama oranı</b>	<b>Fotohassasiyet</b>
<b>0% Ag</b>	198
<b>0,50 % Ag</b>	26,04
<b>1,0 % Ag</b>	166,71
<b>2,0 % Ag</b>	15,04



Aynı zamanda, 2 nokta kontak metodu kullanılarak örneklerin özdirenç değerleri de hesaplanmıştır. Tablo 3.24 InS ince filmlerin katkılama oranlarına göre özdirenç değerlerini göstermektedir. Sonuçlara göre, filmlerin özdirenç değerleri birbirine yakındır.

Tablo 3.24. InS ince filmlerin katkılama oranlarına göre özdirenç değerleri

<b>Sitokiyometri (1/8)</b>	<b>Uzunluk (m)(10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Genişlik (m) (10<sup>-2</sup>)</b>	<b>Kalınlık (m) (10<sup>-7</sup>)</b>	<b>Direnç (ohm) (10<sup>9</sup>)</b>	<b>Özdirenç (ohm.m) (10<sup>3</sup>)</b>
<b>0,50%</b>	2,45	1,27	5,00	3,35	8,69
<b>1,00%</b>	2,43	1,33	5,00	2,80	7,70
<b>2,00%</b>	2,46	1,00	5,00	2,93	5,96
<b>0%</b>	2,59	0,84	2,27	2,82	2,06

### 3.6.4.Deneysel Kısım III: Gümüş Katkılama ve Isıl İşlem Etkisi

Gümüş katkılamayla ilgili yaptığımız bu son çalışma da katkılamanın İndiyum Sülfür (InS) ince filmler üzerine etkisinin yanı sıra üretim sonrası yapılan ısıl işlemin etkisi incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada, aynı prosedürler uygulanmıştır. USP yöntemi kullanılmış, ince filmler mikroskop camı üzerine akış hızı 1 ml/dk sabit tutularak büyütülmüştür. In:S oranı 1:8 olarak sabit tutulmuştur. Bu doğrultuda, InS solüsyon sitokiyometrisini sabit tutmak için indiyum (In) kaynağından 0,01M ve sülfür (S) kaynağından 0,08M alınarak solüsyon hazırlanmıştır. İndiyum kaynağı olarak indiyum klorat (InCl<sub>3</sub>), sülfür kaynağı olarak da tiyoüre (CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) kullanılmıştır. Solüsyon hazırlanırken saf su çözücü olarak seçilmiştir. Alttaç sıcaklığı olarak 350°C ayarlanmıştır. Katkılama oranları solüsyon içerisinde kullanılan In'nin %0,5 - % 1,0 - %2,0'si olarak seçilmiştir.

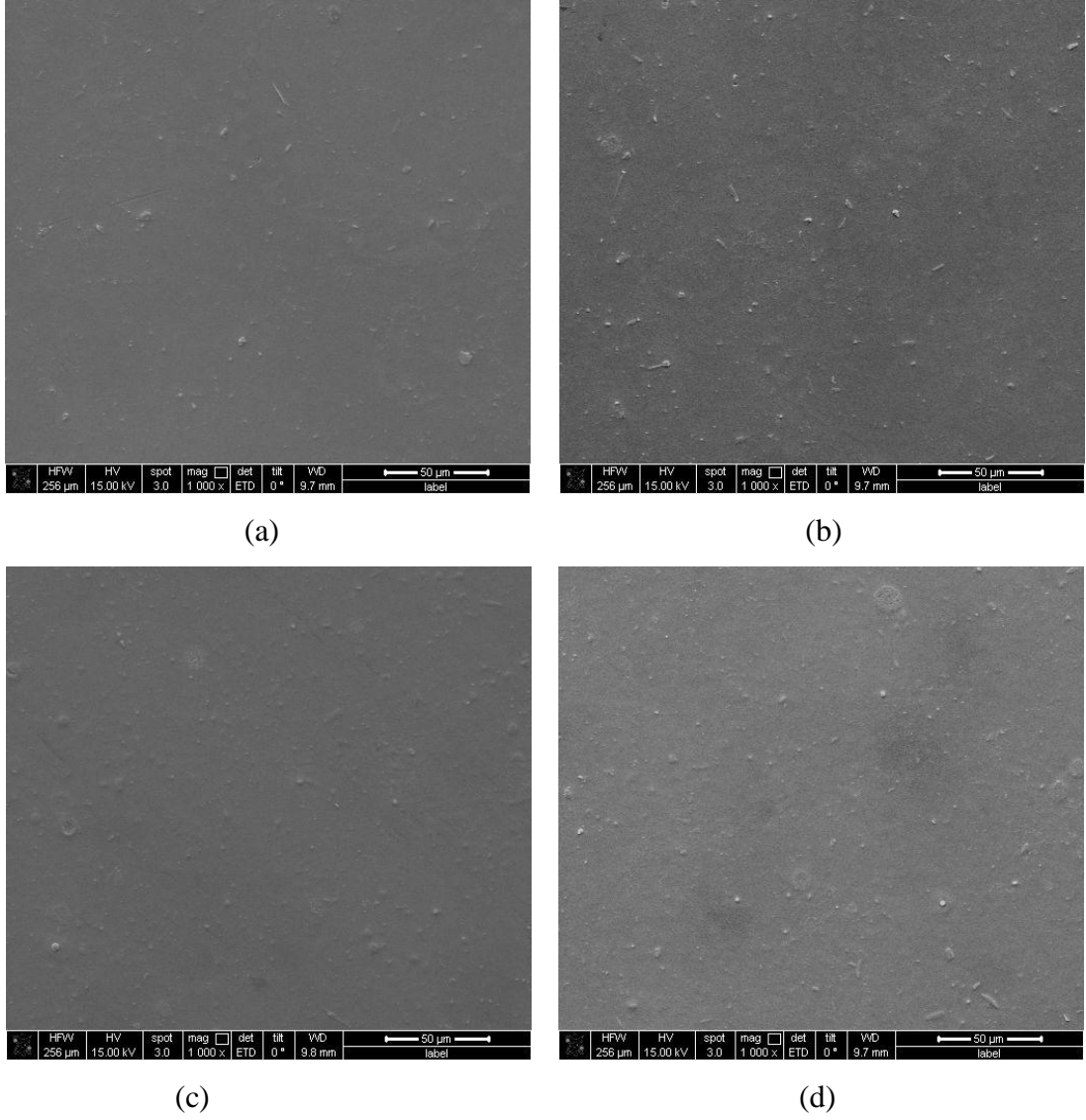
Daha sonra oluşturulan filmlerin çeşitli karakterizasyonları yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi ile filmlerin morfolojileri incelenmiş, filmlerin

kalınlık miktarları tayin edilmiştir. EDAX ile ince filmlerin atomik oranları belirlenmiştir. X-ray difraksiyon (XRD) analizi ile de filmlerin kristal yapıları incelenmiştir. Ayrıca, filmlerin optiksel karakterizasyonu yapılarak bant aralık değerleri hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında, 2 nokta kontak metoduyla filmlerin elektriksel hesaplaması yapılmıştır ve böylelikle örneklerin fotohassasiyet değerleri bulunmuştur. Oda sıcaklığında, 200-800 nm aralığında UV-Vis spektroskopi cihazı kullanılarak örneklerin absorbanans spektrumları ölçülmüştür. Yapılan karakterizasyonlar ve sonuçları aşağıda raporlanmıştır.

### **3.6.4.1. Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler**

#### **3.6.4.1.1. Film Kalınlığı ve Morfolojisi**

İnce filmlerin yüzey morfolojisine taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Film kalınlığı ise yine SEM ile çapraz kesit analizi yöntemi ile hesaplanmıştır. Şekil 3.28’de katkılama oranları %0 - %0,5 - % 1,0 - %2,0 olan InS ince filmlerin SEM ile görüntülenmiş yüzey resimleri gösterilmektedir. Resimler göstermektedir ki, homojen ve kusursuz filmler başarıyla üretilmiştir.



Şekil 3.28. Ag katkılama oranları (a) %0, (b) %0,5, (c) %1,0, (d) %2,0 olan InS ince filmlerin SEM görüntüleri

Katkılanmış InS ince filmlerin, SEM ile çapraz kesit analizi de yapılmış ve bu analiz ile de ince filmlerin kalınlığı hesaplanmıştır. Sonuçlara göre, katkılama oranı arttıkça ince filmlerin kalınlığı da artmıştır. En kalın film % 2 Ag katkılanmış ince filmidir. Kalınlığı 543 nm'dir. En ince film ise % 0 Ag katkılanmış ince filmidir ve kalınlığı 510 nm'dir. Filmlerin kalınlık değerleri birbirine çok yakındır.

Tablo 3.25. Ag katkılama oranlarına göre ince filmlerin kalınlıkları

<b>Ag Katkılama (%)</b>	<b>Kalınlık (nm)</b>
0 % Ag	510
0,5 % Ag	520
1,0 % Ag	534
2,0 % Ag	543

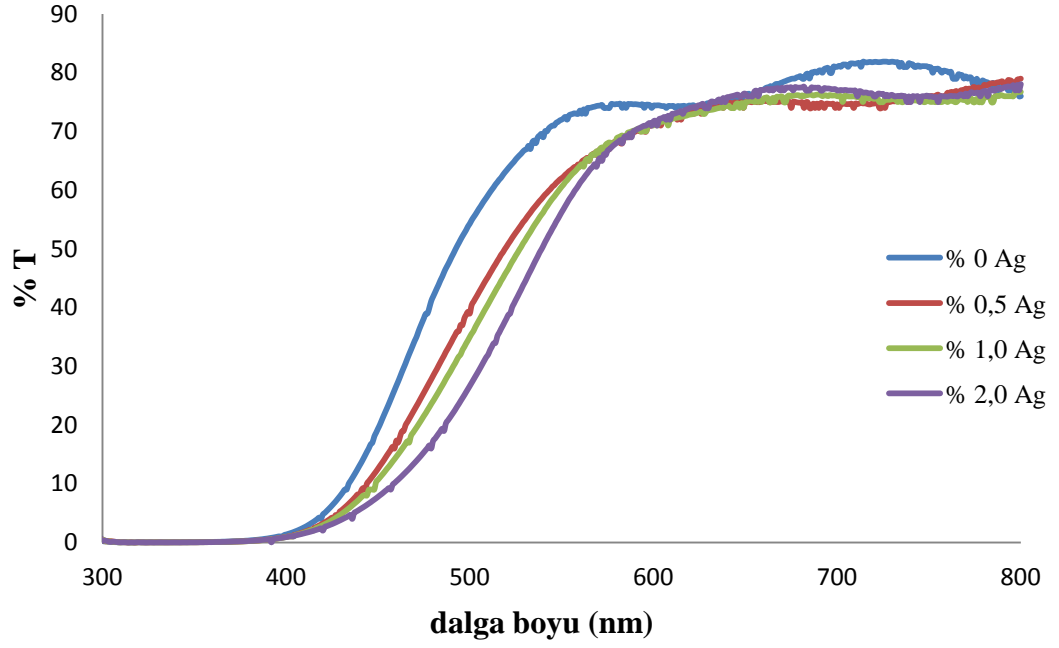
EDAX analizi ile de filmlerin atomik oranları bulunmuştur. Tablo 3.26’da, EDAX sonuçları gösterilmiştir. Tüm filmlerde az miktarda da olsa klor kirliliği görülmektedir. Beklendiği gibi gümüş (Ag) miktarı da, filmlerdeki katkılama oranıyla birlikte artış göstermektedir. İnce filmlerdeki In/S oranı ise gerçeğe çok yakındır.

Tablo 3.26. Ag katkılanmış InS ince filmlerin atomik yüzde oranları

	<b>% 0 Ag</b>	<b>% 0.5 Ag</b>	<b>% 1.0 Ag</b>	<b>% 2.0 Ag</b>
<b>In</b>	34,08	25,73	33,03	31,04
<b>S</b>	52,26	41,41	52,01	52,05
<b>Cl</b>	13,66	9,48	11,2	9,11
<b>Ag</b>	-	0,73	3,76	7,79

#### **3.6.4.1.2. Optik Özellikler**

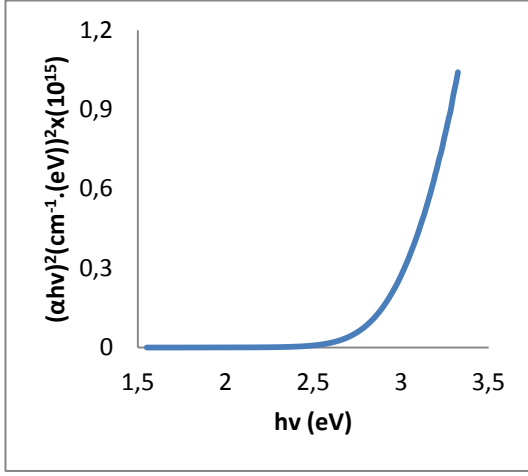
Gümüş katkılanmış InS ince filmlerin UV-Vis spektroskopisi ile dalga boyuna karşı % Geçirgenlik (T) grafikleri çizilmiştir. Şekil 3.29 bu grafikleri göstermektedir.



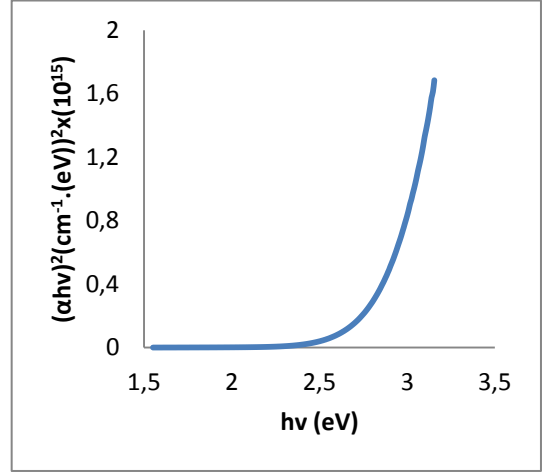
Şekil 3.29. InS ince filmlerin geçirgenliklerinin spektral değişimi

Ayrıca, katkılama çalışmasında üretilen InS ince filmlerin optik özelliklerini incelemek için yukarıda verilen UV-Vis taramaları doğrultusunda filmlerin yasak bölge enerji aralıkları ( $E_g$ ) hesaplanmıştır.

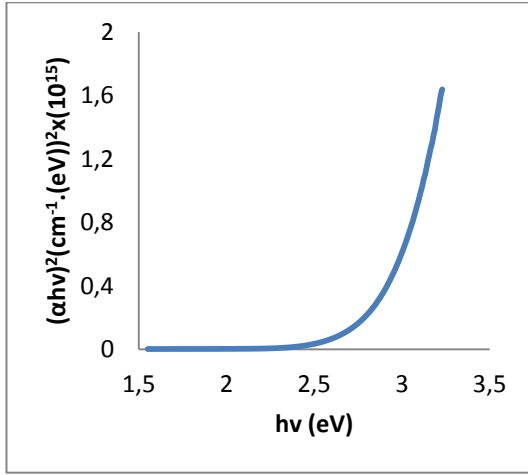
Şekil 3.30'daki grafikler hazırlanan örneklerin foton enerjisine karşı  $(\alpha h\nu)^2$  değişim çizimlerini göstermektedir.  $(\alpha h\nu)^2$ -foton enerjisi grafiğinin eğim çizgisi alındığında bu çizginin ekstrapolasyonu bize örneklerin  $E_g$  değerlerini vermektedir. Tüm örneklerin  $E_g$  değerleri birbirine yakın sonuçlar vermektedir. InS ince filmlerin  $E_g$  değerleri üzerine katkılamanın çok bir etkisi görülememiş sadece  $E_g$  değerlerinde az bir miktarda azalış gözlemlenmiştir.



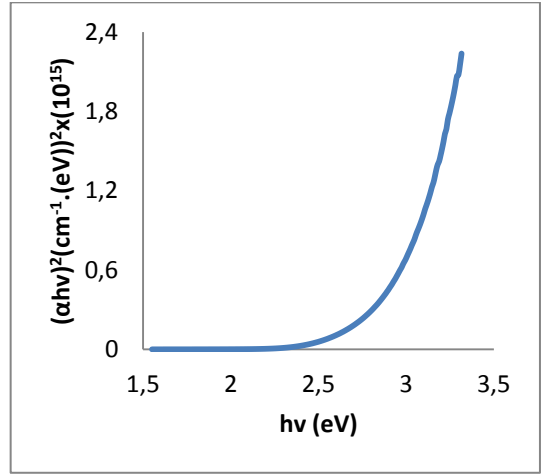
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.30. Ag katkılama oranları (a) %0, (b) %0,50, (c) %1,0, (d) %2,0 olan InS ince filmlerin  $(\alpha hv)^2$  karşı foton enerji grafikleri.

Katkılanmış InS ince filmlerin bant aralığı değerleri Tablo 3.27’de gösterilmektedir. Tüm örneklerin  $E_g$  değerleri birbirine yakındır.

Tablo 3.27. Katkılanmış InS ince filmlerin  $E_g$  değerleri

Ag katkılama oranı	$E_g$ (eV)
% 0	2,74
% 0,5	2,75
% 1,0	2,72
% 2,0	2,71

### 3.6.4.1.3. Elektriksel Özellikler

İnce filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla fotohassasiyetleri (PS) değerleri hesaplanmıştır. Fotohassasiyet (PS) yarıiletkenlerin ışığa karşı duyarlılığını göstermektedir. Filmlerin, PS değerleri, 2-nokta kontak metodu ile bulunmuştur. Filmlerin üzerine Saçtırma yöntemi kullanılarak uzaklıkları yaklaşık 2,5 mm olan sabit kalınlıkta gümüş şeritler yapılmış ve bu şeritler üzerinden gümüş kontak oluşturularak örneklerin PS değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$(I_L - I_D)/I_D \quad (3.2)$$

Bu formüldeki  $I_L$  aydınlık alandaki akım,  $I_D$  karanlık alandaki akımı göstermektedir. Bu tez çalışmasında, fotohassasiyet ölçümleri için I-V ölçümleri Keithley 2400 I-V Sourcemeter akım kaynağı kullanılarak alınmıştır. Aydınlık ölçümler için ise, 150W Xenon ark lambaya sahip Lot- Oriel solar simulator kullanılmıştır.

Tablo 3.28 farklı katkılama oranlarında hazırlanan InS ince filmlerin fotohassasiyet (PS) değerlerini vermektedir. Yapılan ölçümlere göre en yüksek fotohassasiyet değeri % 0,5 oranında katkılanan örnekten elde edilmiştir.

Tablo 3.28. InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri

<b>Katkılama oranı</b>	<b>Fotohassasiyet</b>
<b>0% Ag</b>	39,06
<b>0,50 % Ag</b>	66,50
<b>1,0 % Ag</b>	50,76
<b>2,0 % Ag</b>	83,50

Aynı zamanda, 2 nokta kontak metodu kullanılarak örneklerin özdirenç değerleri de hesaplanmıştır. Tablo 3.29 InS ince filmlerin katkılama oranlarına göre özdirenç değerlerini göstermektedir. Sonuçlara göre, % 1,0 Ag katkılanmış örnekler en düşük özdirenç değerine sahiptir.

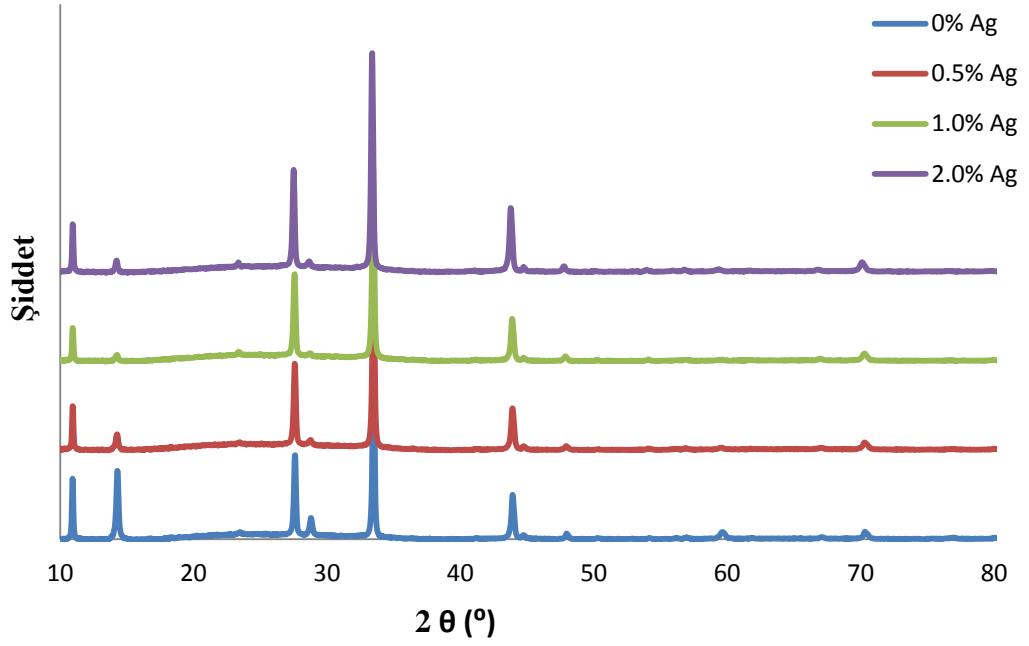
Tablo 3.29. InS ince filmlerin özdirenç değerleri

<b>Ag</b>	<b>Uzunluk (m) (*10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Genişlik (m) (*10<sup>-2</sup>)</b>	<b>Kalınlık (m) (*10<sup>-7</sup>)</b>	<b>Direnç (ohm)</b>	<b>Özdirenç (ohm/m)</b>
<b>0%</b>	2,45	1,16	5,00	2,81*10 <sup>8</sup>	6,65*10 <sup>2</sup>
<b>0,5%</b>	2,47	1,46	5,00	2,92*10 <sup>8</sup>	8,62*10 <sup>2</sup>
<b>1,0%</b>	2,48	1,25	5,00	3,23*10 <sup>8</sup>	8,15*10 <sup>2</sup>
<b>2,0%</b>	2,44	1,40	5,00	2,63*10 <sup>8</sup>	7,55*10 <sup>2</sup>

#### 3.6.4.1.4. Yapısal Özellikler

Örneklerin yapısal özelliklerini belirlemek için XRD analizi yapılmıştır.





Şekil 3.31. Katkılanmış InS ince filmlerin XRD ölçümleri

Şekil 3.31 farklı oranlarda Ag katkılanmış InS ince filmlerin XRD modellerini göstermektedir. Tüm örnekler 4 keskin piklerini 2 tetanın sırasıyla  $10,9^\circ$ ,  $14,3^\circ$ ,  $27,7^\circ$  ve  $33,6^\circ$  olduğu yerlerde göstermektedir. Bunun yanında iki küçük pik de 2 tetanın  $44,1^\circ$  ve  $48,1^\circ$  olduğu yerlerde görülmektedir. JCPDS data kartlarıyla karşılaştırdığımız zaman, bu pikler  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kristallerinin 25-0390 ve 05-0731 nolu JCPDS data kartlarının kırınım sinyalleriyle uyuşmaktadır (JCPDS no. 25-0390 ve 05-0731). Bu data kartlar kübik ve tetragonal  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yapılarına ait data kartlardır ve bizim piklerimizin bu kartlarla uyuşması bizim oluşturduğumuz filmlerde tetragonal ve kübik yapı  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birlikte olduğunu göstermektedir. Kırınım piklerinin  $27,7^\circ$ ,  $33,6^\circ$ ,  $44,1^\circ$  ve  $48,1^\circ$  olduğu yerler kübik  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün (111), (200), (511) ve (220) kristal düzlemini göstermektedir (JCPDS no. 25-0390) ve aynı zaman da tetragonal  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün (109), (0012), (1015) ve (2212) kristal düzlemini göstermektedir (JCPDS no. 05-0731). Bu bizim örneklerimizin karışık kristal yapıya sahip olduğunu gösterebilir ama 2 tetanın  $10,9^\circ$  ve  $14,3^\circ$ 'yi gösterdiği pikler  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yapının (004) ve (103) numaralı düzlemlerine aittir. Bu düzlemler de sadece tetragonal  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

yapısına ait düzlemlerdir. Katkılama oranının artması ile piklerin şiddeti de artmıştır yani filmlerin içindeki gümüş filmlerin pik şiddetini arttırmıştır. Bu da göstermektedir ki katkılama ile filmlerin kristal yapılarında iyileşme görülmüştür. Filmlere Ag eklenmesi filmlerdeki kübik  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fazın pik şiddetini azaltmıştır. Bu fazın 2 tetanın 10,9° olan (004) düzlemine ait pik şiddeti Ag katkılama oranı arttıkça azalmıştır. Fakat bunun tersine, 2 tetanın 33,6° olduğu yerdeki düzleme ait pik şiddeti Ag katkılama oranının artması ile artmıştır. Sonuç olarak, Ag katkılama örneklerdeki kübik fazın azalmasına tetragonal fazın ise artmasına sebep olmuştur. Ayrıca, bu sonuçlar Deneysel Kısım I'de elde ettiğimiz sonuçlarla uyumaktadır.

Tablo 3.30 katkılama çalışmasında üretilen ince filmlerin tanecik boyutlarını göstermektedir. Tanecik boyutu katkılama ile artmaktadır.

Tablo 3.30. Ag katkılama çalışmasında üretilen InS filmlerin tanecik boyutu

<b>Katkılama Oranı</b>	<b>Tanecik Boyutu (nm)</b>
% 0	29,56
% 0,5	45,79
% 1,0	48,87
% 2,0	51,23

#### 3.6.4.2. Isıl İşlem Etkisi

Gümüş (Ag) katkılama çalışmasında ısıl işlemin InS ince filmler üzerindeki etkisini görebilmek için önceden farklı Ag oranlarında büyütülen ince filmlere 250°C'de 30 dk ısıl işlem uygulanarak bu işlemin ince filmler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Daha sonra tüm örnekler farklı karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiştir.

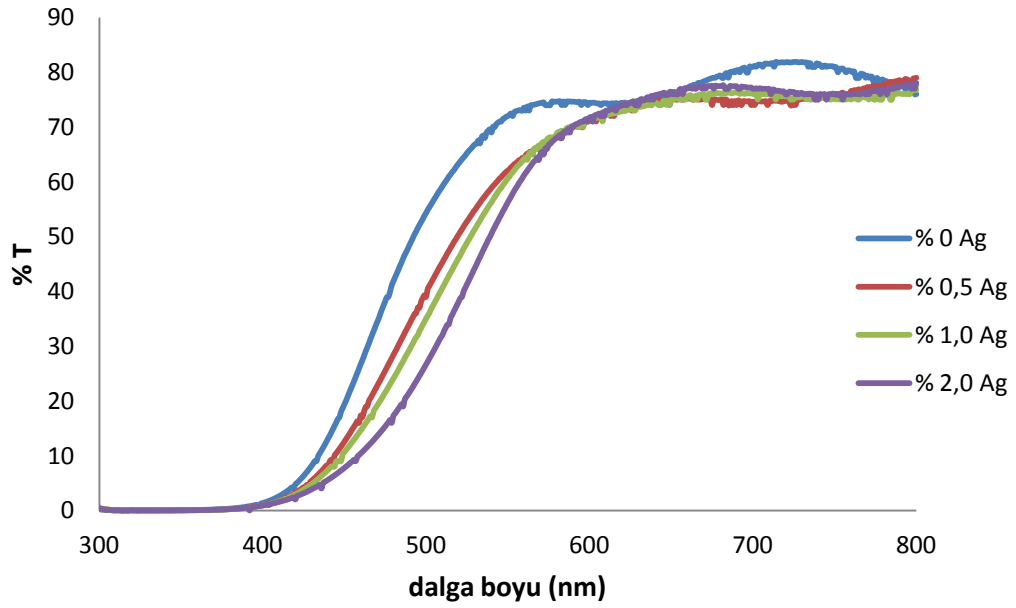
X-ray difraksiyon (XRD) analizi ile de filmlerin kristal yapıları incelenmiş, ısıl işlem etkisine bakılmıştır. UV-Vis spektroskopisi ile filmlerin dalga boyuna karşı %T değerleri ölçülmüş ve bu değerler kullanılarak filmlerin bant aralık değerleri

hesaplanmıştır. 2 nokta kontak metoduyla filmlerin elektriksel hesaplaması yapılmıştır ve böylelikle örneklerin fotohassasiyet değerleri bulunmuştur. Yapılan karakterizasyonlar ve sonuçları aşağıda raporlanmıştır.

### 3.6.4.3. Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler

#### 3.6.4.3.1. Optik Özellikler

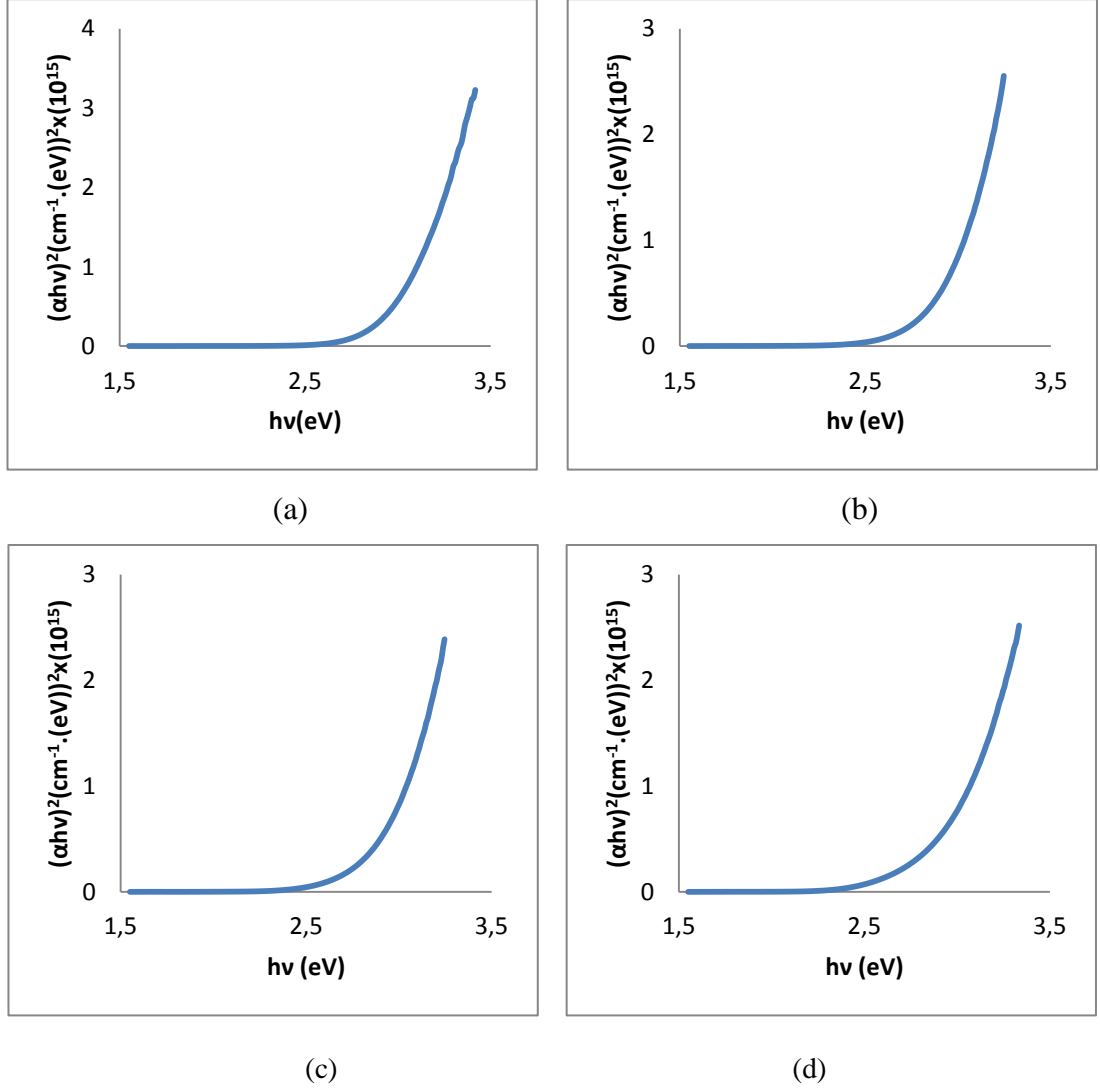
Gümüş katkılanmış InS ince filmlerin dalga boyuna karşı % Geçirgenlik (T) grafikleri çizilmiştir. Şekil 3.32 bu grafiği göstermektedir. Örneklerin % T değerleri üzerine ısı işlem etkisi çok azdır.



Şekil 3.32. Isıl işlem sonrası InS ince filmlerin dalga boyu bağımlı geçirgenlik grafikleri

Katkılama çalışmasında üretilen InS ince filmlerin optik özelliklerini incelemek için UV-Vis taramaları yapılmış ve bu incelemeler doğrultusunda yasak bölge enerji aralığı ( $E_g$ ) hesaplanmıştır. Şekil 3.33'te gösterilen grafikler hazırlanan örneklerin foton enerjisine karşı  $(\alpha h\nu)^2$  değişim çizimleridir.  $(\alpha h\nu)^2$ -foton enerjisi grafiğinin eğim çizgisi alındığında bu çizginin ekstrapolasyonu örneklerin  $E_g$  değerlerini

vermektedir. Tüm örneklerin  $E_g$  değerleri birbirine yakın sonuçlar vermektedir. Isıl işlem sonrası örneklerin  $E_g$  değerlerinde artış gözlemlenmiştir.



Şekil 3.33. Ag katkılama oranları (a) %0, (b) %0,50, (c) %1,0, (d) %2,0 olan InS ince filmlerin  $(\alpha h\nu)^2$  karşı foton enerji grafikleri.

Katkılanmış InS ince filmlerin bant aralığı değerleri Tablo 3.31’de gösterilmektedir. Tüm örneklerin  $E_g$  değerleri birbirine yakındır ve ısıtıl işlem ile  $E_g$  değerleri artmıştır.

Tablo 3.31. Isıl işlem sonrası katkılanmış InS ince filmlerin  $E_g$  değerleri

<b>Ag katkılama oranı</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
% 0	2,99
% 0,5	2,97
% 1,0	2,98
% 2,0	2,95

#### 3.6.4.3.2. Elektriksel Özellikler

İnce filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla fotohassasiyetleri (PS) değerleri hesaplanmıştır. Filmlerin, PS değerleri, 2-nokta kontak metodu ile bulunmuştur.

Tablo 3.32 farklı katkılama oranlarında hazırlanan InS ince filmlerin fotohassasiyet (PS) değerlerini vermektedir. Yapılan ölçümlere göre en yüksek fotohassasiyet değeri % 2 oranında katkılanan örnekten elde edilmiştir. Isıl işlem sonrası örneklerin fotohassasiyet değerleri değişmiştir.

Tablo 3.32. Isıl işlem sonrası katkılanmış InS ince filmlerin fotohassasiyet değerleri

<b>Katkılama oranı</b>	<b>Fotohassasiyet</b>
0% Ag	26,6
0,50 % Ag	128
1,0 % Ag	51,4
2,0 % Ag	289

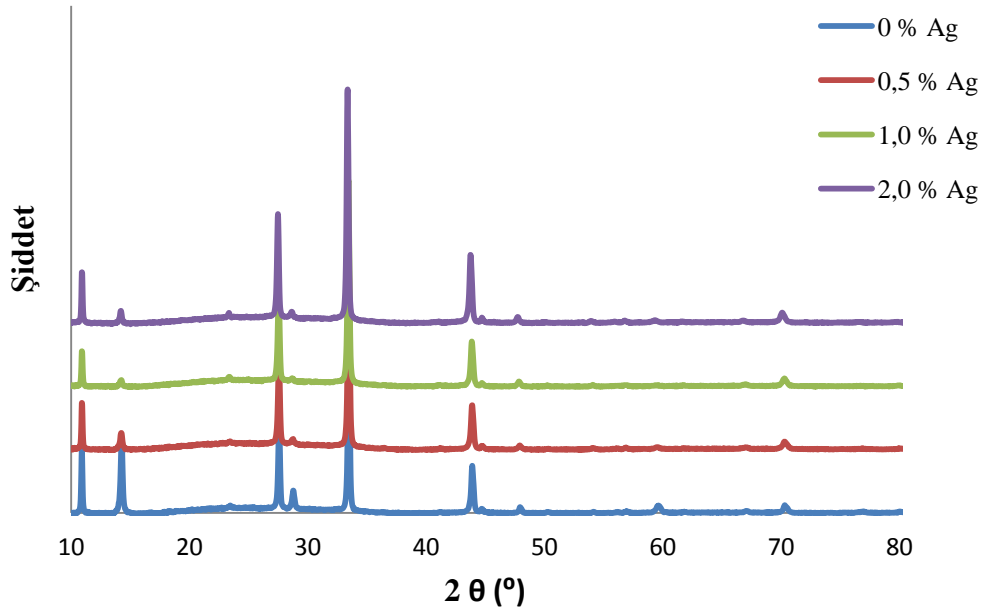
Aynı zamanda, 2 nokta kontak metodu kullanılarak örneklerin özdirenç değerleri de hesaplanmıştır. Tablo 3.33 InS ince filmlerin katkılama oranlarına göre özdirenç değerlerini göstermektedir.

Tablo 3.33. InS ince filmlerin özdirenç değerleri

Ag	Uzunluk (m) (*10 <sup>-3</sup> )	Genişlik (m) (*10 <sup>-2</sup> )	Kalınlık (m) (*10 <sup>-7</sup> )	Direnç (ohm) (*10 <sup>8</sup> )	Özdirenç (ohm.m) (*10 <sup>2</sup> )
0%	2,45	1,16	5,00	2,03	4,80
0,5%	2,47	1,46	5,00	2,81	8,30
1,0%	2,48	1,25	5,00	3,03	7,65
2,0%	2,44	1,40	5,00	2,91	8,35

### 3.6.4.3.3. Yapısal Özellikler

Örneklerin yapısal özelliklerini belirlemek için XRD analizi yapılmıştır.



Şekil 3.34. Isıl işlem sonrası Ag katkılanmış InS ince filmlerin XRD ölçümleri

Şekil 3.34 farklı oranlarda Ag katkılanmış InS ince filmlerin ısıtıl işlem sonrası XRD modellerini göstermektedir. Tüm ince filmler  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kristallerinin 25-0390 ve 05-

0731 nolu JCPDS data kartlarına ait kırınım sinyallerini göstermektedir. Bu data kartlar kübik ve tetragonal  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yapılarına ait data kartlardır ve bizim piklerimizin bu kartlarla uyuşması bizim oluşturduğumuz filmlerde tetragonal ve kübik yapı  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birlikte olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar ısı işlem öncesi elde edilen sonuçlarla birebir uymaktadır sadece ısı işlem sonrası pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir.

Tablo 3.34 filmlerin tanecik boyutunu göstermektedir. Isıl işlem sonrası kristal yapıdaki iyileşmeler sonucunda az bir miktar da olsa tanecik boyutları da artmıştır.

Tablo 3.34. Ag katkılanmış InS filmlerin tanecik boyutu

Katkılama Oranı	Tanecik Boyutu (nm)
% 0	30,26
% 0,5	45,90
% 1,0	48,98
% 2,0	32,24

### 3.6.5. Deneysel Kısım IV

#### 3.6.5.1. Farklı Metallerin Katkılanması

Katkılamayla ilgili yapılan son çalışma farklı metallerin İndiyum Sülfür (InS) ince filmler üzerine etkisinin incelenmesidir. Bu çalışmanın ikinci aşaması da ısı işlemin ince filmler üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Yapılan bu çalışmada daha önceden yapılan gümüş katkılama çalışması ile aynı prosedürler uygulanmıştır. USP yöntemi kullanılmış, ince filmler mikroskop camı üzerine akış hızı 1 ml/dk sabit tutularak büyütülmüştür. In:S oranı 1:8 olarak sabit tutulmuştur. Bu doğrultuda, InS solüsyon sitokiyometrisini sabit tutmak için indiyum kaynağından 0,01M ve sülfür kaynağından 0,08M alınarak solüsyon hazırlanmıştır. İndiyum kaynağı olarak indiyum klorat (InCl<sub>3</sub>), sülfür kaynağı olarak da tiyoüre (CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) kullanılmıştır.

Solüsyon hazırlanırken saf su çözücü olarak seçilmiştir. Alttaş sıcaklığı olarak 350°C ayarlanmıştır. Bu katkılama çalışmasında kullanılan metaller Bakır (Cu), Kalay (Sn) ve Gümüş (Ag)'dür. Katkılama oranları solüsyon içerisinde kullanılan In'nin % 1,0'i olarak seçilmiştir.

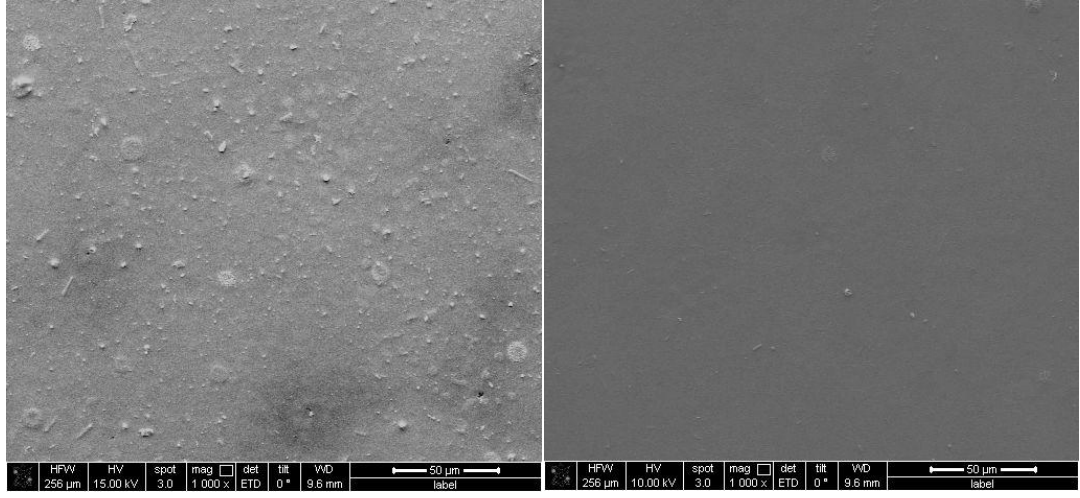
Daha sonra oluşturulan filmlerin çeşitli karakterizasyonları yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi ile filmlerin morfolojileri incelenmiş, filmlerin kalınlık miktarları tayin edilmiştir. EDAX ile ince filmlerin atomik oranları belirlenmiştir. X-ray difraksiyon (XRD) analizi ile de filmlerin kristal yapıları incelenmiştir. Ayrıca, filmlerin optiksel karakterizasyonu yapılarak bant aralık değerleri hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında, 2 nokta kontak metoduyla filmlerin elektriksel hesaplaması yapılmıştır ve böylelikle örneklerin fotohassasiyet değerleri bulunmuştur. Oda sıcaklığında, 200-800 nm aralığında UV-Vis spektroskopisi cihazı kullanılarak örneklerin absorbanans spektrumları ölçülmüştür. Yapılan karakterizasyonlar ve sonuçları aşağıda raporlanmıştır.

### **3.6.5.2. Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler**

#### **3.6.5.2.1. Film Kalınlığı ve Morfolojisi**

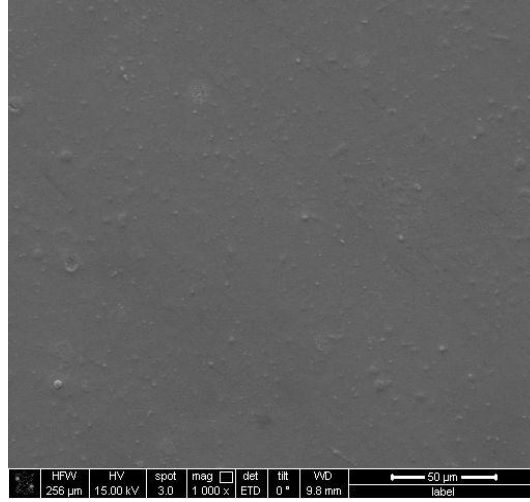
İnce filmlerin yüzey morfolojisine taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile bakılmıştır. Film kalınlığı ise yine SEM ile çapraz kesit analizi yöntemi ile hesaplanmıştır. Şekil 3.37 katkılama oranı % 1,0 olan farklı metallerle katkılanmış InS ince filmlerin SEM ile görüntülenmiş yüzey resimlerini göstermektedir. Homojen, kusursuz ve deliksiz filmler başarıyla üretilmiştir.





(a)

(b)



(c)

Şekil 3.35. (a) %1 Cu, (b) %1 Sn, (c) %1 Ag ile katkılanmış InS ince filmlerin SEM görüntüleri

Katkılanmış InS ince filmlerin, SEM ile çapraz kesit analizi de yapılmış ve bu analiz ile de ince filmlerin kalınlığı hesaplanmıştır. Sonuçlara göre, farklı metallerle aynı oranda katkılanmış filmlerin kalınlık değerleri şu şekildedir. Bakır katkılanmış ince film en yüksek değere Gümüş katkılanmış film ise en düşük kalınlık değerine sahiptir.

Tablo 3.35. InS ince filmlerin kalınlıkları

<b>%1 oranında Metal Katkılama</b>	<b>Kalınlık (nm)</b>
Cu	568
Sn	544
Ag	534

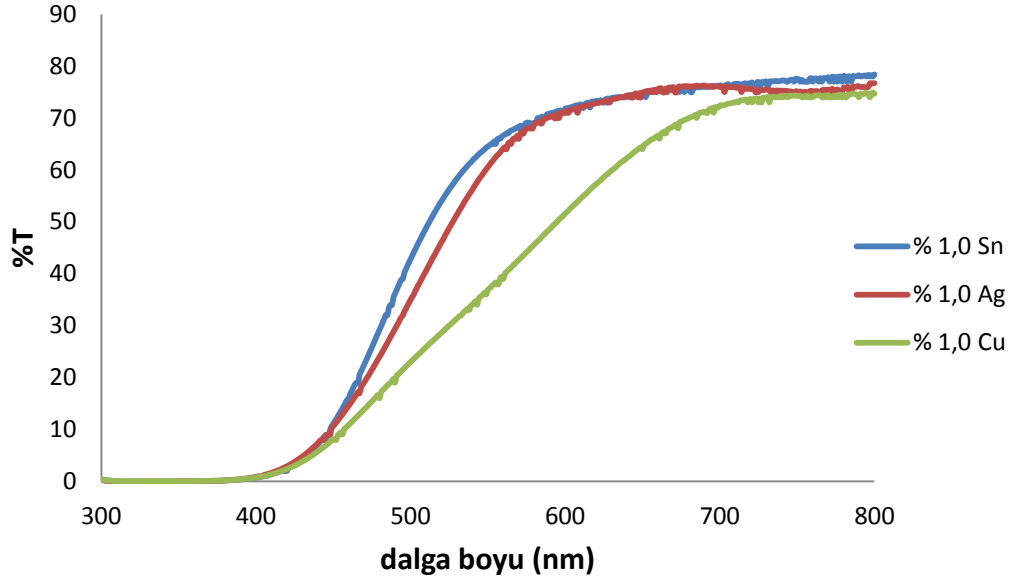
EDAX analizi ince filmlerin atomik oranlarını göstermektedir. Tablo 3.36'da, EDAX sonuçları gösterilmiştir. Tüm filmlerde az miktarda da olsa klor kirliliği görülmektedir.

Tablo 3.36. InS ince filmlerin atomik yüzde oranları

	<b>%1.0 Cu</b>	<b>%1.0 Sn</b>	<b>%1.0 Ag</b>
<b>Cu/Sn/Ag</b>	8.35	3.54	3,76
<b>S</b>	51.27	54.43	52,01
<b>Cl</b>	9.83	10.92	11,20
<b>In</b>	30.56	31.11	33,03

### 3.6.5.2.2. Optik Özellikler

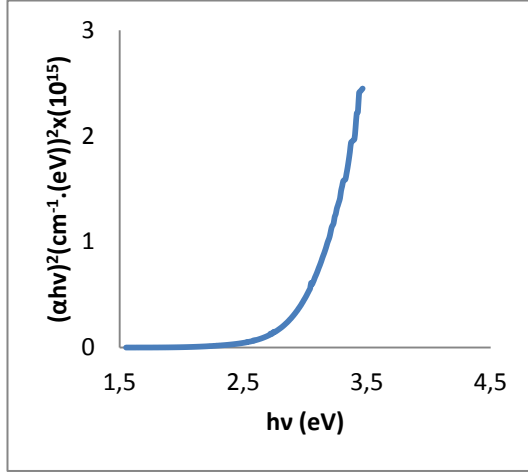
Farklı metallerle katkılanmış InS ince filmlerin UV-Vis spektroskopisi ile dalga boyuna karşı % Geçirgenlik (T) grafikleri çizilmiştir. Şekil 3.36 bu grafiği göstermektedir. Tüm filmlerin katkılama sonrası geçirgenlik değerleri düşmüştür. Fakat Bakır katkılanan InS ince filmin %T değerindeki düşüş diğer örneklere göre çok daha fazladır.



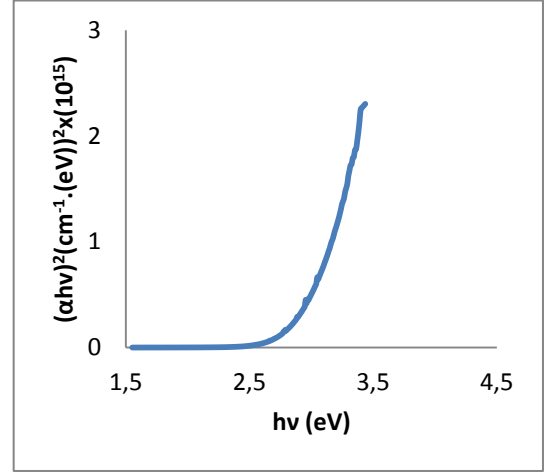
Şekil 3.36. InS ince filmlerin dalga boyuna karşı % Geçirgenlik (T) grafikleri

Katkılama çalışmasında üretilen InS ince filmlerin UV-Vis verilerinden yararlanarak yasak bölge enerji aralıkları ( $E_g$ ) da hesaplanmıştır.

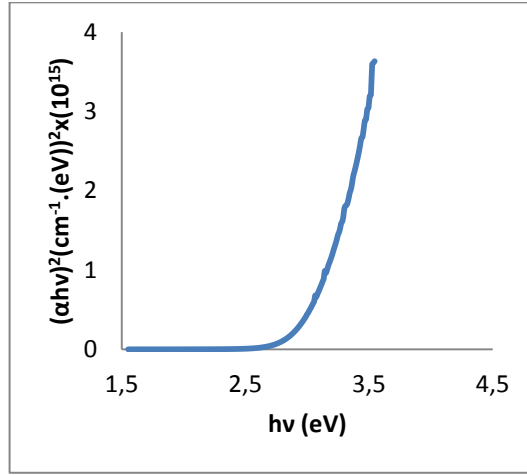
Aşağıdaki grafikler hazırlanan örneklerin foton enerjisine karşı  $(\alpha h\nu)^2$  değişim çizimlerini göstermektedir. Tüm örneklerin  $E_g$  değerleri birbirine yakın sonuçlar vermektedir. InS ince filmlerin  $E_g$  değerleri üzerine katkılamanın çok bir etkisi görülememiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.37. (a) %1 Cu, (b) %1 Sn, (c) %1 Ag katkılanmış InS ince filmlerin  $(\alpha hv)^2$  karşı foton enerji grafikleri.

Katkılanmış InS ince filmlerin bant aralığı değerleri Tablo 3.37’de gösterilmektedir. Tüm örneklerin  $E_g$  değerleri birbirine yakındır.

Tablo 3.37. Katkılanmış InS ince filmlerin  $E_g$  değerleri

<b>Metal Katkılama</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
% 1 Cu	2,91
% 1 Sn	2,90
% 1 Ag	2,72

### 3.6.5.2.3. Elektriksel Özellikler

İnce filmlerin elektriksel özellikleri olarak fotohassasiyet ve özdirenç değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 3.38 farklı metallerle katkılanan InS ince filmlerin fotohassasiyet (PS) değerlerini vermektedir. Yapılan ölçümlere göre en yüksek fotohassasiyet değeri % 1,0 oranında Cu ile katkılanan örnekten elde edilmiştir.

Tablo 3.38. InS ince filmlerin %1 katkılanmasıyla elde edilen fotohassasiyet değerleri

<b>Malzemeler</b>	<b>Fotohassasiyet</b>
<b>Cu</b>	217,6
<b>Sn</b>	61,08
<b>Ag</b>	50,76

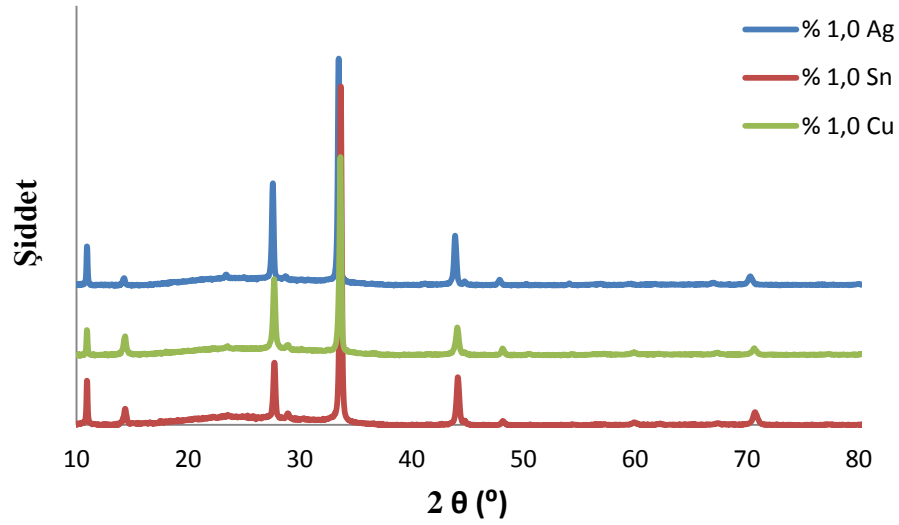
Aynı zamanda, 2 nokta kontak metodu kullanılarak örneklerin özdirenç değerleri de hesaplanmıştır. Tablo 3.39 InS ince filmlerin katkılama oranlarına göre özdirenç değerlerini göstermektedir. En düşük özdirenç değerine Cu ile katkılanmış film en yüksek özdirenç değerine ise Sn ile katkılanmış ince film sahiptir.

Tablo 3.39. Katkılanmış InS ince filmlerin öz direnç değerleri

%1 oranında	Uzunluk (m) (*10 <sup>-3</sup> )	Genişlik (m) (*10 <sup>-2</sup> )	Kalınlık (m) (*10 <sup>-7</sup> )	Direnç (ohm) (*10 <sup>-8</sup> )	Özdirenç (ohm/m) (*10 <sup>2</sup> )
<b>Cu</b>	2,47	1,29	5,00	40,7	1,06
<b>Sn</b>	2,46	1,28	5,00	1,48	3,85
<b>Ag</b>	2,48	1,24	5,00	2,33	5,82

#### 3.6.5.2.4. Yapısal Özellikler

Örneklerin yapısal özelliklerini belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 3.38 farklı metallerle katkılanmış InS ince filmlerin XRD modellerini göstermektedir.



Şekil 3.38. Katkılanmış InS ince filmlerin XRD ölçümleri

Tüm örnekler  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün karakteristik piklerini göstermektedir. Örnekler hem kübik hem de tetragonal yapılara ait düzlemleri göstermektedir (JCPDS no. 25-0390 ve 05-0731). Bu örneklerimizin karışık kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca katkılama ile yeni fazlar oluşmamış yani kristal yapı bozulmamıştır.

Katkılamanın sadece pik şiddeti üzerine etkisi olmuştur. Sonuç olarak, katkılama ile kristal yapının iyileştiği gözlemlenmiştir. Pik şiddetleri ele alındığında, sırasıyla Ag, Cu, Sn katkılanmış örneklerin pik şiddeti artmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında en iyi kristal yapı % 1 Sn katkılanmış örnekten elde edilmiştir.

Tablo 3.40 farklı metallere katkılanmış InS ince filmlerin tanecik boyutlarını göstermektedir. En büyük tanecik boyutuna %1 Sn katkılanmış film sahiptir.

Tablo 3.40 Farklı metallere katkılanmış InS ince filmlerin tanecik boyutları

<b>Katkılama Malzemesi</b>	<b>Tanecik Boyutu (nm)</b>
%1 Ag	29,5
%1 Cu	30
%1 Sn	39

### 3.6.5.3. Isıl İşlem Etkisi

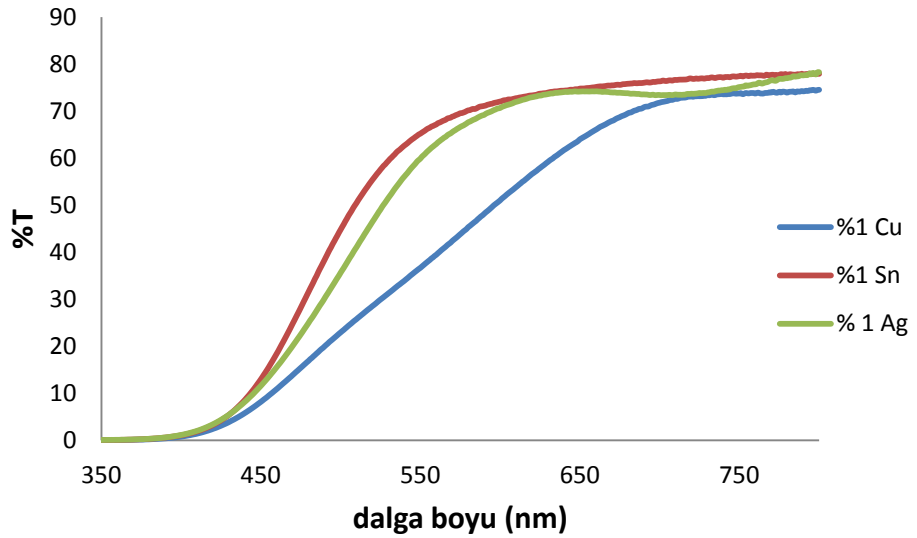
Farklı metallere katkılama çalışmasında ısıl işlemin InS ince filmler üzerindeki etkisini görebilmek için önceden hazırlanmış InS ince filmlere 250°C'de 30 dk ısıl işlem uygulanarak bu işlemin ince filmler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Isıl işlem uygulanan filmlerin çeşitli karakterizasyonları yapılmış ısıl işlemin etkileri gözlemlenmiştir. X-ray difraksiyon (XRD) analizi ile filmlerin kristal yapıları incelenmiştir. UV-Vis spektroskopisi ile filmlerin dalga boyuna karşı %T değerleri ölçülmüş ve bu değerler kullanılarak filmlerin bant aralık değerleri hesaplanmıştır. 2 nokta kontak metoduyla filmlerin elektriksel hesaplaması yapılmıştır ve böylelikle örneklerin fotohassasiyet değerleri bulunmuştur. Yapılan karakterizasyonlar ve sonuçları aşağıda raporlanmıştır.

### 3.6.5.4. Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler

#### 3.6.5.4.1. Optik Özellikler

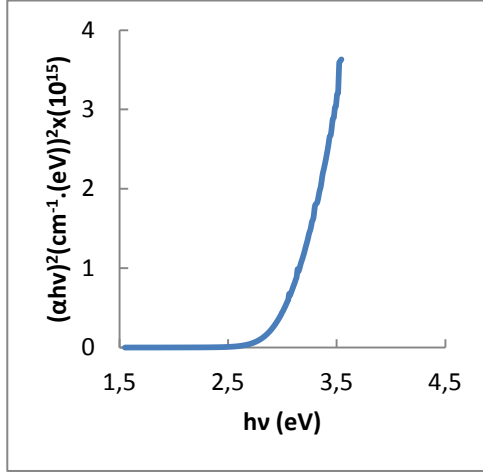
Farklı metallerle katkılanmış InS ince filmlerin ısıtma işlemi sonrası UV-Vis spektroskopisi ile dalga boyuna karşı % Geçirgenlik (T) değerleri ölçülmüştür. Şekil 3.39 dalga boyuna karşı % T grafiğini göstermektedir. Isıtma işlemi sonrası örneklerin % Geçirgenlik değerlerinde çok bir farklılık gözlenmemiştir.



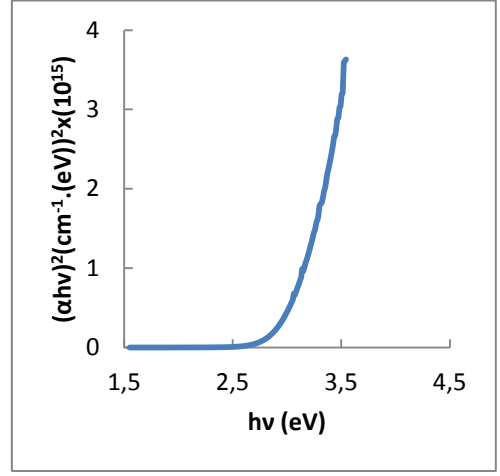
Şekil 3.39. Isıtma işlemi sonrası katkılanmış InS ince filmlerin dalga boyuna bağlı Geçirgenlik (T) grafikleri

InS ince filmlerin ısıtma işlemi sonrasında alınan UV-Vis verilerinden yararlanarak yasak bölge enerji aralıkları ( $E_g$ ) da hesaplanmıştır. Aşağıdaki grafikler hazırlanan örneklerin foton enerjisine karşı  $(\alpha h\nu)^2$  değişim çizimlerini göstermektedir.  $(\alpha h\nu)^2$ -foton enerjisi grafiğinin eğim çizgisi alındığında bu çizginin ekstrapolasyonu bize örneklerin  $E_g$  değerlerini vermektedir. Tüm örneklerin  $E_g$  değerleri ısıtma işlemi sonrası az da olsa artış göstermiştir.

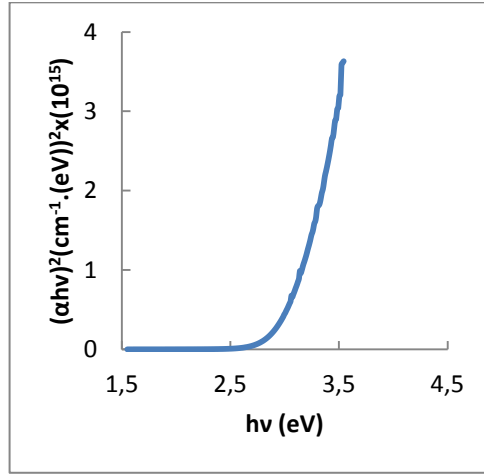




(a)



(b)



(c)

Şekil 3.40. (a) %1 Cu, (b) %1 Sn, (c) %1 Ag katkılanmış InS ince filmlerin ısıtılma işlemi sonrasında  $(\alpha h\nu)^2$  karşı foton enerji grafikleri.

Katkılanmış InS ince filmlerin bant aralığı değerleri Tablo 3.41’de gösterilmektedir. Tüm örneklerin  $E_g$  değerleri birbirine yakındır ve ısıtılma işlemi sonrası az da olsa artış gözlenmiştir.

Tablo 3.41. Katkılanmış InS ince filmlerin  $E_g$  değerleri

<b>Metal Katkılama</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
% 1 Cu	2,92
% 1 Sn	2,96
% 1 Ag	2,98

#### 3.6.5.4.2. Elektriksel Özellikler

İnce filmlerin elektriksel özellikleri olarak fotohassasiyet ve özdirenç değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 3.42 farklı metallerle katkılanan InS ince filmlerin fotohassasiyet (PS) değerlerini vermektedir. Isıl işlem sonrası örneklerin fotohassasiyet değerleri değişmiştir.

Tablo 3.42. InS ince filmlerin %1 katkılanmasıyla elde edilen fotohassasiyet değerleri

<b>Malzemeler</b>	<b>Fotohassasiyet</b>
<b>Cu</b>	37,3
<b>Sn</b>	28,4
<b>Ag</b>	51,4

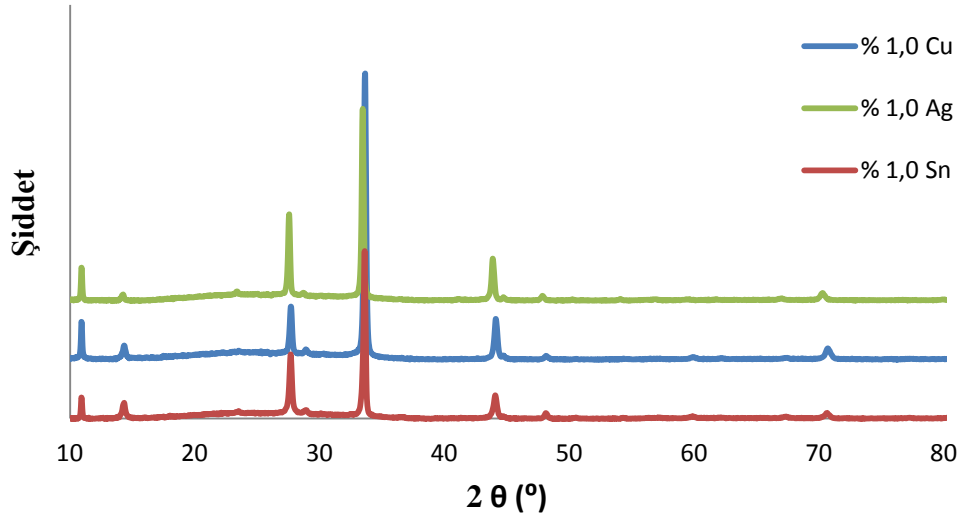
2 nokta kontak metodu kullanılarak örneklerin özdirenç değerleri hesaplanmıştır. Tablo 3.43 InS ince filmlerin katkılandıkları metallere göre özdirenç değerlerini göstermektedir. En düşük özdirenç değerine Cu ile katkılanmış film, en yüksek özdirenç değerine ise Sn ile katkılanmış ince film sahiptir. Isıl işlem sonrası özdirençte fazla bir değişiklik gözlenememiştir.

Tablo 3.43. InS ince filmlerin öz direnç değerleri

%1 oranında	Uzunluk (m) (*10 <sup>-3</sup> )	Genişlik (m) (*10 <sup>-2</sup> )	Kalınlık (m) (*10 <sup>-7</sup> )	Direnç (ohm) (*10 <sup>8</sup> )	Özdirenç (ohm/m) (*10 <sup>2</sup> )
<b>Cu</b>	2,47	1,29	5,00	1,35	3,51
<b>Sn</b>	2,46	1,28	5,00	3,11	8,09
<b>Ag</b>	2,48	1,24	5,00	2,92	7,65

### 3.6.5.4.3. Yapısal Özellikler

Örneklerin yapısal özelliklerini belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 3.41 farklı metallerle katkılanmış InS ince filmlerin ısıtılma işlemi sonrasındaki XRD sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 3.41. Katkılanmış InS ince filmlerin XRD ölçümleri

Tüm örneklerin XRD sonuçları, ısıtılma işlemi öncesi alınana XRD sonuçları ile neredeyse aynıdır. Örneklerin hepsi, ısıtılma işlemi öncesi de gözlenen  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün karakteristik piklerini göstermektedir. Tüm ince filmler hem kübik hem de tetragonal

yapılara ait düzlemleri göstermektedir (JCPDS no. 25-0390 ve 05-0731). Başka bir değişle, ısıtıl işlem sonrası yeni fazlar oluşmamıştır. Isıtıl işlemin etkisi sadece pik şiddetlerinde gözlemlenmiştir. Isıtıl işlem öncesindeki sonuçlar ile karşılaştırma yapıldığında, ısıtıl işlem sonrası özellikle % 1 oranında Cu ile katkılanmış örneklerin pik şiddetlerinde önemli bir artış gözlemlenmiştir.

Tablo 3.44 Katkılanmış InS ince filmlerin tanecik boyutu

<b>Katkılama Malzemesi</b>	<b>Tanecik Boyutu (nm)</b>
%1 Ag	30
%1 Cu	40,5
%1 Sn	42

Isıtıl işlem ile tanecik boyutu artmıştır.

### **3.6.6. Değerlendirme**

Tez çalışmasının bu aşamasında, katkılamayla ilgili çeşitli parametreleri değiştirerek birçok çalışma yapılmıştır. Katkılama çalışmasına gümüş katkılama ile başlanılmış hem farklı alttaş sıcaklıkların da hem de farklı katkılama oranlarında InS ince filmler büyütülmüştür. Daha sonra katkılama çalışmasına gümüş dışında başka metallerde kullanılarak devam edilmiştir. Tüm bu yapılan çalışmalarda katkılama tekniği olarak in-suti katkılama yöntemi uygulanmıştır. En son olarak da in-suti katkılama yöntemi kullanılarak büyütülmüş filmlere üretim sonrası ısıtıl işlem uygulanarak ısıtıl işlemin etkisi analiz edilmiştir.

Karakterizasyon sonuçları ele alındığında, SEM sonuçlarına göre katkılama çalışmasında belirli oranlarda katkılanan tüm filmlerin yüzey morfolojisinde az miktarda da olsa iyileşme gözlemlenmiştir. Filmlerin kalınlığının da katkılama oranı arttıkça az miktarda da olsa arttığı gözlemlenmiştir. Katkılama sonrası filmlerin optik özelliklerinde çok farklı sonuçlar elde edilememiş katkılamanın filmlerin optik

özellikleri üzerine çok büyük bir etkisi olmadığı sonucu çıkarılmıştır. Katkılamanın en büyük etkisi filmlerin yapısal özelliklerinde gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarına göre, katkılama ile kristal düzlemlerine ait piklerin şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Yani, InS ince filmlerin tanecik boyutu katkılama ile artmıştır.

Katkılama sonrası yapılan ısı işlem sonuçları ele alındığında ise görülmüştür ki, InS ince filmlere, vakumlu ortamda ve yüksek sıcaklıkta ısı işlem uygulandığında, filmlerin bant aralığı gibi optik özelliklerinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiş sadece az bir miktar artış saptanmıştır. Ayrıca ısı işlemin filmlerin tanecik boyutunu da etkilediği görülmüştür. Uygulanan ısı işlem ile filmlerin tanecik boyutunda artış gerçekleştiği XRD sonuçları ile kanıtlanmıştır. Ancak filmlerin direnç değerlerinde ısı işlem sonrasında azalmalar beklenildiği halde filmlerin direnç değerlerinde gözle görülür bir farklılık elde edilememiştir.

Sonuç olarak, yapılan tüm çalışmalarda katkılamanın ve sonrasında yapılan ısı işlemin özellikle filmlerin kristal yapısı üzerine çok büyük bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Katkılama ve sonrasındaki uygulanan ısı işlem ile ince filmlerde daha iyi kristal yapılar elde edilmiştir. Katkılama ve ısı işlem sonrası da en iyi kristal yapıya % 1 oranında Ag ile katkılanmış InS ince filmin sahip olduğu gözlemlenmiştir.

## BÖLÜM 4

### 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu tez çalışmasında, Kadmiyum Sülfür'e alternatif tampon tabaka olarak kullanılan İndiyum Sülfür (InS) ince filmler sprey piroliz yöntemi kullanılarak mikroskop camı üzerine başarıyla üretilmiştir. İndiyum Sülfür sahip olduğu karakteristik özellikleri sayesinde Kadmiyum Sülfür'e en iyi alternatif tampon tabakalardan biridir, ayrıca İndiyum, Kadmiyum gibi toksik bir malzeme olmadığından üretim aşamasında çevreye bir zararı yoktur. Bu yüzden bu çalışmada tampon tabaka olarak InS seçilmiştir.

Sprey piroliz tekniği kullanılarak üretilen InS ince filmlerin üretiminde çeşitli parametreler kullanılmıştır. Bu parametrelerdeki değişikliklerin filmler üzerindeki etkileri tek tek incelenmiştir. İlk olarak akış hızı çalışması yapılmıştır. Üretim sırasında değiştirilen akış hızının ince filmler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Literatürde ilk olan bu çalışmada, 1ml/dk akış hızının film üretimi için en uygun akış hızı olduğuna karar verilmiş ve bu değer kullanılarak InS ince film üretimine devam edilmiştir.

Daha sonra çalışmalara sitokiyometri etkisi incelenerek devam edilmiştir. İnce filmlerin içindeki In/S oranı bu konuda şimdiye kadar yapılan çalışmalar içinde sıcaklık etkisi ile birlikte en çok incelenen alandır. Bu tez çalışmasında, In oranı sabit tutularak S oranı değiştirilmiştir. Tüm In/S oranlarında büyütülen ince filmler başarıyla üretilmiş olmasına rağmen tüm sitokiyometrilere farklı sonuçlar elde edilmiştir. Film kalınlığının artan sülfür oranı ile arttığı gözlemlenmiş ve en iyi fotohassasiyet değeri 1/8 oranında üretilen InS ince filmde elde edilmiştir. XRD sonuçlarına göre ise, filmlerdeki In/S oranı arttıkça düzlemleri gösteren pik şiddetleri de artmaktadır.

InS ince film üretiminde kullanılan bir diğer parametre de sıcaklık etkisidir. Alttaş sıcaklığının ince film üretimi üzerinde çok önemli bir etken olduğu bilinmektedir. Bu

tez çalışmasında da, farklı alttaş sıcaklıklarında ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Yüksek alttaş sıcaklıklarında film üretiminin başarıyla gerçekleştirildiği gözlemlenmiş ve alttaş sıcaklığını düşürmek hedeflenmiştir. Bu amaçla 200 ile 350°C arasındaki alttaş sıcaklıklarında ince filmler üretilmiştir. Fakat düşük sıcaklıklarda kusursuz filmler üretilmediği gözlemlenmiş bu yüzden 300°C optimum alttaş sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Alttaş sıcaklığını düşürebilmek için yapılan bir diğer çalışma da sprej solüsyonu hazırlanırken çözücü olarak kullanılan su yerine farklı çözücülerin kullanılmasıdır. Bu çalışmada çözücü olarak farklı alkoller ve alkol-su karışımları kullanılmış, alttaş sıcaklığı 150°C'ye kadar düşürülmüş ama istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Sonuç olarak, 300°C'de su kullanılarak üretilen filmler kadar kusursuz ve homojen film üretimi başarılamamıştır.

Bu tez çalışmasında, InS ince film üretiminde uygulanan son parametre katkılama etkisidir. Genel olarak katkılama çalışması çok geniş bir alandır. Farklı katkılama yöntemleri ve katkılama malzemeleri ile bu çalışmalar uygulanabilir. Bu çalışmada seçilen yöntem katkılama malzemesini solüsyon içerisine ekleyerek yani in-situ katkılama yöntemidir ve katkılama malzemesi olarak ilk olarak gümüş alınmış daha sonra farklı metaller (bakır, çinko ve gümüş) katkılama materyali olarak seçilmiştir. Katkılamanın, InS ince filmlerin elektriksel özellikleri üzerinde çok büyük bir etkisi gözlenememiş fakat eser miktarda da olsa filmlerin yüzey morfolojileri ve optik özellikleri etkilenmiştir. Filmlerin bant aralık değerlerinde az bir miktar artış gözlemlenmiştir. Katkılamanın en büyük etkisi ince filmlerin yapıları üzerinde olmuştur. Katkılama ile filmlerin pik şiddetlerinde artış buna paralel olarak da tanecik boyutlarında artış gözlemlenmiştir. Isıl işlem ile de bu özelliğin pekiştiği kanıtlanmıştır.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında, sprej piroliz yöntemi ile InS ince film üretiminde akış hızı, sıcaklık, sitokiyometri, çözücü ve katkılama etkileri incelenmiştir. 1ml/dk akış hızı ve 300°C alttaş sıcaklığı InS ince film üretiminde optimum değer olarak

belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmalarda, InS ince film üretimi için kullanılan spreyci solüsyonunda en iyi çözücünün saf su olduğu görülmüştür. Sitokiyometrinin ise ince film üretiminde önemli bir parametre olduğu anlaşılmış ve In/S oranının 1/8 olduğu filmde en yüksek fotohassasiyet değerine ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Son olarak, katkılama ile filmlerin özellikle kristal yapılarında iyileşmeler olduğu anlaşılmış ayrıca daha pürüzsüz ve homojen filmler elde edilmiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] A.E. Becquerel, C. R. Acad. Sci. 9 (1839) 561.
- [2] L. El. Char, L. A. Lamont, N. E. Zein, Renewable And Sustainable Energy Reviews, 15, 2165-2175, 2011
- [3] D. G. Rowe, Nature Photonics, 1,433-435, 2007.
- [4] A. Goetzberger, Solar Energy Materials & Solar Cells 74 (2002) 1–11
- [5] M. Mathew, Engineering the Properties of Indium Sulfide for Thin Film Solar Cells by Doping, 2009.
- [6] K. L. Chopra, P. D. Paulson and V. Dutta, Prog. Photovolt: Res. Appl. 12 (2004) 69–92.
- [7] Jan Sterner, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 942 (2004) 14.
- [8] N.B.Chahre, S. Bordas, A.P. Samantilleke, S.N. Chahre, J. Haigh, I.M. Dharmadasa, Thin Solid Films 437 (2003) 10-17
- [9] M. Powalla, B. Dimmler, R. Schaeffler, G. Voorwinden, U. Stein, H.-D. Mohring, F. Kessler, D. Hariskos, Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference Paris, France, (2004).
- [10] K.M. Hynes, J. Newham, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, (2000) p. 2297.
- [11] R. Ochoa-Landi'n, J. Sastre-Herna'ndez, O. Vigil-Galan, R. Ramí'ez-Bon, Solar Energy 84 (2010) 208–214.
- [12] B. Dimmler, E. Gross, D. Hariskos, F. Kessler, E. Lotter, M. Powalla, J. Springer, U. Stein, G. Voorwinden, M. Gaeng, S. Schleicher, Proc. 2nd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion, (1998) 419.
- [13] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, D. Lincot, Prog. Photovolt. Res. Appl. 11 (2003) 437.
- [14] S. Spiering, A. Eicke, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi, D. Lincot, Thin Solid Films 451–452 (2004) 562.
- [15] N. Barreau, J.C. Bernede, S. Marsillac, C. Amory, W.N. Shafarman, Thin Solid Films 431–432 (2003) 326 .

- [16] N. Barreau, S. Marsillac, D. Albertini, J.C. Bernede, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 331.
- [17] Braunger D, Hariskos D, Waltre T and Schock H W 1996 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 40 97
- [18] Bhira L et al 2000 *Phys. Status Solidi a* 181 427
- [19] O'Brien P, Octway D J and Walsh J R 1998 *Thin Solid Films* 315 57–61
- [20] Amlouk M et al 1999 *Japan. J. Appl. Phys.* 38 26–30
- [21][7] T.T. John, S. Bini, Y. Kashiwaba, T. Abe, Y. Yasuhiro, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 491.
- [22] Braunger D, Hariskos D, Waltre T and Schock H W 1996 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 40 97
- [23] Rehwald, W., Harbeke, G., 1965. *J. Phys. Chem. Solids* 26, 1309.
- [24] Kundra, K.D., Ali, S.Z., 1976. *Phys. Stat. Sol. (a)* 36, 517.
- [25] Rooymans, C.J.M., 1959. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 11, 78.
- [26] N. Barreau, *Solar Energy* 83 (2009) 363–371
- [27] King, G.S.D., 1962. *Acta Cryst.* 15, 512.
- [28] N. Naghavi, G. Renou, V. Bockelee, F. Donsanti, P. Genevee, M. Jubault, J.F. Guillemoles, D. Lincot, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7600–7605.
- [29] M. Kaelin, D. Rudmann, A. N. Tiwari, *Solar Energy*, 77, 749-756, 2004.
- [30] K. T. Ramakrishna Reddy, *Journal of Material Science*, 14, 529-532, 2003.
- [31] C.M. Lampkin, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 1 (1979) 406.
- [32] S. Spiereng, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi, D. Lingot, *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 359.
- [33] Paul O'Brien, David J. Otway, John R. Walsh, *Thin Solid Films* 315 (1998) 57.
- [34] T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskela, *Appl. Surf. Sci.* 82/83 (1994) 122.
- [35] E.B. Yousfi, B. Weinberger, F. Donsanti, P. Cowache, D. Lincot, *Thin Solid Films*, 387 (2001) 29.
- [36] L. Bhira, H.E. Essaidi, S. Belgacem, G. Couturier, J. Salardenne, N. Barreaux, J.C. Bernede, *Phys. Stat. Solidi.* 181 (2000) 427.
- [37] M. Amlouk, M.A. Ben Said, N. Kamoun, S. Belgacem, N. Brunet, D. Barjon, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 26.

- [38] T.T. John, S. Bini, Y. Kashibaba, T. Abe, Y. Yasuhiro, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 1.
- [39] C.D. Lokhande, A. Ennaoui, P.S. Patil, M. Giersig, K. Diesner, M. Muller, H. Tributsch, *Thin Solid Films* 340 (1999) 18.
- [40] N. Barreau, S. Marsillac, J.C. Bernede, *Vacuum* 569 (2000) 101.
- [41] C. Kaito, A. Ito, S. Kimura, Y. Kimura, Y. Saito, T. Nakada, *J. Cryst. Growth* 218 (2000) 259..
- [42] N. Barreau, S. Marsillac, J.C. Bernede, T. Ben. Nasrallah, S. Belgacem, *Phys. Stat. Solidi.* 184 (2001) 179
- [43] <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaradag/tezler/tugcearslan.pdf>
- [44] <http://prism.mit.edu/xray>
- [45] *The Science and Engineering of Materials*, 4<sup>th</sup> ed Donald R. Askeland – Pradeep P. Phulé, Chapter 3 – Atomic and Ionic Arrangements
- [46] Emily Day and Sage Ross, *Advanced Lab 1*, Spring 2004
- [47] Paul S. Prevéy *Lambda Research*, Cincinnati, Ohio, *Lambda Technologies*
- [48] “Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction,” S.L. Flegler, J.W. Heckman, K.L. Klomparens, *Oxford Univ. Press* (1993), ISBN #0-19-510751-9.
- [49] “Encyclopedia of Materials Characterization,” C.R. Brundle, C.A. Evans, Jr., S. Wilson, *Butterworth-Heinemann* (1992), ISBN #0-7506-9168-8.
- [50] “Işık mikroskopunu tanıma ve kullanma ilkeleri” erişim adresi: [http://histemb.medicine.ankara.edu.tr/sunu\\_ders\\_notlari.htm](http://histemb.medicine.ankara.edu.tr/sunu_ders_notlari.htm), erişim tarihi: 14 Mart 2013
- [51] “Taramalı Elektron Mikroskobu” erişim adresi: <http://teknopark.erciyes.edu.tr/teknotr2.htm>, erişim tarihi: 14 Mart 2013
- [52] “Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)” erişim adresi: <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>, erişim tarihi: 14 Mart 2013
- [53] “Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)” erişim adresi: [http://www.jeol.com/sem\\_gde/tbcontd.html](http://www.jeol.com/sem_gde/tbcontd.html), erişim tarihi: 14 Mart 2013
- [54] “Scanning Electron Microscopy” erişim adresi: <http://www.unl.edu/CMRAcfem/semoptic.htm>, erişim tarihi: 14 Mart 2013

- [55] “Scanning Electron Microscopy” erişim adresi:  
<http://em-outreach.sdsc.edu/web-course/toc.html>, erişim tarihi: 14 Mart 2013
- [56] “Ultraviolet/Visible Absorption Spectroscopy” erişim adresi:  
<http://www.nano.uoguelph.ca/rowntree/chem3440/LectureNotes/CHEM3440%20UV-Vis%20Spectroscopy%2020080903.pdf>, erişim tarihi: 14 Mart 2013
- [57] “Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy Background Information” erişim adresi:  
[http://www.ucmo.edu/chemphys/about/documents/cary\\_300\\_bio\\_uv.pdf](http://www.ucmo.edu/chemphys/about/documents/cary_300_bio_uv.pdf),  
erişim tarihi: 14 Mart 2013
- [58] İbrahim Uslu, “XPS ile yüzey analizi”, Gazi Üniversitesi,
- [59] [http://www.academia.edu/1748531/XPS\\_ile\\_Yuzey\\_Analizi](http://www.academia.edu/1748531/XPS_ile_Yuzey_Analizi)
- [60] Nihan Akın, “X-ışını foto elektron spektroskopisi”, Gazi Üniversitesi, 2011.
- [61] Nurdan Demirci Sankir, Effect of Infuse Rate on Structural and Optical Properties of Indium Sulfide Thin Films Deposited via Ultrasonic Spray Pyrolysis
- [62] T. T. John, C. S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, Surface Science 252 (2005) 1360–1367.
- [63] M. Calixto-Rodriguez, A. Tiburcio-Silverb, A. Ortizc, A. Sanchez-Juarez, Thin Solid Films 480–481 (2005) 133– 137.
- [64] M. Mathew, M. Gopinath, C. Sudha Kartha, K. P.Vijayakumar, Y. Kashiwaba, T. Abe, Solar Energy 84 (2010) 888–897.
- [65] K. Ernits, D. Brémaud, S. Buecheler, C.J. Hibberd, M. Kaelin, G. Khrypunov, U. Müller, E. Mellikov, A.N. Tiwari, Thin Solid Films 515 (2007) 6051–6054.
- [66] K. Otto, A. Katerski, A. Mere, O. Volobujeva, M. Krunks, Thin Solid Films 519 (2011) 3055–3060.
- [67] W.-T. Kim, C.-D. Kim, J. Appl. Phys. 60 (1986) 2631.
- [68] S. Buecheler, D. Corica, D. Guettler, A. Chirila, R. Verma, U. Müller, T.P. Niesen, J. Palm, A.N. Tiwari, Thin Solid Films 517 (2009) 2312.
- [69] J. Aarika, A. Aidlaa, A.-A. Kiislera, T. Uustarea, V. Sammelseg, Thin Solid Films 340 (1999) 110-116.
- [70] M.H. Mirhaj, H. Rezagholipour Dizaji, M.H. Ehsani, F. Hosseini Siyanaki, Chalcogenide Letters Vol. 9, No. 5, May 2012, p. 193 – 199
- [71] Shadia. J.Ilkhmayies, Riyad N. Ahmad-Bitar, Appl. Surf. Sci. 256, 3541 (2010).
- [72] A. Kuroyanagi, T. Suda, Thin Solid Films 176, 247 (1989).

- [73] D.R Acosta, C.R. Magan, A.I. Martinez, A. Maldonado, *Sol. Energy Mater & Sol. Cells* 82, 11 (2004).
- [74] M. Krunks, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, A. Mere, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 1016-1019.
- [75] M. Krunks, E. Kärber, A. Katerski, K. Otto, I. Oja Acik, T. Dedova, A. Mere, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 1191-1195.
- [76] K. Otto, A. Katerski, A. Mere, O. Volobujeva, M. Krunks, *Spray Pyrolysis Deposition of Indium Sulfide Thin Films*, *Thin Solid Films*, 2010 (TSF-D-09-02054).
- [77] K. Otto, A. Katerskia, O. Volobujevaa, A. Merea, M. Krunksa, *Energy Procedia* 3 (2011) 63–69.
- [78] K. Kambas, J. Spyridelis and M. Balkanski, *Phys. Status Solidi B* 105 (1981)291.
- [79] R. S. Becker, T. Zheng, J. Elton and M. Saeki, *Solar Energy Mater.* 13(1986)97.
- [80] M. Rehwald and G. Harbeke , *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965)1309.
- [81] W. T. Kim, W. S. Lee, C. S. Chung and C. D. Kim, *J. Appl. Phys.* 63 (11) (1988) 5472.
- [82] N. Kamoun, S. Belgacem, M. Amlouk, R. Bennaceur, J. Bonnet, F. Touhari, M. Nouaoura and L. Lassabatere, *J. Appl. Phys.* 89(5) (2001) 2766.
- [83] Roland Diehl and Rudolf Nitsche, *J. Cryst. Growth* 20 (1973) 38.
- [84] N. Barreau, J. C. Bernede, C. Deudon, L. Brohan, S. Marsillac, *J. Cryst. Growth* 241 (2002) 4.
- [85] M. Mathew, M. Gopinath, C. Sudha Kartha, K. P.Vijayakumar, Y. Kashiwaba, T. Abe, *Solar Energy* 84 (2010) 888–897.
- [86] M. Mathew, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, *J Mater Sci: Mater Electron* (2009) 20:S294–S298.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ULUER, Ezgi  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 01.10.1987 Ankara  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : +90 (533) 424 52 20  
Faks :  
e-mail : [euluer@etu.edu.tr](mailto:euluer@etu.edu.tr)

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	ODTÜ/ Kimya	2010

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-2012	TOBB ETÜ	Araştırma Görevlisi

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

1. N.D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, Effect of Thickness on the film Properties of Spray Deposited Copper Indium Sulfide Thin Films by Ultrasonic Impact Nozzle, International Journal of Renewable Energy Research, Vol. 2, No. 3, 491-496, 2012.
2. N.D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, Preperation and Characterization of Cost Effective Spray Pyrolyzed Absorber Layer for Thin Film Solar Cells, Solar Energy, 2013 (kabul edildi).

3. N. D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, Molybdenum Thin Films for High Temperature Photovoltaic Fabrication Process, VIII Minks International Seminar, Minks, Belarus, 12-15 September, 2011.( SÖZLÜ SUNUM)
4. N. D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, D. Akbar, S. Bilikmen, Effects of Dual RF Plasma Treatment on Polyimide Films Used as Flexible Substrates for Solar Cell Applications, IUPAC World Polymer Congress, USA, June 2012.( SÖZLÜ SUNUM)
5. N. D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, Effect on the Film Properties of Spray Deposited CuInS<sub>2</sub> Thin Films by Using Ultrasonic Impact Nozzle, III 86 International Conference on Nuclear & Renewable Energy, Istanbul, Turkey, May 2012. (SÖZLÜ SUNUM)
6. N. D. Sankır, E. Uluer, H. Unver, E. Aydın, Spray Deposition of Nanocrystal indium sulfide thin films: Effect of Infuse Rate, Nano TR8, Ankara, Turkey, June 2012. (POSTER SUNUMU)
7. N. D. Sankır, E. Uluer, H. Unver, E. Aydın, Spray Deposition of Nanocrystal indium sulfide thin films: Effect of Solution Stoichiometry, Nano TR8, Ankara, Turkey, June 2012. (POSTER SUNUMU)
8. N. D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, Effect of Solution Stoichiometry on the Film Properties of Spray Deposited CuInS<sub>2</sub> Films by Ultrasonic Impact Nozzle, Nano TR8, Ankara, Turkey, June 2012. (POSTER SUNUMU)
9. N. D. Sankır, H. Unver, E. Uluer, E. Aydın, Plasma Surface Modification of Polyimide Films as Flexible Substrates for Solar Cell Application, 10th Chemical Physics Congress, Ankara, Turkey, October, 2012. (POSTER SUNUMU)