

**DARBELİ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ÜRETİLEN  
ZnS ve Cu KATKILI ZnS YARIİLETKEN  
İNCE FİLMLEİN KARAKTERİZASYONU  
Yusuf İbrahim ABDULLAHI**

**Yüksek Lisans Tezi  
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç .Dr. Kadir ERTÜRK  
İkinci Danışman: Dr. Makbule TERLEMEZOĞLU  
2021**

**T.C.**  
**TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DARBELİ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ÜRETİLEN ZnS ve Cu KATKILI  
ZnS YARIİLETKEN İNCE FİLMLEİN KARAKTERİZASYONU**

**Yusuf Ibrahim ABDULLAHI**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Doç. Dr. Kadir ERTÜRK**  
**İKİNCİ DANIŞMAN: Dr. Makbule TERLEMEZOĞLU**

**TEKİRDAĞ-2021**

**Her hakkı saklıdır.**

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## DARBELİ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ÜRETİLEN ZnS ve Cu KATKILI ZnS YARIİLETKEN İNCE FİLMLEİN KARAKTERİZASYONU

**Yusuf İbrahim Abdullahi**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

İkinci Danışman: Dr. Makbule TERLEMEZOĞLU

İnce film tabanlı fotovoltaik (PV) teknolojisinde, ikili metal kalkojenitlerin üretimi, önemli yapısal ve optik özelliklerinden dolayı son zamanlarda çok fazla dikkat çekmektedir. Çeşitli alternatifler arasında çinko sülfür (ZnS), geniş bant aralığı ve n-tipi iletkenliği ile gelecek vaat eden bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Ayrıca ZnS toksik olmayan, toprakta bol bir malzemedir. Öte yandan, bakır katkılı çinko sülfür de önem kazanmakta olan bir PV malzemesidir ve bu konu çok az çalışılmış, yeni bir konudur. Bu nedenle bu tezin amacı, katkısız ve bakır katkılı ZnS ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerini araştırmaktır. Maliyet etkinliği ve biriktirme parametreleri üzerinde kolay kontrol sağlaması nedeniyle ince filmlerin hazırlanma yöntemi olarak elektro- biriktirme tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmada, katkısız ve bakır katkılı ZnS ince filmlerin biriktirilmesi, çökelme sıcaklığının 50°C'de tutulduğu basit bir iki elektrotlu sistem kullanılarak indiyum kalay oksit cam (ITO) alttaşlar üzerinde biriktirildi. Bakır katkılamanın, ZnS ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerindeki etkisi, X-ışını kırınımı (XRD), Raman saçılma spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV/VIS/NIR spektrometresi kullanılarak araştırıldı.

**Anahtar kelimeler:** ZnS ince film, Elektrokimyasal biriktirme, bakır katkısı

2021, 54 sayfa

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

### **CHARACTERIZATION OF ZnS and Cu DOPED ZnS SEMICONDUCTOR THIN FILMS PRODUCED BY PULSED ELECTROCHEMICAL METHOD**

**Yusuf Ibrahim Abdullahi**

Tekirdağ Namık Kemal University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

Supervisor: Assoc.Prof.Kadir ERTÜRK

Co-supervisor: Dr. Makbule TERLEMEZOĞLU

In thin film based photovoltaic (PV) technology, the fabrication of binary metal chalcogenides has attracted more attention due to their important structural and optical properties recently. Among various alternatives, zinc sulfide (ZnS) is considered to be a promising material with a wide band gap and n-type conductivity. In addition, ZnS is non-toxic, earth abundant material. On the other hand, copper doped zinc sulfide is also an upcoming PV material and it is less studied semiconductor up to now. For this reason, the aim of this thesis is to explore the structural and optical properties of undoped and copper doped ZnS thin films. Electrodeposition technique was used as the way of preparation of thin films due to its cost efficiency and easy control over the deposition parameters. In this work, the deposition of undoped and copper doped ZnS thin films were deposited on indium tin oxide glass (ITO) substrates using a simple two-electrode system in which deposition temperature was kept at 50°C. The effect of copper doping on the structural, morphological and optical properties of ZnS thin films was investigated by using X-ray diffraction (XRD), Raman scattering spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and UV/VIS/NIR spectrometer.

**Key words:** ZnS thin film, Electrodeposition, Copper doping

**2021, 54 pages**

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET.</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....	<b>v</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	<b>4</b>
2.1. Enerji Önemi .....	4
2.2. Güneş Enerjisi .....	5
2.3. Yarıiletkenler .....	7
2.4. Bant Teorisi.....	7
2.5. Yarıiletken İnce Filmler .....	9
2.6. p-n Eklem Yapısı .....	11
2.7. Çinko Sülfür (ZnS) Yarıiletkeni .....	11
2.8. Bakır Sülfür (CuS) Yarıiletkeni .....	13
2.9. İnce Film Üretim Teknikleri .....	14
2.10. Elektrokimyasal Biriktirme.....	15
2.10.1. Çalışma Elektrodu .....	19
2.10.2. Referans Elektrodu .....	20
2.10.3. Karşıt Elektrodu .....	21
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>22</b>
3.1. Çözelti ve Altlıkların Hazırlanması .....	22
3.2. Elektrokimyasal Biriktirme Sistemi.....	23
3.3. Dönüşümlü Voltmetri .....	23
3.4. UV-VIS Spektrometre Analizi.....	25
3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	26
3.6. Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDAX) .....	27
3.7. X-Işını Kırınımı (XRD) .....	27
3.8. Raman Spektroskopisi .....	28
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA</b> .....	<b>29</b>
4.1. ZnS ve Cu katkılı ZnS Yarıiletkenlerin Üretimi.....	29

4.2. Farklı Oranlarda Cu Katkılı ZnS Yarıiletkenlerin Yapısal Özellikleri.....	34
4.3. Farklı Oranlarda Cu Katkılı ZnS Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri.....	37
<b>5. SONUÇ .....</b>	<b>41</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>42</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>47</b>



## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Bölgelere bağlı Dünya elektrik ihtiyacı.....	4
Şekil 2.2. Kristalde bant oluşumu.....	8
Şekil 2.3. Enerji bant aralıkları.....	9
Şekil 2.4. Çinko sülfür yarıiletkeninin kübik ve wurtzit yapıları .....	12
Şekil 2.5. Bakır sülfürlerin şematik görünüşleri .....	14
Şekil 2.6. İnce film üretim teknikleri şeması.....	15
Şekil 2.7. İki elektrotlu elektrokimyasal hücrede yükseltgenme.....	16
Şekil 2.8. Üç elektrotlu sistem.....	18
Şekil 2.9. ITO (İndiyum katkılı kalay oksit) kaplı cam.....	20
Şekil 2.10. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot.....	20
Şekil 2.11. Karşıt elektrot platin tel örnekleri .....	21
Şekil 3.1. Ultrasonik banyo .....	22
Şekil 3.2. Elektrokimyasal biriktirme sistemi .....	23
Şekil 3.3. Dönüşümlü voltmetri potansiyel sinyali.....	24
Şekil 3.4. Dönüşümlü voltmetri.....	25
Şekil 3.5. UV-VIS spektrometre sistemi .....	26
Şekil 4.1. Üretim Sistemi.....	29
Şekil 4.2. Ph:3 olan 100mL çözeltide 0,5mM Cu'ın döngüsel voltmetrisi .....	31
Şekil 4.3. Ph:3 olan 100mL çözeltide 20mM Zn'nun döngüsel voltmetrisi.....	31
Şekil 4.4. Ph:3 olan 100mL çözeltide 10mM S'ün döngüsel voltmetrisi.....	32
Şekil 4.5. Ph:3 olan 100mL çözeltide 20mM Zn ve 10mM S'ün döngüsel voltmetrisi.....	32
Şekil 4.6. ZnS ve Cu katkılı ZnS'ün üretiminde kullanılan darbeli akım. ....	33
Şekil 4.7. ZnS yarıiletken ince filmin SEM görüntüsü .....	34
Şekil 4.8. Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmin SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.9. Üretilen ZnS örneğinin EDX grafiği .....	35
Şekil 4.10. Üretilen Cu katkılı ZnS örneğinin EDX grafiği .....	35
Şekil 4.11. Alttaş olarak kullanılan ITO'nun XRD grafiği .....	36
Şekil 4.12. Üretilen ZnS örneğinin XRD grafiği.....	36
Şekil 4.13. Üretilen Cu katkılı ZnS örneğinin XRD grafiği .....	37
Şekil 4.14. Üretilen ZnS örneğinin Raman grafiği.....	38
Şekil 4.15. Üretilen Cu katkılı ZnS örneğinin Raman grafiği .....	38
Şekil 4.16. Üretilen örneklerin Tauc grafikleri.....	39

## **SİMGELER VE KISALTMALAR**

CdS	: Kadmiyum sülfür
ZnS	: Çinko sülfür
CuS	: Bakırsülfür
VC	: Dönüşümlü voltmetri
UV	: Ultraviolet
WE	: Çalışma elektrot
CE	: Karşıt elektrot
RE	: Referans elektrot
ED	: Elektrokimyasal biriktirme
UV-VIS	: Ultraviyole-görünür ışık
SEM	: Taramalı elektron mikroskop
İTO	: İndiyum katkılı Kalay oksit
NABİLTEM	: Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı
EDS	: Enerji saçınım spektrometresi
XRD	: X ışını kırınımı



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmam süresince bana bilimsel katkıları ve tecrübeleriyle her zaman yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Kadir ERTÜRK'e ve ikinci danışman hocam Dr. Makbule TERLEMEZOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca analizlerdeki katkılarından dolayı Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi (GÜNAM) ve Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı (NABİLTEM) 'e teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın her aşamasında bana destek olan sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Haziran, 2021

Yusuf İbrahim ABDULLAHI

## 1. GİRİŞ

Şu anda, insanlık, fosil yakıtların kaçınılmaz olarak tükenmesi ve mevcut ekonomik büyüme modellerini desteklemek için artan enerji talebi nedeniyle küresel bir enerji sorunuyla karşı karşıyadır. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı, günümüzde büyük sorunları yaşanmasına neden olmaktadır. Bir dizi alternatif kaynak arasında yenilenebilir enerjiler, güç kaynaklarının artan ihtiyaçları karşılamak için çözüm haline geliyor. Ancak yenilenebilir enerji kaynakları açısından güneş enerjisi en umut verici olarak kabul edilmektedir. Güneş, yaklaşık  $3 \times 10^{24}$  J yeşil enerji sağlıyor(yılda)(Bella, Gerbaldi, Barolo, & Grätzel, 2015).

Güneş pilleri her yere kolaylıkla kurulabilir ve elektrik enerjisi üretebilir. Örneğin, çölde ve zor ulaşılan alanlarda kurulan telekomünikasyon kulelerinin elektrik gücünü kolayca sağlayabilirler. Mevcut güneş pilleri temel olarak yarıiletken malzemelerden yapılmıştır. Bu nedenle, güneş pillerinde kullanılan yarıiletkenlerin özelliklerini ele alan herhangi bir araştırma yapmak, konuya daha fazla ışık tutmak için önemli rol oynamaktadır (Cheraghizade, Jamali-Sheini, & Yousefi, 2017).

Giderek artan küresel enerji krizini ele almak için, güneş enerjisini güneş fotovoltaik cihazlar veya güneş pilleri ile kullanmak umut verici bir yaklaşım olarak kabul edilir. Kristalin silikon teknolojisi hala maksimum pazar payına sahip olsa da, ince film güneş pilleri gibi alternatif teknolojiler, minimum malzeme kullanımı ve umut verici verimlilik nedeniyle dikkat çekmektedir. Bugüne kadar en yaygın olarak ticarileştirilen üç ince film güneş pili, a-Si, CdTe ve CIGS teknolojisidir ve son ikisi, enerji dönüşümü açısından öncekinden daha fazla potansiyele sahiptir. Bununla birlikte, CdTe'de toksik kadmiyum (Cd) kullanımı ve CIGS'de İndiyum (In) gibi nadir elementlerin varlığı, bunların ticarileştirilmesini sınırlar. Bol, toksik olmayan ve ucuz bileşen içeren CZTS, enerji krizinin çözümünde yer alacak yeni nesil ince film teknolojisi olma vaadini taşıyor(Haque et al., 2019).

İnce film güneş pillerinde, bir p-tipi emici ve n-tipi tampon tabakası arasında bir heterojunction oluşur. Tampon tabakası olarak kullanılan n-tipi bileşik yarıiletken tipik olarak p-tipi emici tabakadan daha yüksek bir bant aralığına sahiptir. Ek olarak, tabaka, yük taşınmasını kolaylaştırmak için minimum seri direnci koruyacak kadar ince olmalıdır. İnce film güneş pili teknolojisinde, şimdiye kadar kadmiyum sülfür (CdS) CIGS, CZTS ve diğerleri gibi çeşitli Cu (III-IV)<sub>2</sub> emicileri üzerinde büyütülen tampon katmanı olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. CdS, yaklaşık 2.45 eV'lik dar bir bant aralığından oluşur ve bu da parazitik

emilime neden olur ve cihazın verimliliğini sınırlar. Bunun üzerine, Cd kullanımı ile bağlantılı toksisite endişeleri, araştırmacıları alternatif Cd içermeyen tampon katmanları aramaya zorladı. Şimdiye kadar, literatürde  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnIn}_x\text{S}_y$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Zn}(\text{O}, \text{S})$  vb. gibi birkaç alternatif tampon katmanı bildirilmiştir (Haque et al., 2019).

Çeşitli alternatif adaylar arasında,  $\text{ZnS}$ , tampon tabaka olarak mükemmel fotovoltaik özelliklere sahip, toksik olmayan, ucuz ve bol olan umut verici bir seçenek olarak kabul edilir.  $\text{ZnS}$ 'nin bant aralığı oda sıcaklığında 3.5 eV ila 3.7 eV arasında değişmektedir. Görünür ve kızılötesi spektral bölgelerdeki kesik absorpsiyon ve yüksek kırılma indeksi,  $\text{ZnS}$ 'nin sahip olduğu bazı benzersiz özelliklerdir ve bu da onu çok sayıda optik ve elektronik alanda yaygın olarak kullanılan bir malzeme haline getirir.  $\text{ZnS}$ 'nin  $\text{CdS}$ 'ye kıyasla daha yüksek bant aralığı değeri,  $\text{CdS}$ 'de meydana gelen optik absorpsiyon kaybını azaltabilir ve bu da daha iyi bir performansa katkıda bulunabilir. Heterojonksiyon güneş pillerinin performansı, emici ve tampon katmanları arasındaki arayüze bağlıdır.  $\text{CdS-CZTS}$  arayüzü için, kafes uyumsuzluğu yaklaşık % 7'dir ve bu, rekombinasyona neden olan kusurların oluşumunu kolaylaştırır ve cihaz performansını engeller (Haque et al., 2019).

II – VI bileşik yarıiletken ince filmler, ince film güneş pilleri, optik kaplamalar, optoelektronik cihazlar ve ışık yayan diyotlarda uygulanmaları nedeniyle yoğun ilgi görmüştür. II – VI bileşik yarıiletken malzemeler arasında çinko sülfür ( $\text{ZnS}$ ), en geniş enerji bandı aralığına (3,7 eV) sahip bir doğrudan geçiş yarıiletkenidir. Bu nedenle, çok çeşitli katkı maddeleri için uygun bir konakçı matristir (Chalana et al., 2016).

Metalik elementlerle katkılı nanoyapılı ve polikristalin  $\text{ZnS}$  ince filmler, fotovoltaik, fosforlar, ışık yayan ekranlar, optik sensörler ve optoelektronik cihazlarda çok önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle, konakçı  $\text{ZnS}$ 'nin optik, elektronik ve manyetik özellikleri, konakçının s ve p elektronları ile geçiş metali iyonunun d elektronu arasındaki değişim etkileşimine bağlı olarak geçiş metali iyonları ile katkı yapılarak değiştirilebilir (Goktas, Aslan, & Tumbul, 2015).

Farklı geçiş metal elementleri arasında Cu, çinkoya benzer elektronik kabuk yapısına ve fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir, böylece araştırma alanına büyük ilgi gösterir (Ashokkumar & Muthukumaran, 2014).

Uygun katkılama, yarı iletkenlerdeki yapının ve optik işlemlerin temel anlayışında ve önemli yapısal değişikliklere de neden olabilir (Datta, Panda, & Chaudhuri, 2008).

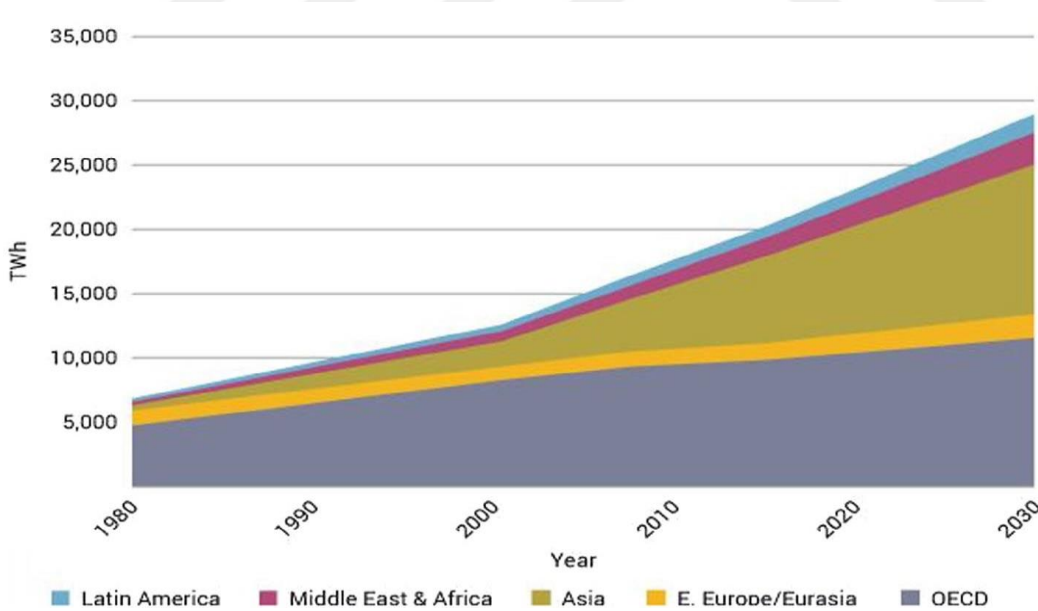
Şu anda, polikristalin ZnS nanofilmlerinin büyütülmesi için farklı teknikler arasında kimyasal banyo biriktirme (CBD)(Lekiket & Aida, 2013), ardışık iyonik katman adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR)(Nicolau, 1985), kimyasal püskürtme ya da sprey piroliz(Hernández-Fenolosa et al., 2008), elektrokimyasal biriktirme(Arbi, Ben Assaker, Gannouni, Kriaa, & Chtourou, 2015)ve termal buharlaşması(Dimitrova & Tate, 2000) vb. bulunmaktadır.

Tez çalışmasında, Zn (çinko), Cu (bakır) ve S(Sülfür) kaynakları kullanılarak yapılacak sulu elektrolitlerden iletken cam alttaşlar üzerine Cu katkılı ZnS ince filmlerin kaplanması için elektro-kimyasal biriktirme yöntemi kullanılacaktır. Elektro-kimyasal biriktirme, yöntem olarak basit olması, iç katılanmaya olanak sağlaması, düşük maliyetli olması, düşük sıcaklıkta yapılabilmesi, az kimyasal atık üretiminin olması ve optoelektronik uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılmasından dolayı avantajlıdır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Enerji Önemi

Enerji bütün dünyada her geçen gün daha çok önem kazanan değerlerdendir. Enerjinin bilimsel, ekonomik ya da teknolojik açıdan tek başına incelenmesi mümkün değildir. Çünkü yaşantımız üzerinde çevresel, sosyal ve ekonomik olarak etkileri olduğundan bir bütün olarak incelemek gerekir. Enerji kaynaklarına bakıldığında ana kaynak olarak fosil yakıt kaynakları kömür, petrol ve doğalgaz kullanılmaktadır. Fakat kullanılan bu kaynakların kısıtlı olması, enerji ihtiyacının artması ile sürdürülebilirliğinin olmaması önemli sorun oluşturmaktadır. Enerjiye talebin artması ile fiyatlardaki yükselme ekonomik açıdan sorun yaratırken, fosil yakıtlarda karbondioksit salınım hızındaki artış küresel ısınmaya sebep olarak çevresel ve politik açıdan da sorun teşkil etmektedir. Şekil 2.1.'deki grafik enerji talebinde beklenen artışı göstermektedir. Enerjiye olan talep artan oranda artmakta ve bu artışın her geçen yıl daha da artacağı öngörülmektedir. Enerji talebi 20 yılda %40 artış göstererek 17TWy'den 23TWy'a çıkmıştır. Artan nüfus, ekonomide ilerlemeler, yaşam standartlarının yükselmesi, küreselleşme gibi başlıca etkenler yeni enerji kaynakları arayışını kaçınılmaz yapmıştır(Ertürk, 2019).



Şekil 2.1.Bölgelere bağlı Dünya elektrik ihtiyacı

Günümüzde enerji ihtiyacının %85'i fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu yakıtlar atmosfere CO<sub>2</sub> salınımı yapar. Bu da küresel ısınmanın ana nedenlerinden olduğu düşünülmektedir. Doğal hayatı tehdit eden bu sorunun çözümü ise güneş, jeotermal, rüzgar enerjisi, dalga gücü, biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları ile mümkündür. Avrupa

Birliđi 2020 yılında CO<sub>2</sub> emisyonunu düşürme ve yenilenebilir enerji kaynakları ile %20 daha fazla enerji üretme görevini üstlenmiştir. Bu da yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artışı ile mümkündür. 2013 yılı itibari ile yenilenebilir enerji kaynakları küresel enerji üretiminde %5.3 paya sahipti. Bu pay alternatif enerjinin pazar payının az olmasına rağmen gayet iyi artmaktadır. 2012-2013 yıllarında yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerji üretimi %16.3 artış göstermiştir (Perrin, 2014).

Güneş enerjisi diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının içinde çok fazla miktarda olması, temiz ve kolayca erişilebilir olması sebebi ile daha fazla dikkat çekici olmuştur. Güneş enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarının içinde en hızlı gelişen dalı olmuştur. Güneşin  $380 \times 10^{21}$  KW yaydığı enerjinin  $170 \times 10^{12}$  KW'lık kısmını Dünya almaktadır. Bu enerji çok büyük bir enerjidir (Ali, Butt, Sabir, Mumtaz, & Salman, 2017). Özellikle güneş enerjisinde fotovoltaik teknoloji fosil yakıtlara alternatif olmasında önemli bir etken oluşturmaktadır. Güneş enerjisinden elektriğe dönüşümüne fotovoltaik enerji denilmektedir. Güneş enerjisi ile oluşturulan dönüşüm sistemlerinin hem evsel hem de endüstriyel kullanımda güvenilir olarak ısı ve elektrik ürettiği kanıtlanmıştır. Ayrıca maliyetinin düşük olması ve veriminin yüksek olması fotovoltaik teknolojinin talebini arttırmaktadır. Özellikle gelişmiş ülkelerde bu alanda rekabet artmakta ve daha fazla ilgi görmektedir.

## 2.2. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi ile oluşturulan dönüşüm sistemlerinde atık ürünün olmaması, mekanik açıdan hareketli parçaya ihtiyaç duymaması avantajlarıdır. Ayrıca güneşli havalarda veya yapay ışık kaynağının olduğu ortamlarda çalışabilmektedir. Ancak sistem tam anlamı ile ışığa bağlı olarak çalışmaktadır. Sistemin bakım, yakıt gibi maliyetleri düşük olmasına karşın başlangıçtaki maliyetleri oldukça yüksektir. Bu durum geniş alan uygulamalarında çok daha ciddi bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bunun dışında elektrik şebekesinde alternatif akım kullanılırken fotovoltaik pillerden doğrudan akım üretilir. Şebekeden uzak olan konumlarda enerji depolanması gerekmektedir.

Güneş ana enerji kaynağıdır ve güneş çok ciddi miktarda enerji sağlamaktadır. Güneşten sağlanan ortalama güç yoğunluğu tahmini olarak  $342 \text{ W/m}^2$  olduğu söylenmektedir. Dünyanın aldığı bütün enerji hesaplanacak olsa 148PWh değeri elde edilir. 2013 yılı itibari ile dünyadaki enerji tüketimi 19.9TWh idi. Bu değeri dünyaya gereken güneş enerjisinin 7400 kat daha fazlasıdır. Bu da güneş enerjisinin ne kadar büyük bir potansiyel olduğunu göstermektedir.

Güneş enerjisini ısı ve ışık şeklinde yaymaktadır. Güneşten elde edilen enerji çekirdeğinde meydana gelen füzyon sürecinde açığa çıkan ışıma enerjisi olmaktadır. Bu füzyon sürecinde hidrojen gazı helyuma dönüşmektedir. Yukarıda verdiğimiz rakamsal verilerde de gördüğümüz gibi dünyaya gelen enerji insanlığın ihtiyaç duyduğu enerjiden çok çok fazladır. Güneş enerjisinden yararlanmak amacı ile yapılan çalışmalar 1970'lerden sonra başlamış, bu konudaki araştırmalar giderek de hız kazanmıştır. Gerek teknolojik olarak meydana gelen ilerlemeler gerekse maliyetlerde de sağlanan azalma güneş enerjisini temiz ve alternatif bir enerji kaynağı olarak kabul edilmesini sağlamıştır.

Enerjinin dönüşüm şekline göre güneş enerjisinin kullanıldığı çeşitli teknolojiler ortaya çıkmıştır. Bunlardan birisi sıcak su sistemleridir. Su ve kazandan oluşan sistemde su ısıtılmaktadır. Genellikle ev tipi sistemlerde kullanılmaktadır.

Güneş santrallerinde güneşin ısınma etkisi kullanılmaktadır. Aynalar aracılığı ile güneş ışığı içi yağ dolu borulara odaklandırılır. Yüksek ısıya ulaşan yağ borularla suların bulunduğu depolara gider. Su yağın ısınımlarını alarak basınçlı buhar haline gelir. Bu da türbin ile jeneratörden oluşan sistemi hareket ettirir. Elektrik üretimi sağlandıktan sonra basıncını kaybeden su yoğunlaştırılmak üzere depolarda bekler ve çevrim bu şekilde devam eder.

Güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmede fotovoltaik sistemler yani güneş pilleri de kullanılmaktadır. Güneş panelleri yüzeyine gelen güneş ışığı fotovoltaik etkiden güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştüren yarı iletkenlerdir. Güneş pillerinden güneş panelleri, güneş panellerinden fotovoltaik sistemler oluşmaktadır. Güneş panellerinin kullanım alanları çok geniştir(Ertürk, 2019).

Ancak üretim maliyetlerinin yüksek olması, verimlerinin düşük olması sebebi ile diğer enerji kaynaklarının yanında yer alamadı. Bu enerjiden kütle ölçüğünde yararlanabilmek için güneş pillerinin maliyetinin ciddi oranda düşürülmesi gerekiyordu. Tüm bunların sonunda "ikinci nesil güneş pilleri" yani ince film güneş hücreleri ile güneş pillerinde kullanılan malzeme maliyeti düşürüldü. Bu güneş pillerine güneş ışığını emen tabakanın kalınlığı birkaç mikrometre mertebesinde. Günümüzde güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmede kullanılan güneş pillerinin yapısına göre verimlilikleri %5 ile %20 arasında değişmektedir.

### 2.3. Yarıiletkenler

Elektriksel özelliklerine göre, maddeler üç gruba ayrılır: iletken, yalıtkan ve yarıiletken. Periyodik tablonun dördüncü Grup elementlerinden olan yarıiletkenler silisyum ve germanyum son yörüngelerinde dört elektron bulundurlar. Elementler son yörüngelerindeki elektron atom oranları dörde tamamlanacak şekilde katkılanırsa, örneğin GaAs, InSb gibi III-V, ZnO, CdS, ZnS gibi II-VI ayrıca I-III-VI, II-IV-V gibi üçlü bileşikler, hatta dörtlü ve beşli birçok yarıiletken materyaller elde edilebilmektedir. İletkenlerin özdirenci  $10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$  gibi düşük değerlerdedir. Yalıtkanların özdirenci  $10^6\Omega\cdot\text{cm}$  ve daha yüksek değerlerdedir. Yarıiletkenlerin özdirenci ise  $10^{-2}-10^0\Omega\cdot\text{cm}$  dir (Murthy, 2003).

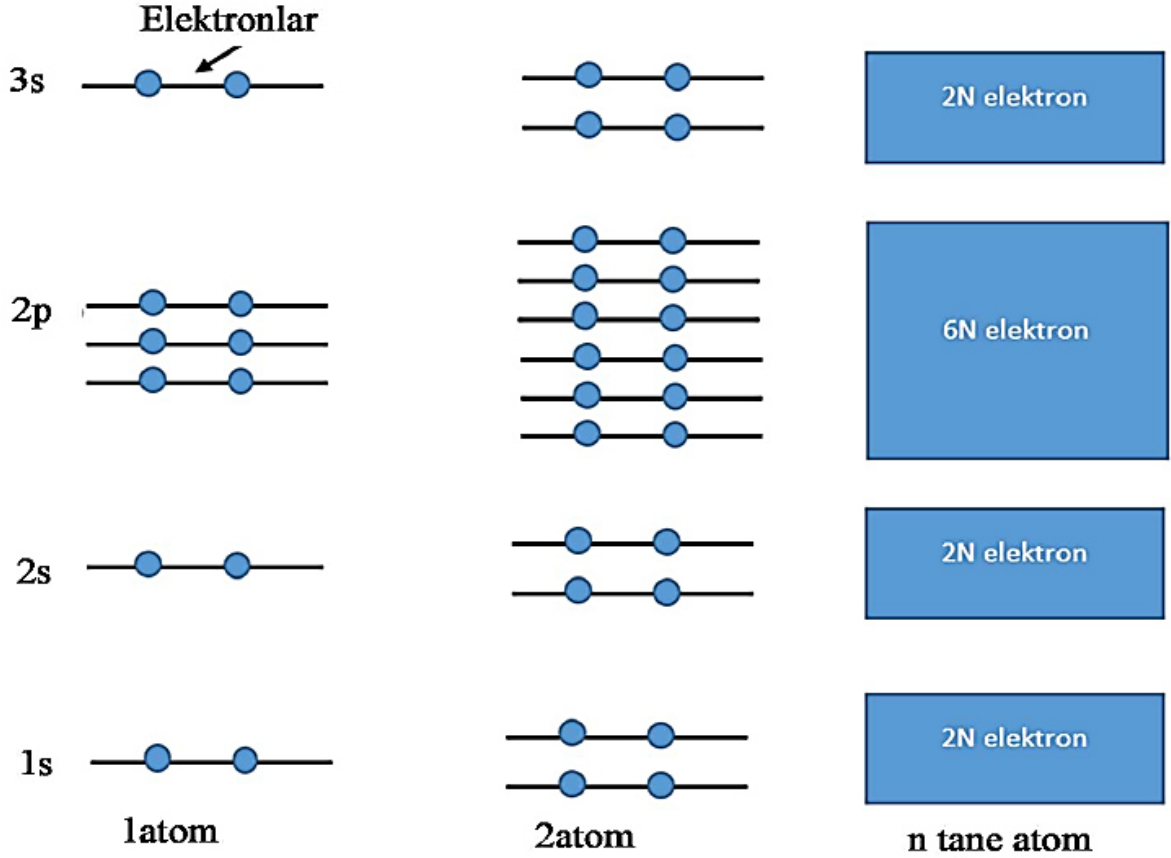
Bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık yükseltildiğinde, bir yarıiletkenin özdirencinin küçülmesi; onun en belirgin özelliğidir. Yarıiletkenlerdeki safsızlık atomları arttıkça, yarıiletkenin özdirenci azalır. Metallerde, yarıiletkenlerin tam tersine, saflık arttıkça özdirenç azalır (Dikici, 2012). Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri, optik uyarılma (ışık etkisi), katkılama, ısıl işlem uygulaması, elektriksel ve manyetik etkiler gibi yöntemlerle değiştirilebilir.

### 2.4. Bant Teorisi

Her bir atomda elektronlar tarafından oluşturulmuş kabuklar ve alt kabuklar şeklinde düzenlenmiş farklı enerji seviyeleri mevcuttur. Kabuklar 1, 2, 3 gibi tam sayılar, alt kabuklar ise s, p, d, f harfleri ile gösterilirlerken s alt kabuğu 1, p alt kabuğu 3, d alt kabuğu 5 ve f alt kabuğu 7 enerji seviyesi içermektedir. Pauli dışarlama ilkesine göre her bir enerji seviyesinde zıt yönde hareket eden iki elektrondan daha fazla electron bulunamaz. Çok sayıda atom içeren metallerde atomlar birbirine temas edecek kadar yakındır. Valans elektronları sadece kendi atomlarına ait değildir ve birbirlerini etkileyerek bir elektron bulutu oluştururlar. Bir enerji düzeyinde iki elektrondan fazlası bulunmaz ilkesi gereği başlangıçtaki keskin enerji düzeyi enerji bantları haline genişler (Razeghi, 2009). Bu yapı Şekil 2.2 ile gösterilmiştir.

Örneğin, Sodyum (Na) metalinin Atom numarası on birdir ve elektronik konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  dir. Atom sayısının artışı ile enerji seviyesi bantlar haline genişler.

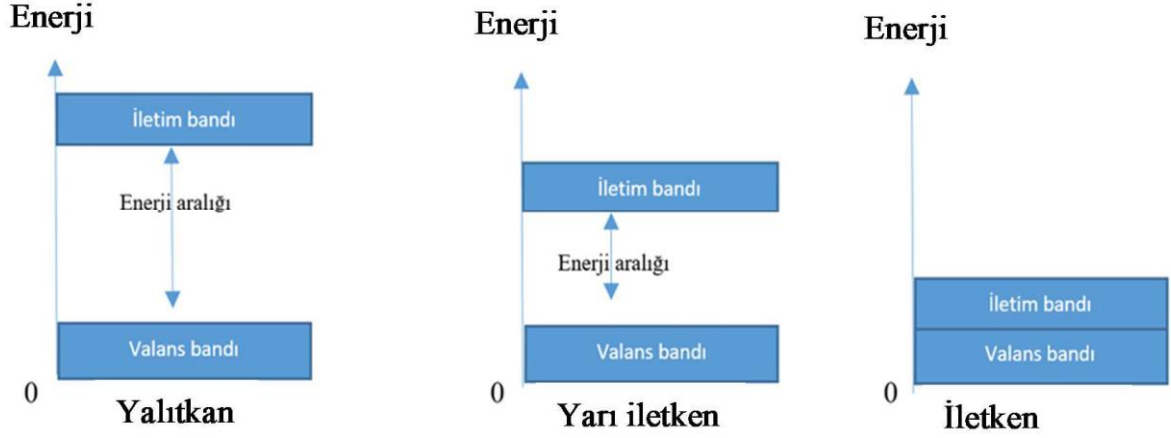




Şekil 2.2. Kristalde bant oluşumu

Kararlı durumda elektronların bulunduğu enerji bandına valans bandı, uyarıldıklarında bulunabilecekleri enerji bandına ise iletim bandı adı verilir. Mutlak sıfır sıcaklığında valans bandı elektronlarla tamamen dolu, iletim bandı ise boş durumdadır. Valans bandının üst sınırı  $E_v$  ile iletim bandının alt sınırı  $E_c$  arasında kalan bölgeye (enerji değerine) burada serbest yük bulunamadığından dolayı yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) adı verilir. Her yörünge üzerindeki elektronun çekirdekten uzaklaştıkça artan seviyelerde belirli enerjisi vardır. Elektrik, ışık, manyetik ya da ısı etkisi gibi etkilere maruz kalan elektronlar, dışarıdan enerji aldığı anda, bulunduğu enerji seviyesini terk ederek bir üst yörüngeye geçebilir. Atomun son yörüngesinde bulunan elektronlar enerji aldığı anda ise atomu terk ederek atomlar arası boşlukta serbestçe hareket edebilirler. Negatif elektrik yüküne sahip valans elektronun atomlar arası boşlukta serbestçe dolaşması, o maddenin iletkenlik kazanması demektir (Özek, 1998).

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi yalıtkanlarda, enerji aralığı oldukça geniştir. Bu durum yalıtkanlarda valans bandındaki bir elektronu iletkenlik bandına geçirebilmek için gerekli enerjinin de büyüklüğünü belirlemektedir. Bu değer kesin sınırlar olmamakla birlikte  $4eV$ 'nin üstündedir(Önal, 2020).



Şekil 2.3. Enerji bant aralıkları

Yarıiletkenlerin sahip olduğu enerji aralığı yalıtkanlara nispeten daha küçüktür. Bu değer  $4\text{eV}$ 'nin altındadır. İndiyum arsenik (InAs) gibi bileşik yarıiletkenlerde bu değer  $0.36\text{eV}$ 'a kadar düşebilir (Streetman & Banerjee, 1995).

İletkenlerde ise, valans bandı ile iletim bandı iç içe geçmiş durumdadır. Bundan dolayı herhangi bir enerji verilmesine ihtiyaç duyulmamaktadır.

İyi bir iletken ve iyi bir yalıtkan arasında büyük bir fark vardır.  $1\text{ K}$  sıcaklıkta saf bir metalin elektriksel özdirenci  $10^{-10}\Omega\cdot\text{cm}$  kadar küçük olabilmektedir. Bir yalıtkanın özdirenci ise  $10^{22}\Omega\cdot\text{cm}$  gibi yüksek olabilmektedir (Kittel, 1996).

## 2.5. Yarıiletken İnce Filmler

İnce filmler, temel olarak bir altlık (substrate) ve altlık üzerine çeşitli yöntemlerle ince bir tabaka şeklinde oluşturulan ve kalınlığı  $\text{nm} - \mu\text{m}$  arasında değişebilen yapılardır. Kullanılan cam altlığın temizliği, fiziksel ve kimyasal yapısı filmin cam altlığa tutunma derecesini önemli ölçüde etkileyen parametrelerdir. Malzemenin dış görünüm ve renk gibi yüzey kalitesi, aşınma ve korozyon gibi mekanik özelliklerini geliştirmek için mikrometre seviyesinde filmler üretilmektedir. Güneş panelleri, sensör, optoelektronik ve mikroelektronik alanlarda nano boyutlar kullanılmaktadır (Önal, 2020).

Bilimsel ve teknolojik araştırmalarda önemli bir yer tutan yarıiletken ince filmler üzerine yapılan çalışmalar, 1940'lı yıllardan günümüze kadar çeşitli yöntemlerle devam etmektedir. Soy metaller kullanılarak elde edilen ince filmler insanoğlu tarafından cam ve seramikler üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmaya başlanmıştır (Zor, 1982).

Elektronik devre elemanlarının temelini oluşturan ince filmler 20.yüzyılın başlarından itibaren yapılan bilimsel çalışmaların ilgi odağı olmuştur. Elektroniğin insan yaşamının bir parçası olduğu günümüzde ince filmlerden beklenen performans, kullanım alanlarına göre farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar ince filmlerin üretiminde alternatif üretim yöntemlerinin gelişmesine olanak sağlamıştır (Sönmezoğlu, Koç & Akın, 2012).

İnce film biriktirme teknolojisi son 30 yıl içerisinde çarpıcı biçimde gelişmiş ve gelişmeye devam etmektedir. Bu gelişmeler, öncelikle elektronik ve optic fabrikalarındaki yeni ürün ve cihazlara duyulan ihtiyaçtan kaynaklanmaktadır. Katı hal elektronik cihazlarındaki hızlı ilerleme, yeni ince film biriktirme işlemlerinin, gelişmiş film özelliklerinin ve üstün film özelliklerinin geliştirilmesi ile mümkün olmuştur. İnce film biriktirme teknolojisi, gelecekte daha karmaşık ve gelişmiş elektronik cihazların üretilmesine olanak sağlayacak hızlı değişimlerin önünü açmaya devam etmektedir (Krishna Seshan, 2002). Yarıiletken teknolojileri “Moore kanunu” olarak bilinen öngörülebilir bir gelişim eğilimi ile her üç yıllık periyotta mevcut transistör yoğunluğunu ikiye katlayacak şekilde gelişmektedir.

İnce filmler, geniş yüzeyli olarak üretilebildikleri için teknolojik alanda önemli yere sahiptir. Bununla birlikte bu filmlerin büyük tane sınırlarına ve üretim tekniklerinden kaynaklanan kusurlara sahip olması gibi dezavantajları da mevcuttur. Yarıiletken cihazlarda kullanılan filmler uygun kalınlık, bileşim ve pürüzsüzlük gibi önemli bazı özelliklere sahip olmalıdır.

Biriktirilen filmlerin istenen malzeme özellikleri, biriktirme yöntemi seçiminde belirleyici faktördür. Tüm malzemelerde olmasa da çoğu malzemedeki ince filmlerin karakteristik özellikleri yığın malzeme özelliklerinden oldukça farklı olabilmektedir. Çünkü ince filmlerin yüzey / hacim oranı yığın kütleyle göre daha büyüktür. Ek olarak, ince filmin morfolojisi, yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri de yığın malzemelerin özelliklerinden oldukça farklı olabilir. Altlığın yüzey ve / veya arayüz özellikleri, yüzey kontaminasyonu, çekirdeklenme etkileri, yüzey hareketliliği, kimyasal yüzey reaksiyonları, adsorbe edilmiş gazlar, film büyümesi üzerinde katalitik veya inhibe edici etkiler, yüzey topografyası, termal genişleme uyumsuzluğundan kaynaklanan stres etkileri ve kristalografik oryantasyon nedeniyle ince film özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir.

İnce filmlerin göz önünde bulundurulması gereken başlıca fiziksel ve kimyasal parametreleri şöyle sıralanabilir; Elektriksel, Termal, Mekanik, Morfolojik, Optik, Manyetik, Kimyasal (Krishna Seshan, 2002).

## 2.6. p-n Eklem Yapısı

p tipi ve n tipi yarı iletkenlerin bir araya gelmesiyle bir p-n eklem oluşur. Bir p-n eklem aynı yarı iletken malzemenin farklı biçimde katkılı olduğu bir homoecklem (n- ve p-tipi) veya farklı katkı tiplerine sahip iki farklı malzemenin bir araya getirilmesi ile bir heteroecklem olabilir.

Eğer p- ve n-tipi yarı iletkenler kontak olursa, her iki bölgedeki yük taşıyıcılarının konsantrasyon farklarından dolayı n-bölgesindeki elektronlar p-bölgesine ve p-bölgesindeki boşluklarda n-bölgesine yani elektronların hareketinin tersine difüzyona uğrarlar. n bölgesindeki elektronlara çoğunluk taşıyıcıları, p bölgesindeki elektronlara azınlık taşıyıcıları denir. Benzer şekilde, p bölgesindeki boşluklara çoğunluk taşıyıcıları, n bölgesindeki boşluklara azınlık taşıyıcıları denir. Yüklerin difüzyonundan dolayı kontak ara yüzünün yakınında, n bölgesinde pozitif yüklü donör (verici) iyonları ve p bölgesindeki negatif yüklü akseptör (alıcı) iyonları tükenim bölgesi denen bu bölgede oluşurlar.

Tükenim bölgesindeki sabit pozitif ve negatif yükler, n bölgesindeki pozitif donör iyonlarından p bölgesindeki negatif alıcı iyonlara doğru bir elektrik alanı oluşturur. Elektrik alanın bir sonucu olarak, ilgili yük taşıyıcı tiplerinin difüzyon akımlarının engelleyen sürüklenme akımları ortaya çıkar. Isısal dengede, iki akım (difüzyon ve sürüklenme akımları) birbirlerini dengeler. Dengede, Fermi seviyesi aynı hizada olmalıdır (her iki tarafta da aynı olmalıdır). Bu nedenle, enerji bantları, p-n bağlantısının sınırlarına yakın kurulan yerleşik potansiyele eşit bir bükülme oluşur(Ertürk, 2019).

## 2.7. Çinko Sülfür (ZnS) Yarıiletkeni

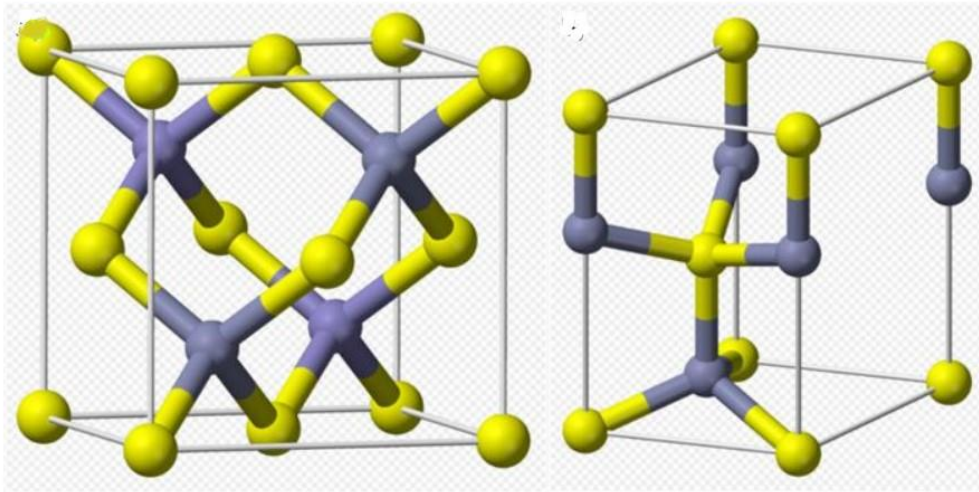
Çinko sülfür (ZnS), emici malzeme yüksek enerjili fotonların iletilmesinde bir avantaja sahiptir ve ara kayıplarını azaltır, bu da güneş pillerindeki kısa devre akımını iyileştirir. Bu özelliklere sahip olan ZnS, çeşitli optik cihazların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır ve sadece bireysel bir yarıiletken malzeme olarak değil, aynı zamanda kademeli güneş pillerinin bileşenlerinden biri olarak da ilgi çekmektedir(Dergacheva, Urazov, Khussurova, & Leontyeva, 2016).

Çok çeşitli yarıiletken malzemeler arasında, Çinko sülfür(ZnS), yüksek optik geçirgenliği, yüksek kırılma indeksi (2.35), geniş enerji aralığı (3.68 eV) ve ultraviyole ışınlarından görünür spektruma kadar olan lüminesans emisyonları nedeniyle birkaç yıl önce kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır.

Bu özellikler ve ZnS malzemesinin mikroskobik düzeyde farklı morfolojileri benimseme konusundaki çok yönlülüğü, UV ve X-ışını sensörleri, gaz sensörleri, biyosensörler, güneş pilleri ve ışık yayan cihazlardaki uygulamalarının temelini oluşturmuştur(Alvarez-Coronado, González, Rendón-Ángeles, Meléndez-Lira, & Ramírez-Bon, 2018).

Çinko sülfür(ZnS), kübik, altıgen ve eşkenar dörtgen uzay gruplarına ait birçok farklı kristal yapıda kristalleşebilir (Yang, Tripathy, Tay, Gan, & Chua, 2003). Bununla birlikte, çoğunlukla iki yapısal formdan herhangi birinde bulunur: kübik sfalerit ve altıgen wurtzit. Kübik sfalerit fazı, düşük sıcaklıkta daha sabittir ve kübik fazdan altıgen faza normal faz geçiş sıcaklığı 1020 ° C'dir (Chalana et al., 2016).

Kübik ve altıgen yapılarda, Zn ve S atomları tetrahedral olarak bağlanır, ancak tek fark, atomik katmanların istifleme dizisidir (La Porta et al., 2014).



Şekil 2.4. Çinko sülfür yarıiletkeninin kübik ve wurtzit yapıları

ZnS, optoelektronik ve elektronik endüstrisinde mavi ışık yayan diyotlar, elektrolüminesan ekranlarda lüminesan fosforlar, sensörler, optik filtreler, yansıma önleyici kaplamalar, ince film fotovoltaik hücreler vb. gibi çeşitli uygulamalara sahip iyi bilinen bir yarıiletkenidir.

ZnS, geniş doğrudan bant aralığı, yüksek kırılma indisi, neredeyse tüm görünür aralıkta yüksek şeffaflık, 2,5 nm'lik daha küçük eksitonik Bohr yarıçapı vb. ayırt edici özelliklerdir ve bu da onu çok aranan bir malzeme haline getirir. Ayrıca birikimi sürecinde üretilen atıklarla ilgili herhangi bir çevresel sorun bulunmamaktadır(Arandhara, Bora, & Saikia, 2020).

Daha önce, CIGS ince film güneş pilleri, tampon katmanı olarak CdS kullanıyordu. CdS insanlara zararlıdır ve çevre kirliliğine neden olur. Ayrıca, CIGS güneş pilinin kısa dalga boyu yanıtı, yaklaşık 2,42 eV'lik CdS'nin dar bant aralığı ile sınırlıdır.

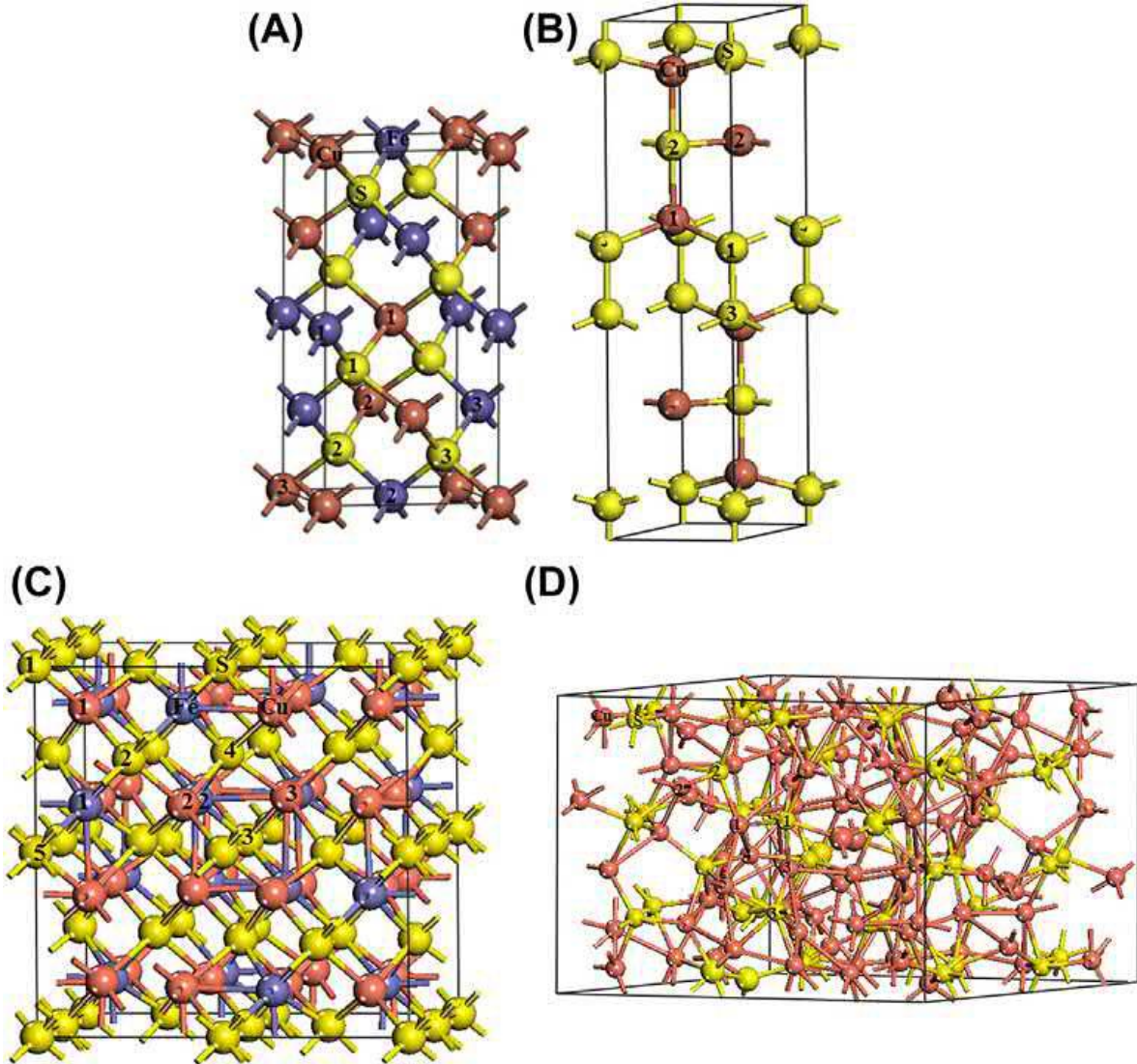
ZnS, ZnSe, Zn(Se,OH), Zn(O,OH), Sn(S,O), ve Zn(O,S) gibi Cd içermeyen tampon katmanları, CdS'nin yerini alacak şekilde aktif olarak geliştirilmektedir. Çoğu durumda, ZnS, CIGS arayüzüyle iyi geçirme ve yapışmaya sahip olduğu ve çevre dostu olduğu için CdS'nin yerine kullanılır. CdS ile karşılaştırıldığında, ZnS daha fazla fotonun enerji bölgesinden p – n kavşak sınırlarına geçmesini sağlar(Park et al., 2018).

## **2.8. Bakır Sülfür (CuS) Yarıiletkeni**

Görünür bölgede iyi bir absorpsiyonun, yeryüzünde yüksek doğal bolluğun ve toksisitenin yokluğunun geliştirilmesine büyük ilgi vardır. Bakır sülfür, güneş enerjisinin dönüştürülmesi ve depolanması için düşük maliyetli, toksik olmayan malzemeler nedeniyle özel ilgi görmüştür ve önemli fotovoltaiik ve fotokatalitik özellikler sergiler (Saadon Najm, Mahmood Kadhim, & Abdulkhaleq Alwahib, 2021).

Bakır sülfür ikili inorganik bir malzemedir. Hem sentetik malzemelerde hem de minerallerde bulunur. Bakır sülfür, özel özellikleri ve potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. CuS nanoparçacıkları, yığın malzemedeki çok farklı olan mükemmel fiziksel, kimyasal, yapısal ve yüzey özellikleri sergiler. Son birkaç on yılda, CuS nanoyapılarının sentezi ve karakterizasyonu ilginç bir araştırma alanı haline geldi. Bu malzemenin özelliklerinin morfolojilere bağlı olduğu gözlemlenmiştir. CuS, fotokataliz, güneş pilleri, sensörler ve lityum şarjlı pillerde vb. katot malzemesi olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir.CuS'nin yarı iletken malzemelerdeki önemi, doğrusal olmayan optik özellikleri, yüksek sıcaklıkta artan iletkenliği, mükemmel güneş radyasyonu soğurma özellikleri ve lityum ikincil pillerdeki yüksek kapasiteli katot malzemesinden kaynaklanmaktadır. CuS'nin bant aralığı, morfoloji değiştirilerek 1.88 eV'den 2.16 eV'ye kolayca ayarlanabilir(Shamraiz, Hussain, & Badshah, 2016).

Fiziksel, kimyasal, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle CuS, süper kapasitörler, glikoz sensörleri, gaz sensörleri, fotosensörler, pH sensörleri, güneş pilleri, Na-iyon Piller ve diğerleri için aktif bir malzeme olarak yaygın şekilde uygulanmaktadır(Ortiz-Ramos, Martínez-Enríquez, & González, 2019). Farklı bakır sülfür mineralleri benzer kimyasal bileşime sahiptir, ancak tamamen farklı kristal yapıya ve dolayısıyla farklı özelliklere sahiptir. Dört çeşit bakır sülfürün kristal yapıları için modeller Şekil 2.5'te gösterilmektedir(Chen, Xu, & Chen, 2020).

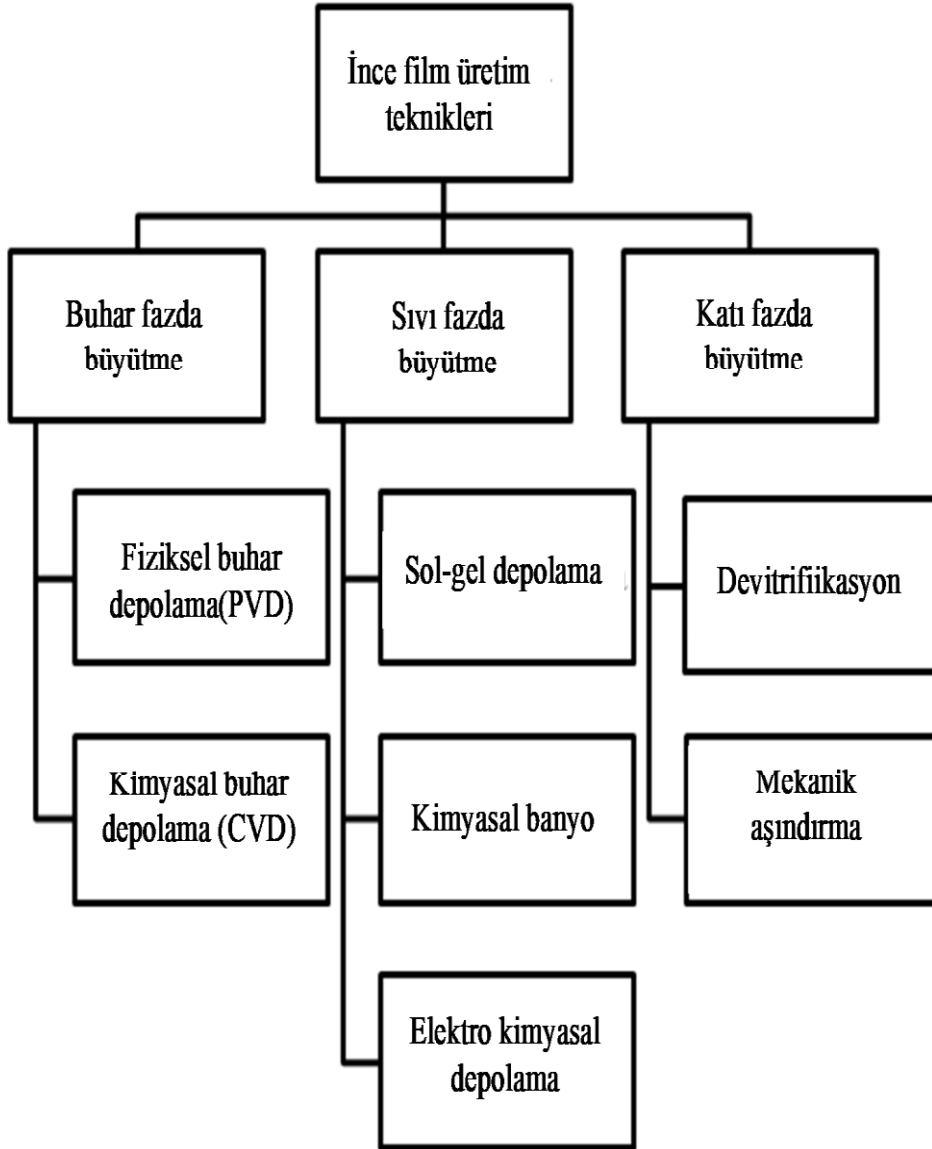


Şekil 2.5. Bakır sülfürlerin şematik görünüşleri

## 2.9. İnce Film Üretim Teknikleri

İnce filmler, metal, yarıiletken, yalıtkan ya da dielektrik gibi çeşitli materyaller kullanılarak hazırlanabildiği için çeşitli üretim teknikleri geliştirilmiştir (Poortmans & Arkhipov, 2006).

Şekil 2.6’da ince film üretim teknikleri şeması verilmiştir.



Şekil 2.6.İnce film üretim teknikleri şeması

Bu çalışmada bu tekniklerden sıvı fazda büyütme metotlarından olan elektro-kimyasal depolama(biriktirme) yöntemi kullanılmıştır.

## 2.10. Elektrokimyasal Biriktirme

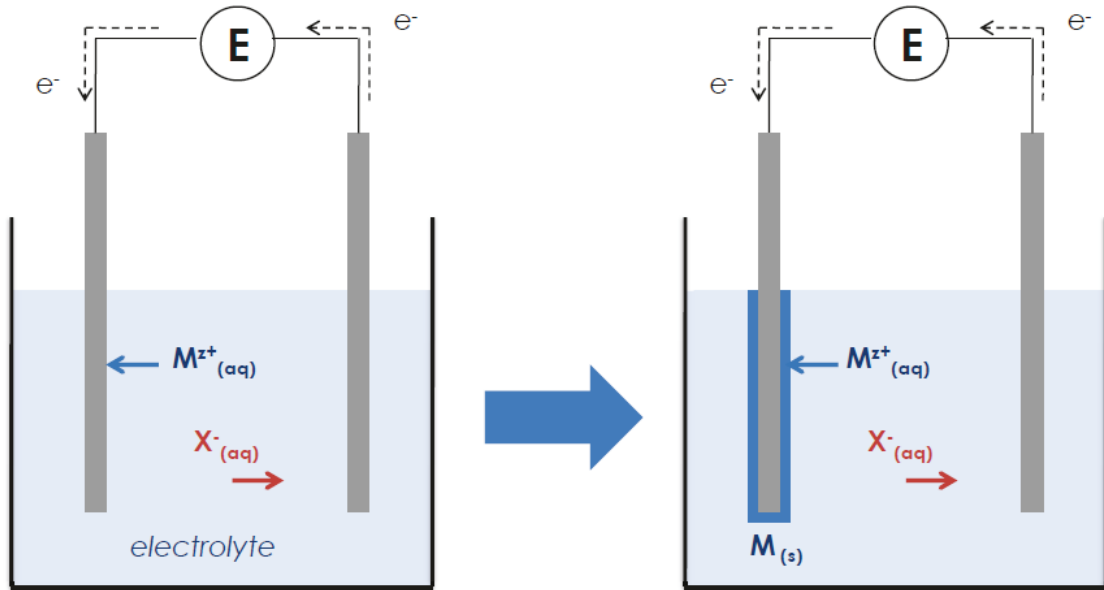
Metallerin elektrolizle kaplanması bir yüzyıldan beri uygulanmaktadır. Bu yöntemin gelişmesi çoğunlukla sanatsal yollarla olmuştur. Bunun yanında elektro-kimyasal biriktirme yöntemi yarı iletken, süper iletken, polimer film gibi çok çeşitli malzemelerin filmlerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır (Macdonald & Schmuki, 2007).



Elektro-kimyasal biriktirme tekniğinin temel avantajlarından bazıları şunlardır:

- Düzensiz şekilli yüzeylerin yanı sıra geniş alanlarda da film büyütme mümkündür.
- Kompozit olarak modüle edilmiş yapılar veya alaşımlar elektroliz edilebilir.
- Çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılabilir.
- Özellikle maliyet, yüksek verim ve ölçeklenebilirlik açısından caziptir.

Elektrokimyasal biriktirme metalik aynaların ve korozyona dayanıklı yüzeylerin hazırlanmasında da kullanılmıştır. En basit şekliyle elektrodepozisyon, metal iyonları içeren bir elektrolitten, üzerinde biriktirmenin istendiği bir elektrot veya altlık ve bir karşı elektrottan oluşur. Bir elektrolit içinden bir akım geçtiğinde, katyonlar ve anyonlar sırasıyla katoda ve anoda doğru hareket eder ve bir yük aktarma reaksiyonundan sonra elektrot üzerinde birikirler (Şekil 2.7). Elektrokimyasal biriktirmenin keşfi, Michael Faraday ve onun ünlü elektroliz yasalarına kadar uzanmaktadır (Ertürk, 2019).



Şekil 2.7. İki elektrotlu elektrokimyasal hücrede yükseltgenme

Metallerin ve metal oksitlerin elektrokimyasal depolanması tipik olarak bir çözeltideki türlerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi ile ilerlemektedir. Elektrokimyasal reaksiyon için standart elektrot potansiyeli, indirgenme oranının ve yükseltgenme reaksiyonlarının, standart konsantrasyon, basınç ve sıcaklık koşullarında eşit olduğu potansiyeldir. Nernst denklemi standart elektrot potansiyelini  $E^0$ , elektrot potansiyeli  $E$  ile ilişkilendirir (Pandey & ark., 1996):

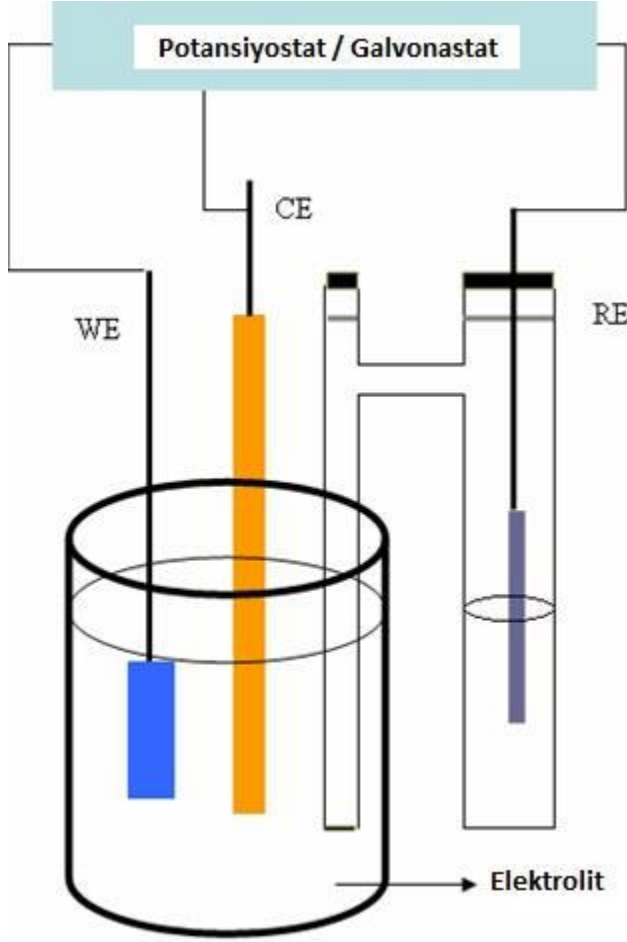
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{yük})}{(\text{ind})} \quad (2.1)$$

Burada R standart gaz sabitidir ( $8.314510 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); T mutlak sıcaklığı Kelvin cinsinde göstermektedir; F Faraday sabitidir ( $96485.309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ve n aktarılan elektron sayısınıdır. Potansiyel, yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerin aktivitelerinin doğal logaritmasının oranına da bağlıdır (Bingöl, 2019).

Elektrolit dolu bir elektroliz kabı içerisinde, iki veya üç elektrotlu bir sistemden oluşan hücreden elektrik akımı geçirilerek hedeflenen elektrota istenilen malzemenin kaplanması olayına elektro-biriktirme denir.

İki elektrotlu hücrede reaksiyon, çalışma elektrotu ve karşı elektrot arasında uygulanan akım tarafından kontrol edilir. Üç elektrotlu hücredeki çalışma elektrotunun potansiyelini kontrol etmek veya ölçmek için bir referans elektrotu kullanılır ve birikme, potansiyelin izlenmesi sırasında akımın kontrol edilmesiyle veya akımı ölçerken potansiyeli kontrol ederek gerçekleştirilir. Referans elektrotu çalışma elektrotuna olabildiğince yakın tutulmalıdır. Biriktirme sabit potansiyelde akım ölçülerek veya sabit akımda potansiyel ölçülerek gerçekleştirilir (Bingöl, 2019).

Bir elektrodepozisyon (ED) sistemi bir elektrolit, iki elektrot ve bir güç kaynağından oluşur (iki elektrot sistemi için). Elektrolit, elektriksel olarak iletken olmalı ve sulu, susuz veya erimiş olabilir ve uygun metal tuzları içermelidir. Elektrotlar en az katot (çalışma elektrotu) ve anottan (karşı elektrot) oluşmalıdır. Karşı elektrot, yüksek saflıkta bir grafit plakadır; çalışma elektrotu, yarıiletken malzemenin biriktirildiği iletken bir altlıktır. Üç elektrot sistemi için bir referans elektrot eklenir (Bingöl, 2019).



Şekil 2.8. Üç elektrotlu sistem

Bir elektro-biriktirme hücresinde bulunanlar:

- Alt tabaka olarak kullanılan, filmin kaplandığı çalışma elektrodu (WE)
- Gümüş, platin, altın gibi bir materyalden oluşan karşı elektrot (CE)
- Çalışma elektrodunun potansiyelini ölçen referans elektrodu (RE)
- Kaplanacak malzemenin, katkı maddelerinin ve iletimi sağlayacak iyonların bulunduğu elektrolit.

ED vakumsuz bir tekniktir ve biriktirme potansiyeli, banyo sıcaklığı, pH, biriktirme süresi ve elektrolit konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi ile ince filmlerin özellikleri üzerinde mükemmel kontrol sağlar (Pandey & ark., 1996). Diğer yaygın sıvı faz biriktirme tekniği olan kimyasal banyo biriktirme (CBD) ile karşılaştırıldığında, ED daha kolay kontrol edilir ve öncül çözeltiler kararlıdır. ED, içeren atık miktarını azaltan kimyasalların çok yüksek bir şekilde kullanılmasının ek avantajlarına sahiptir. İnce film yarıiletkenler, altlıkların istenen alanına biriktirilebilir ve elektrolit uzun süre kullanılabilir. ED'nin ana dezavantajlarından biri, altlıkların iletken olması ve tabaka direncinin düşük olmasıdır (Bingöl, 2019).

Genel anlamda, elektrodepozisyonda yer alan sulu ortamdaki reaksiyon Faraday'ın iki yasasına tabidir. Bu yasalar 1843 yılında Michael Faraday tarafından keşfedilmiştir (Pandey & ark., 1996).

Faraday'ın 1. Elektroliz Yasası: Elektroliz sırasında bir elektrotta değiştirilen bir maddenin kütlesinin, elektrotta aktarılan elektrik miktarı ile doğrudan orantılı olduğunu belirtir. “Elektrik miktarı”, tipikolarak Coulombs cinsinden ölçülen elektriksel yükü ifade eder.

Faraday'ın 2. Elektroliz Yasası: Elektrolizde serbest kalan farklı maddelerin kütlelerinin kimyasal eşdeğer ağırlıkları ile orantılı olduğunu belirtir.

Eşitlik 2.2’de Faraday yasaları verilmiştir (Pandey & ark., 1996).

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \left(\frac{M}{z}\right) \quad (2.2)$$

Faraday yasasından elde edilen eşitlik (2.3), yarıiletken ince filmlerin teorik kalınlığını hesaplamak için kullanılır:

$$T = \frac{1}{nFA} \left(\frac{itM}{\rho}\right) \quad (2.3)$$

Burada m bir elektrotta değiştirilen maddenin kütlesi; Q maddenin içinden geçen toplam elektrik yüküdür; (F = 96,485 Cmol<sup>-1</sup>) Faraday sabitidir; M maddenin molar kütesidir; ρ kaplanan filmin yoğunluğudur; i ortalama akım yoğunluğudur; A alandır; T kalınlıktır; t zamandır ve z maddenin iyon değerlerinin sayısıdır (iyon başına transfer edilen elektronlar).

Sulu çözeltilerden elektrodepozisyon 100°C'yi geçmez, çünkü bu sıcaklıkta elektrolit kaynamaya başlar. Etilen glikol gibi sulu olmayan ortamlar, sıcaklıkta ~ 170°C bir artışa izin verir (Premaratne & ark., 2004).

### 2.10.1. Çalışma Elektrodu

Çalışma elektrodu üzerinde elektrokimyasal tepkimenin olduğu elektrotur. Çalışma elektrodunun seçiminde, iyon aktivitelerinin değişimine hızlı bir şekilde karşılık vermesi önemli bir faktördür. Çalışma elektrodu seçiminde diğer bir etken, yüzey morfolojisidir. Çalışma elektrodu platin, altın, gümüş gibi iletkenlerden veya iletken camlar seçilir.



Şekil 2.9. ITO (İndiyum katkılı kalay oksit) kaplı cam

### 2.10.2. Referans Elektrodu

Referans elektrodu, çalışma elektrodunun potansiyelini belirlemek için referans alınan elektrottur. Bu elektrodun potansiyeli, sıcaklık değişmedikçe sabittir. Elektrolizin bileşenleriyle tepkimeye girmez. En sık kullanılan referans elektrotu, Ag/AgCl' dür(Bingöl, 2019).



Şekil 2.10. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot

### 2.10.3. Karşıt Elektrodu

Karşıt elektrot, çalışma elektrodunda meydana gelen akımı dengelemek için aksi yönde elektron transferi oluşturarak devreyi tamamlamak için kullanılır. Çalışma elektrodunda oluşan reaksiyona bir etkisi bulunmaz. Karşıt elektrot olarak platin, altın, grafit gibi metaller kullanılır.



Şekil 2.11. Karşıt elektrot platin tel örnekleri

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Tezdeki deneysel çalışmalar kapsamlı olarak bu bölümde anlatılmaktadır. Cu katkılı ZnS yarıiletken ince film, elektrokimyasal biriktirme tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Üretim öncesi hazırlık ve üretim aşamaları verilmiştir.

#### 3.1. Çözelti ve Aftlıkların Hazırlanması

Deneyde kullanılan kimyasallar  $ZnCl_2$ ,  $Na_2S_2O_3$ , ve  $CuCl$  Sigma-Aldrich 'den sağlanmıştır. Kimyasalların saflığı %99 'dan fazladır.

ITO kaplı cam  $1 \times 2$  cm ebatında kesilmiştir, üzerinde herhangi bir parçacık kalmaması için ultra derecede saf su kullanılarak yıkanmıştır. Sonra sırası ile 5 dk asetonda, 5 dk isopropanolda, 5 dk'da saf suda ultrasonik titreştiricide (Şekil 3.1) temizlenip, hızlı bir şekilde azot gazı kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ana çözücü saf suyun Ph değeri 2 olarak ayarlanmıştır. Yapılan çalışmalarda elektrokimyasal ve depozisyonda kullanılan çözeltilerin Ph değeri hidroklorik asit kullanılarak istenen değere ulaşılmıştır. Kullanılan çözeltiler  $25^\circ C$  oda sıcaklığında, 100 ml hacme sahip çözeltilerde yapılmıştır.

Cu katkılı ZnS ince filmin depozisyon çözeltilerinde 20 mM  $ZnCl_2$ , 10 mM  $Na_2S_2O_3$ , ve 0,50 mM  $CuCl$  bulunmaktadır. Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonunda dönüşümlü voltmetri (CV) tekniği kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Ultrasonik banyo

### 3.2. Elektrokimyasal Biriktirme Sistemi

Gamry Referans 3000 Potentiostat/Galvanostat cihazı kullanılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. ‘‘PHE200 fiziksel elektrokimya yazılımı’’ ile karakterizasyon ve kaplama deneylerinin kontrolleri yapılmaktadır. Çalışmada kullanılan sistemde potentiostat/galvanostat, elektrokimyasal hücre ve deneysel çalışmaların kontrol edildiği ve verilerin işlenip kaydedildiği bilgisayardan oluşmaktadır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Elektrokimyasal biriktirme sistemi

Kurulan sistemde çalışma elektrodu olarak kalay oksit (fluorine doped tin oxide, FTO) iletken camlar ( $7-10 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ), Ag/AgCl referans elektrot olarak ve grafen çubuk karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrodu katot, karşıt elektrot anot olmaktadır. Elektrokimyasal biriktirme sisteminde çalışma ve karşıt elektrotlara çeşitli potansiyeller uygulanıp referans elektrot ile çalışma elektrotundaki potansiyel kontrol edilerek çalışma ve karşıt elektrotlar arasındaki akım kaydedilir.

Çalışma elektrotunun yüzey alanı  $1 \times 1 \text{ cm}$ , çalışma ve referans elektrotun arasındaki mesafe  $1,5 \text{ cm}$ , referans ve karşıt elektrot arasındaki mesafe  $2 \text{ cm}$  olarak ölçülmüştür.

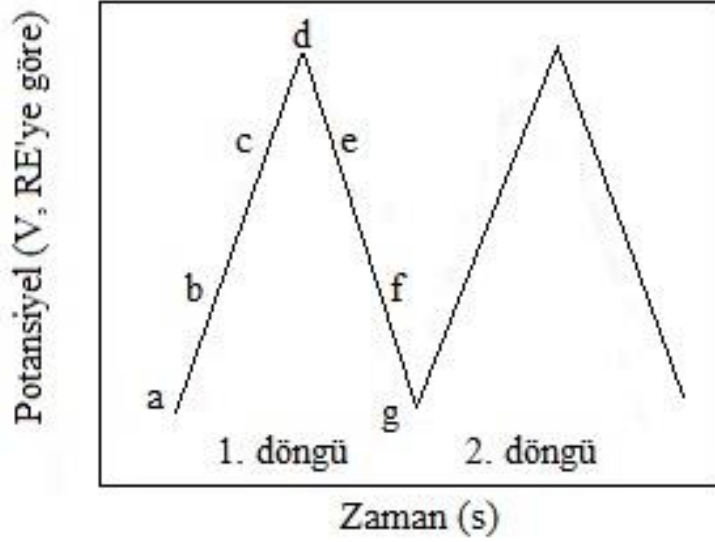
### 3.3. Dönüşümlü Voltmetri

Döngüsel voltammetri genellikle çözeltideki kimyasalların elektrokimyasal özelliklerini incelemek için kullanılır. Elektrokimyasal hücrede potansiyelin belli bir aralıkta döngüsel



olarak taranıp meydana gelen akımın ölçüldüğü tekniğe dönüşümlü voltmetri denir. Burada çalışma elektrot voltajı dögüsel değiştirilerek, akım ölçölür. Çalışma elektrodunun potansiyeli ise sabit potansiyelli referans elektrota göre olur. Uygulanan potansiyelin elektriksel sinyali Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Şekle göre negatif ileri yöndeki taramada potansiyel (a) gibi büyük bir değerdan başlar; d gibi daha düşük değerde sonlanır. Bir iyonun yükseltgenmesi veya indirgenmesinde pik noktadaki d potansiyeli uygun bir potansiyel değeri ve dönüşüm potansiyeli olarak bilinir(Ertürk, 2019). Ters yönde olan taramada pozitif yöndeki taramadaki d'den g'ye Şekil 3.3'deki gibi gerçekleşir.

Sonuç olarak a'dan d'ye indirgeme, d'den g'ye yükseltgenme olur.



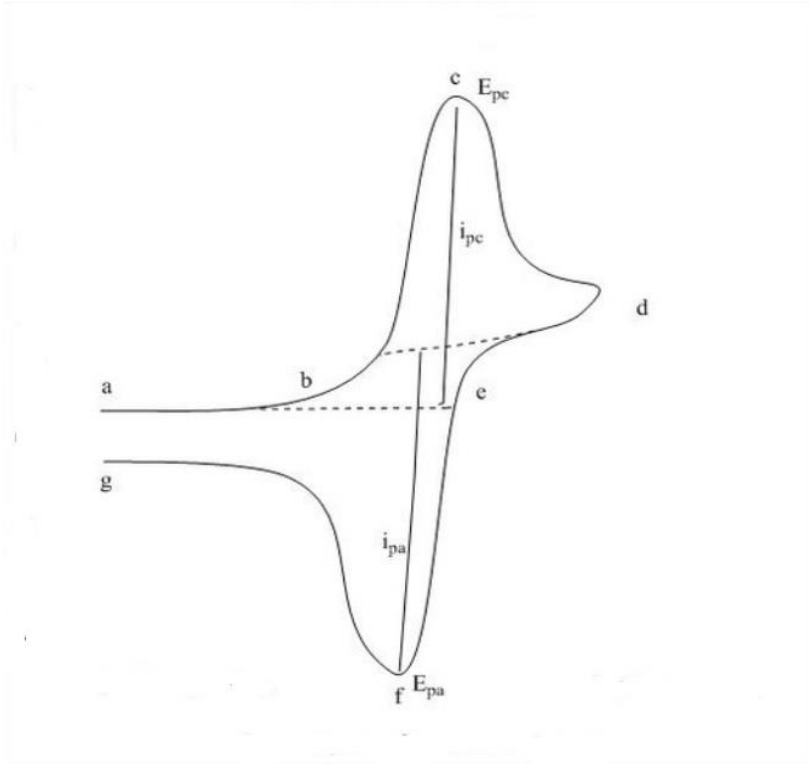
Şekil 3.3. Dönüşümlü voltmetri potansiyel sinyali

Pozitif potansiyel ile başlandığında iyonlardan bazıları yükseltgenmeye maruz kalabilir. Oluşan dögü sürekli olabilir, taramanın hızı da ayarlanabilir. Uyarma sinyalinin eğiminden tarama hızı hesaplanır(Ertürk, 2019). Çalışma elektrotunun tarama boyunca akımının ölçülmesi ile dönüşümlü voltmetri elde edilir.

Şekil 3.4'de bir elektronun indirgenmesi, yükseltgenmesi sonucu elde edilen dönüşümlü voltmetri gösterilmiştir. Şekle bakıldığında başlangıç potansiyeli a'dan, manevra potansiyeli d'ye doğru gerçekleştiği görölmektedir. İndirgenmenin olması için bölge negatif yönde taranmaktadır. Oluşan akıma katodik akım denilir. C noktasında eş potansiyel pik oluşur,  $E_{pc}$  katodik pike ait potansiyeli tanımlar. Elektrot yüzeyindeki iyonun tamamı indirgenince  $E_{pc}$ 'ye ulaşılmaktadır. Dönüşüm potansiyeli d'ye ulaşınca, d' den g'ye tarama pozitif yönde olur.

Bunun sonunda anodik akım ve beraberinde yükseltgenme meydana gelir. F potansiyel piki,  $E_{pa}$  anodik pikin potansiyelidir. Elektron yüzeyindeki iyonun tamamı yükseltgenince  $E_{pa}$  olur.

Tez çalışmasında yapılan dönüşümlü voltmetri analizlerinde tarama hızı 20Mv/s değeri ile önce katodik sonra anodik yönde taranmıştır, CV sonuçları kaydedilmiştir.



Şekil 3.4. Dönüşümlü voltmetri

### 3.4. UV-VIS Spektrometre Analizi

Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm neticelerinden yararlanılarak belirlenen en önemli parametresi yasak enerji aralığıdır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının direkt olarak belirlenmesinde belki de en kolay yöntem temel soğurma spektrumunun ölçülmesidir. Enerjisi bilinen bir foton tarafından elektronun valans bandından iletim bandına uyarılması olarak adlandırılan ve soğurmanın keskin bir artış gösterdiği bölge temel soğurma bölgesi olarak tanımlanır. Temel soğurma bölgesinde, direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı meydana gelebilir (Streetman, 1980). ZnS yarıiletkeninin direkt geçişli bant aralığına sahip olduğundan; gelen fotonun enerjisi ile  $E_g$  arasındaki ilişki;

$$n_0 a h \nu \sim (h \nu - E_g)^2 \quad (3.1)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlik 3.1 kullanılarak yasak enerji aralığı bulunur. Yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumu faydalanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiğinden tanımlanır (Ertürk, 2019). Bu değişimin lineer kısmının doğrultusunun  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını göstermektedir.

UV-VIS spektrometre sistemi Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Ölçümler PG-T60 UV-VIS spektrometre cihazı ile alınmıştır. Alınan optik ölçümler kullanılarak Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmlerin yasak enerji aralığı hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. UV-VIS spektrometre sistemi

### 3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron demetinin yüksek gerilimle hızlandırılıp, örnek yüzeyinin taratılmasında örnekteki atom ve elektronlar arası etkinin algılayıcı tarafından toplanıp, sinyal güçlendiriciden geçmesinden sonra katot ışın tüpüne aktarılarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü elde edilir. Elde edilen sinyaller dijitale çevrildikten sonra ekrana aktarılır. SEM'nun analiz ile görüntüyü birleştirmesi, odak derinliği, ayırım gücü gibi özellikleri cihazın avantajları arasındadır. Ayrıca kullanım kolaylığı, geniş bir aralıkta bilgi edinilebilmesi, fiyat uygunluğundan dolayı kullanışlıdır (Ertürk, 2019).

SEM örneklerini 100000 kat büyütülebilme gücüne sahip güçlü bir mikroskop olarak lif kesiti, kaplanmış yüzey karakterizasyonu, nano ölçekli katı malzeme analizinde kullanılmaktadır. Optik mikroskoplar da ise büyütme 1000 kattır ve ışık kırınımı çözünürlüğü

sınırlamaktadır. Ayrıca ışık kırınımı 400 ile 700nm arasında olduğundan boyutları küçük nesnelere bazı özellikleri görünür ışıkta görünmemektedir.

Dalga-parçacık özelliğine göre yüksek hızda hareket eden elektron kısa dalga boylu bir dalga özelliği de sergiler. Böylece kırınım çözünürlüğü iyi olan bir dalga elde edilecektir.

### **3.6. Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDAX)**

EDAX, EDS, ya da EDX denilen, enerji dağılımlı X-Ray Analizi, malzemelerin elementel bileşimini betimlemek için kullanılan bir x-ışını yöntemidir. Uygulamalar materyal ve ürün araştırması, sorun giderme, deformasyon ve daha fazlasını içerir.

EDAX sistemleri, mikroskopun görüntüleme kapasitesinin ilgili örneği tanımladığı elektron mikroskobu aletlerine TEM ya da SEM araçlarına bağlıdır.

EDAX analiziyle edinilen veriler analiz edilen numunenin gerçek bileşimini oluşturan elemanlara karşılık gelen zirveleri gösteren spektrumlardan oluşur. Bir örnek ve görüntü analizi elemental haritalama da mümkündür.

Çok-teknik bir yaklaşımda EDX, özellikle kontaminasyon analizleri ve endüstriyel bilimler araştırmalarında çok güçlü hale gelir. Bu teknik niteliksel, yarı niceliksel, nicel ve haritalama yoluyla elemanların mekansal dağılımını saptayabilir. EDX tekniği tahribatsızdır ve numune örnekleri az veya hiç hazırlanmadan yerinde incelenebilir (Tekin, 2019).

### **3.7. X-Işını Kırınımı (XRD)**

XRD oluşturulan filmlerdeki ikincil fazların belirlenme çalışmalarında kullanılmıştır. XRD latis tarafından dalgaların kırınımı temeline dayanmaktadır. Bunu başarabilmek için gelen ışığın dalga boyunun latis sabitiyle aynı oranda olması gerekmektedir. Kristaller nanometre veya anström oranlarında olduğu için benzer dalga boyuna sahip X ışınları kullanılır.

Kristali ele aldığımızda gelen ışık dalgaları kristal düzlemler tarafından yansıtılmaktadır. Dalga boyu  $\lambda$  ve kristal düzlemlerin uzunluğu  $d$  ye bağlı olarak belirli bir  $\theta$  açısında yansıyan dalgalar yapıcı çatışır ve ölçülebilir bir yoğunluk verir. Buna Bragg yasası denilmektedir.

XRD ölçümü sonucunda bilinen açılarda ve latis uzunluklarının dalga boylarında veriler elde edilmesini mümkün kılar. Diğer taraftan bilinmeyen fazların latis parametrelerine bağlı olan karakteristik yansıma modelleri tarafından belirlenmesine olanak sağlamaktadır.

Bu tekniğin avantajı olarak numune üzerinde bozucu etkilerinin olmaması ve numune hazırlanma aşamasında ayrıntılara girme gereksiniminin olmamasıdır. İnce fimler için asıl problem sinyal üretiminde yararlanılan malzemenin hacminin çok küçük olmasıdır. Bundan dolayı sayım zamanı artmaktadır. Bundan kurtulmak için yatay geliş tekniği kullanılmaktadır. Çok küçük bir açıda uygulanması sonucunda etkin hacim arttırılmış olur (Tekin, 2019).

### **3.8. Raman Spektroskopisi**

Yarıiletken biliminde, Raman spektroskopisi tipik olarak kristalin kusurlarını, içinde bulunan yabancı malzemeleri araştırmak için kullanılmaktadır, ancak Raman modları malzemenin kimyasal kompozisyonundan ve kristal yapısı tarafından güçlü bir şekilde etkilendiğinden dolayı, her bir Raman spektrumu malzemenin "parmak izi" gibi davranır. Bu şekilde, farklı fazları ayırt etmek mümkündür.

Raman spektroskopisinin bir avantajı, tahribatsız olmasıdır (kullanılan lazer gücü çok yüksektir). Modern teknoloji ve konfokal optik ile birlikte, çok kısa bir süre içinde tam Raman spektrumu  $1\mu\text{m}$ 'nin altındaki çözünürlüklere ulaşılır. Gelen ışığın enerjisini ayarlayarak, rezonans modunda çalışmak mümkündür, böylece belirli bir malzemenin küçük miktarlarını algılamayı mümkün kılar. Bununla birlikte, Raman spektroskopisinin sadece yüzey hassasiyetine sahip olduğundan  $100\text{ nm}$ 'den daha düşük bir probleme derecesine (incelenen materyal ve kullanılan uyarılma dalga boyu) dikkat edilmelidir (Tekin, 2019).

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. ZnS ve Cu katkılı ZnS Yarıiletkenlerin Üretimi

ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmler elektrokimyasal yöntemle üretildi. Üretim sistemi Şekil 1'de verilmiştir. ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmlerin üretiminde kullanılan çözeltilerde Cu kaynağı olarak % 99,99 saflıkta  $\text{CuCl}_2$  tozu, çinko kaynağı olarak  $\text{ZnCl}_2$  ve kükürt kaynağı olarak  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  kimyasalları Sigma-Aldrich'ten temin edildi.



Şekil 4.1. Üretim Sistemi

ITO kaplı cam altlıklar 1,5x2,5 cm olarak kesildi. Kesilen ITO kaplı cam altlıklar Ultrasonik banyoda öncelikle deterjanla 10 dk yıkandı. Daha sonra sırasıyla aseton, alkol ve ultra saf suda 10 dk temizlendikten sonra azot gazı ile kurutulmuştur. Üretim yapılacak çözeltiler 100ml olacak şekilde ultra saf suda hazırlanmıştır. Çözeltilerdeki pH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve NaOH kullanılarak ayarlandı. Elektrolitin ısıtılması manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile gerçekleştirildi. ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmler, bir elektrolite daldırılmış bir cam / ITO elektrot (katot) ve yüksek saflıkta karbon elektrot (anot) içeren düşük maliyetli 2 elektrot sistemi kullanılarak biriktirildi. Üretim tamamlandığında ultrasonik banyoda deiyonize su ile 5 dk durulanmış ve daha sonra Azot gazı kullanılarak kurutulmuştur.

Elektrokimyasal biriktirme yöntemi diğer yöntemlerden daha avantajlı olmasını sağlayan en önemli özelliği büyütülecek filmler içerisindeki elementlerin istenilen miktarlarda olmasının sağlanabilmesidir. Çalışmamızda ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmler üretilmesi amaçlanmıştır. ZnS asidik bir çözeltide biriktirilmiştir. Bu amaçla deiyonize suda çözünmüş çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>), sodyum tiyosülfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) bulunan elektrolitin pH değerini ayarlamak için sülfirik asit eklendi ve pH değeri 3'e düşürüldü. Çözelti içerisinde oluşabilecek reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

Asidik çözeltilerde tiyosülfat iyonunun temel elektrokimyasal reaksiyonları vardır. Yüksek sodyum tiyosülfat konsantrasyonlarında, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>'ün S ve SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>'e orantısız hale getirilmesi işlemi Reaksiyon (4.2) ile elde edilebilir. Yüksek anot pozitif potansiyellerinde en olası anot reaksiyonu, Denklem (4.3)'e göre tiyosülfat iyon oksidasyonunun reaksiyonudur.



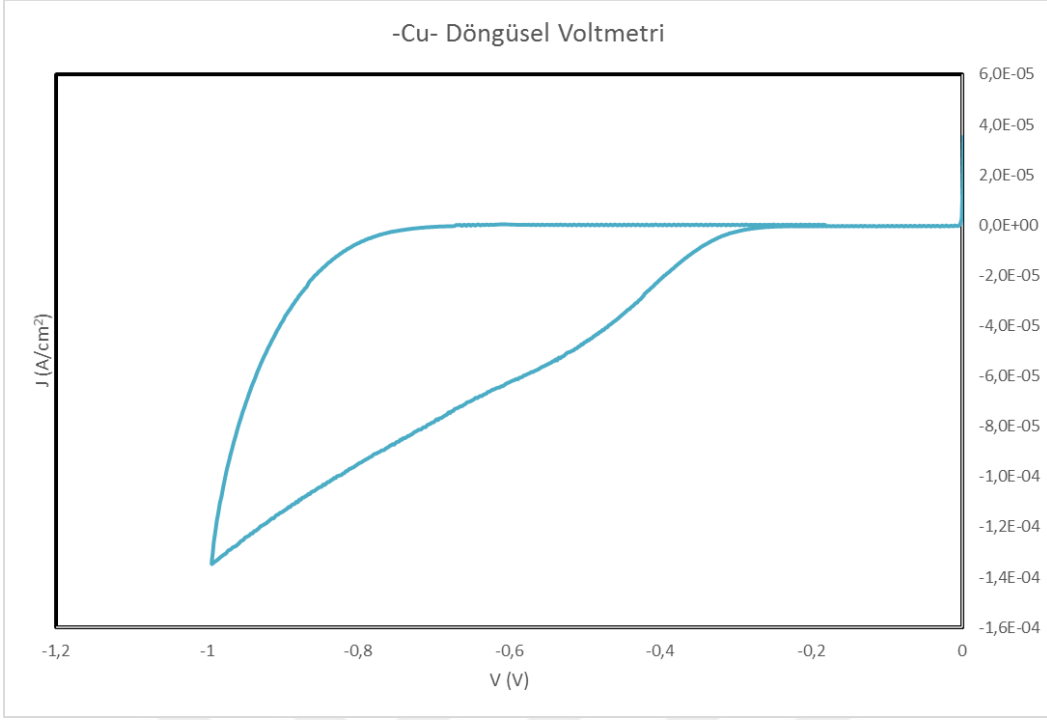
Basit tuz çözeltilerinde çinko iyonları, iki elektron transferi ile indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarında yer alır.



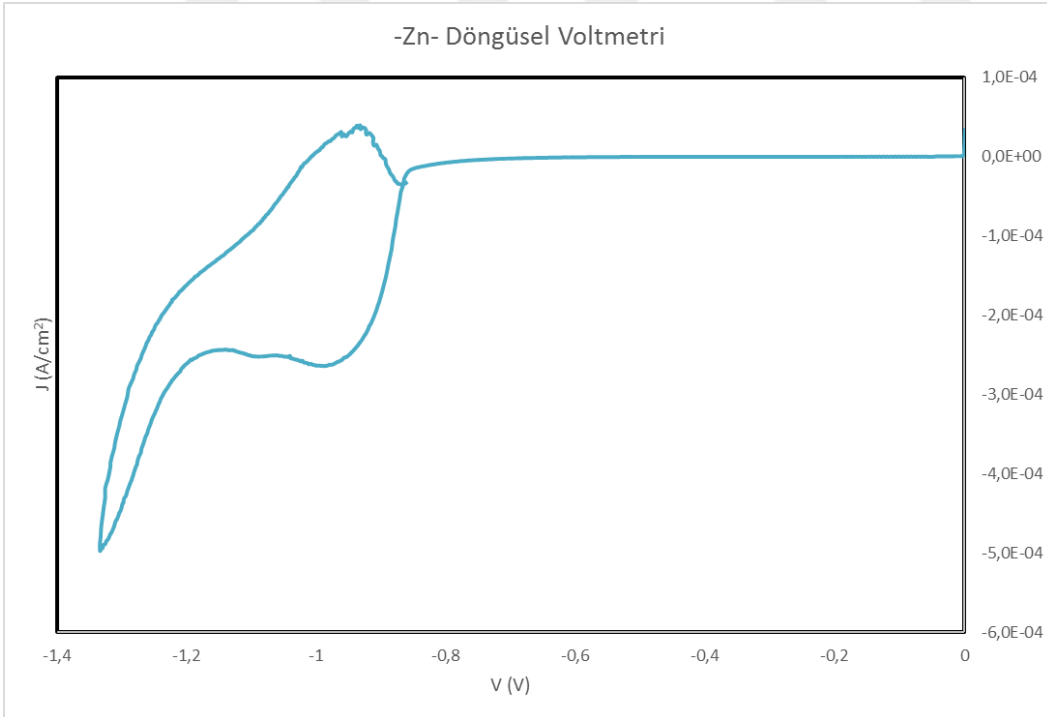
Çinko Sülfür ZnS bileşiği aşağıdaki reaksiyonla oluşur.



Elektrokimyasal biriktirme yönteminde döngüsel voltmetri yarıiletken ince filmlerin üretiminde çok önemlidir. Döngüsel voltmetri ile kaplanmak istenen elementin hangi potansiyel değerlerinde kaplanabileceği hakkında bilgi verir. Bu nedenle tezde kullanılan Cu Zn ve S elementlerinin her biri için kaplanma potansiyelleri belirlenmesi amacıyla döngüsel voltmetrileri alınmıştır (Şekil 4.2,3,4). Ayrıca ZnCl ve Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiklerinin bulunduğu çözeltisinde döngüsel voltmetrisi alınarak (Şekil 4.5) ZnS bileşiği için uygun potansiyeli belirlenmiştir.

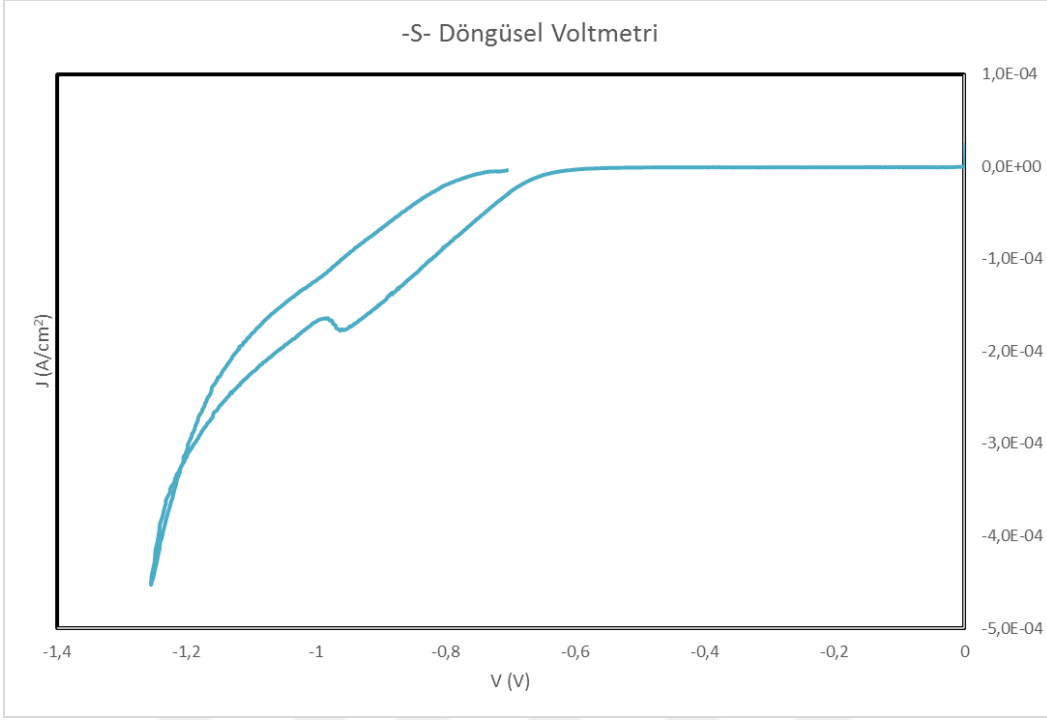


Şekil 4.2. Ph:3 olan 100mL çözeltilde 0,5mM Cu'ın döngüsel voltmetrisi

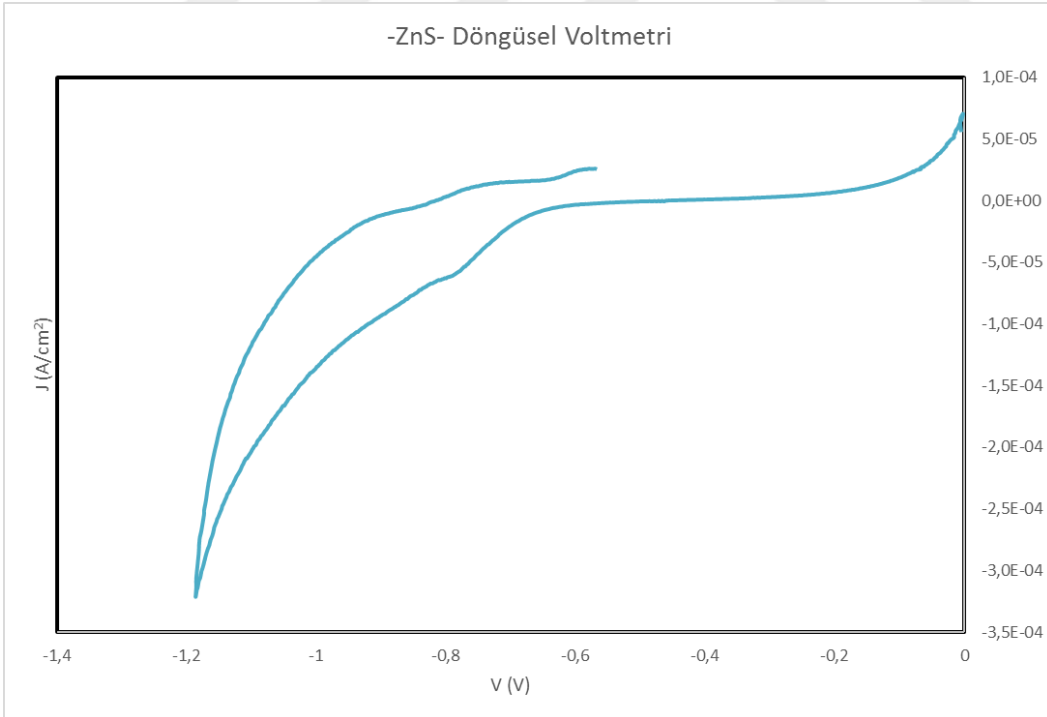


Şekil 4.3. Ph:3 olan 100mL çözeltilde 20mM Zn'nun döngüsel voltmetrisi





Şekil 4.4. Ph:3 olan 100mL çözeltide 10mM S'ün döngüsel voltmetrisi

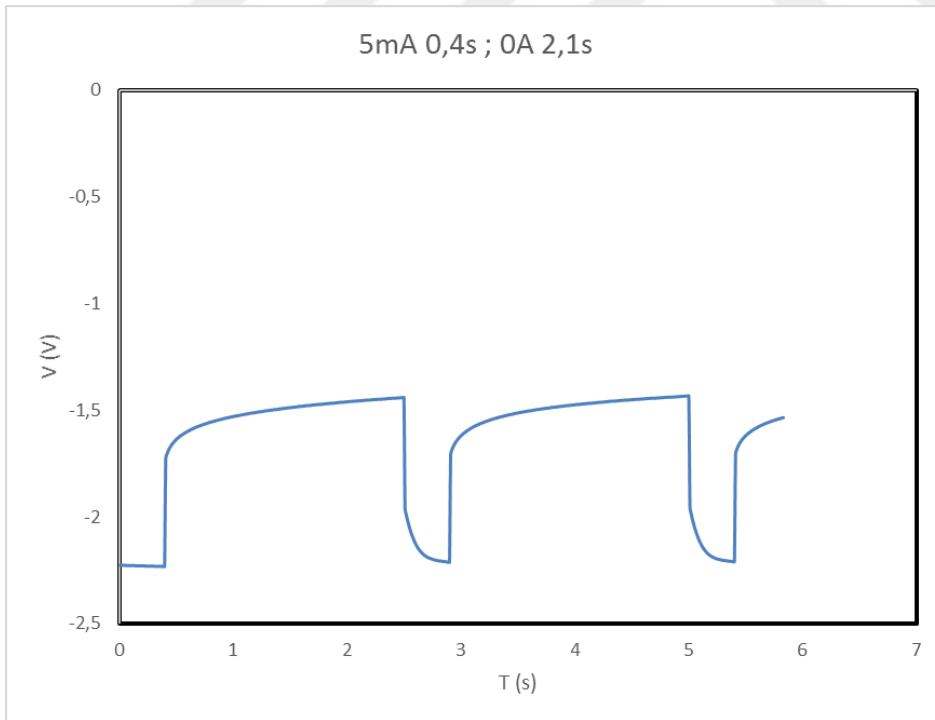


Şekil 4.5. Ph:3 olan 100mL çözeltide 20mM Zn ve 10mM S'ün döngüsel voltmetrisi

Herbir element için alınan döngüsel voltmetri analizi sonucunda Cu'nun düşük potansiyelerde kaplanması ve Zn'nun sülfüre göre daha yüksek potansiyelde kaplanması göz önüne alındığında 100mL ultra saf suda ZnS yarıiletkeni için 20mM ZnCl<sub>2</sub> ve 10mM Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kimyasalları manyetik karıştırıcı ile hazırlanmış ve PH=3'e sülfirik asit kullanılarak ayarlanmıştır. Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmi için CuCl<sub>2</sub> 0,5mM olacak şekilde çözeltiye eklenmiştir.

Geri potansiyel süpürme durumunda, potansiyodinamik eğrinin anodik kısmındaki maksimum ek bir oksidasyon zirvesi göstermekte. Zn(II) iyonlarının konsantrasyonu sodyum tiyosülfatinkini aştığında ortaya çıkar ve elektrot üzerinde sülfür ile reaksiyona girmemiş elementel çinko oksitlenmeye başlar. Tiyosülfat iyonlarının oksidasyonu yüksek pozitif potansiyelerde başlamaktadır.

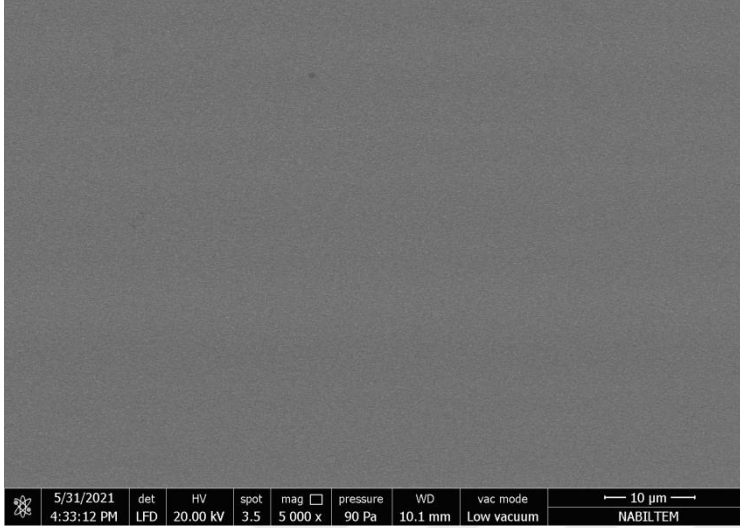
Voltmetri analizine dayanarak, çinko sülfür birikiminin ancak güçlü bir negatif sabit potansiyel muhafaza edilirken uygulanabileceği sonucuna varılmıştır. Bunu önlemek için, Şekilde 4.6'da gösterildiği gibi darbeli akım (5 mA 0,4s ve 0A 2,1s) kullanılarak iki elektrotlu sistemle oda sıcaklığında (30°C)'de büyütme yapılmıştır.



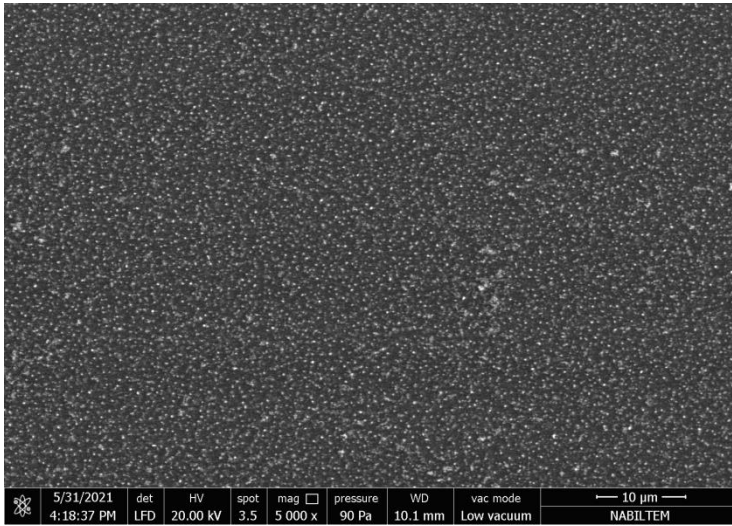
Şekil 4.6. ZnS ve Cu katkılı ZnS'ün üretiminde kullanılan darbeli akım.

## 4.2. Farklı Oranlarda Cu Katkılı ZnS Yarıiletkenlerin Yapısal Özellikleri

Üretilen ince filmlerin morfolojik ve bileşim oranı araştırması, EDAX detektör eklentili ZEISS Evo Lab6 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. XRD deneyleri, CuK $\alpha$  radyasyonlu Rigaku miniFlex difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir.



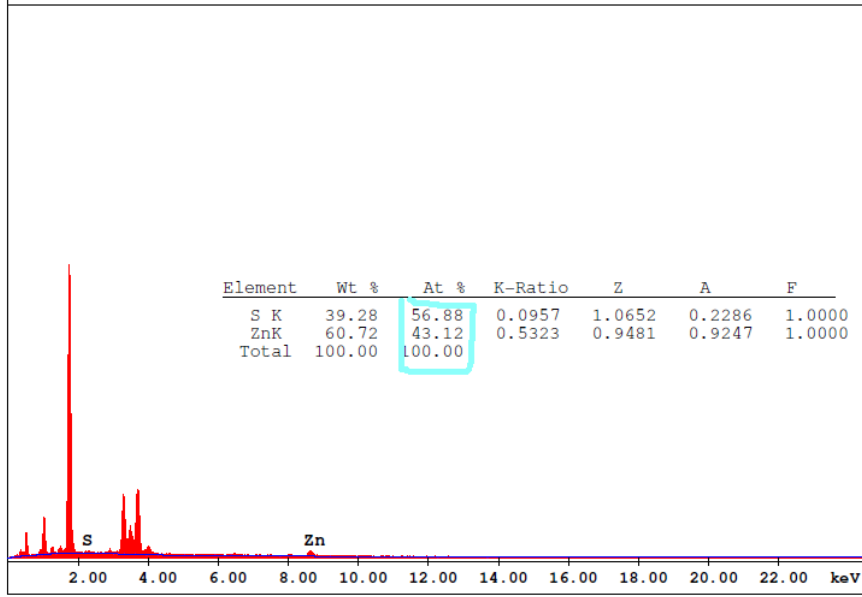
Şekil 4.7. ZnS yarıiletken ince filmin SEM görüntüsü



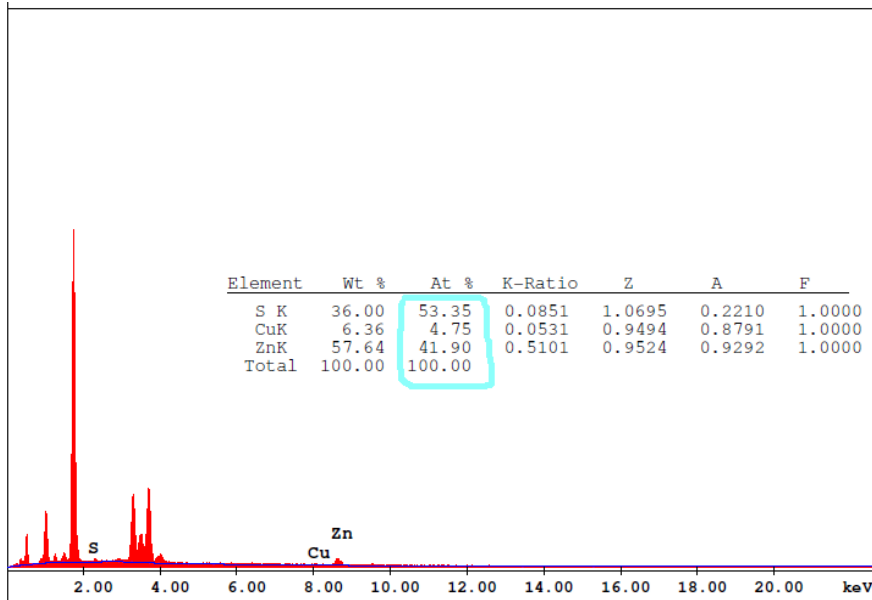
Şekil 4.8. Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmin SEM görüntüsü

Şekil 4.7. ve Şekil 4.8. aynı büyütme ile alınmıştır. Şekillerden ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmlerin yüzey yapıları homojen olarak kaplandığı görülmektedir. Ayrıca Cu katkılamanın yüzeyde tanecik boyutlarının büyüdüğü de görülmektedir.

Üretilen ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmlerinin atomik bileşim oranları, bileşen elementlerin karakteristik emisyon enerjilerine dayanan EDS deneysel yöntemi ile belirlenmiştir. Şekil 4.9 ZnS yarıiletken ince filmin ve Şekil 4.10 Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmin EDX spektrumlarını temsil etmektedir.

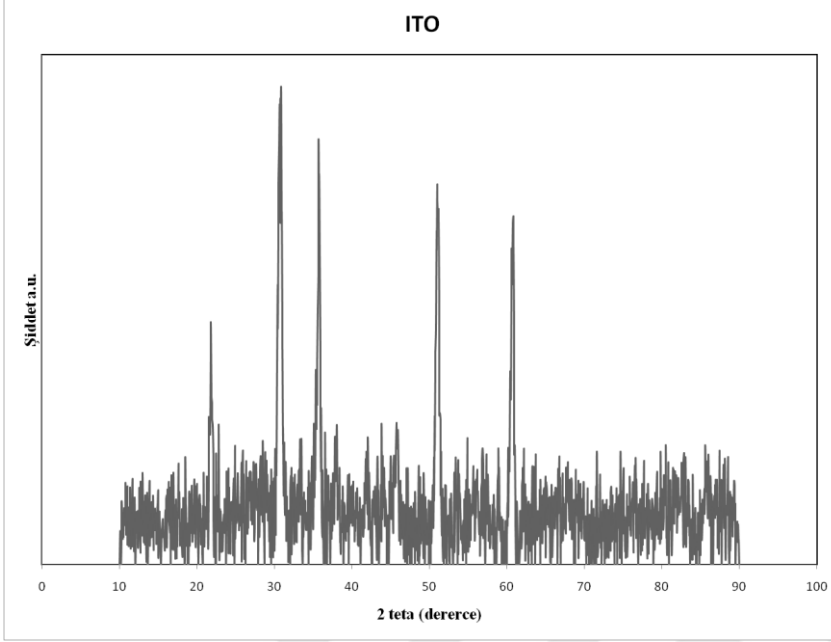


Şekil 4.9. Üretilen ZnS örneğinin EDX grafiği

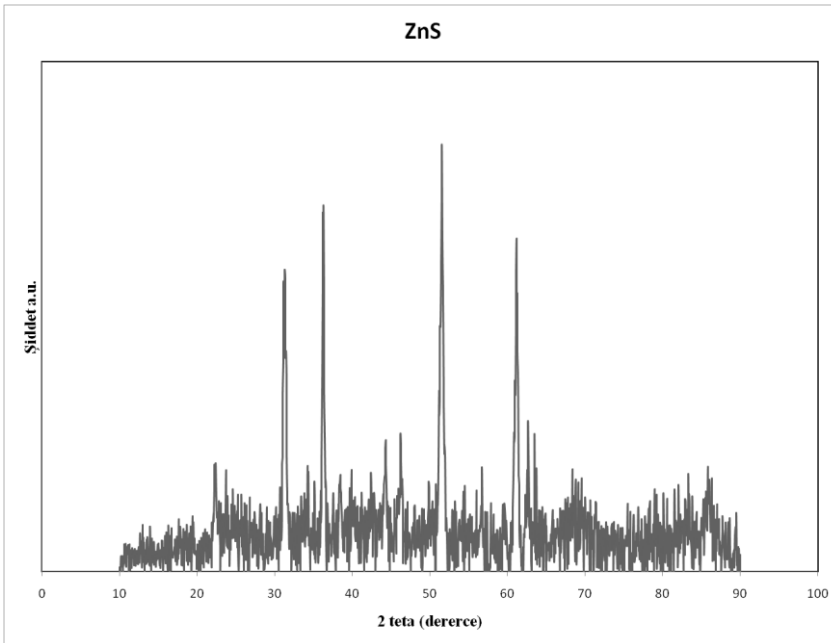


Şekil 4.10. Üretilen Cu katkılı ZnS örneğinin EDX grafiği

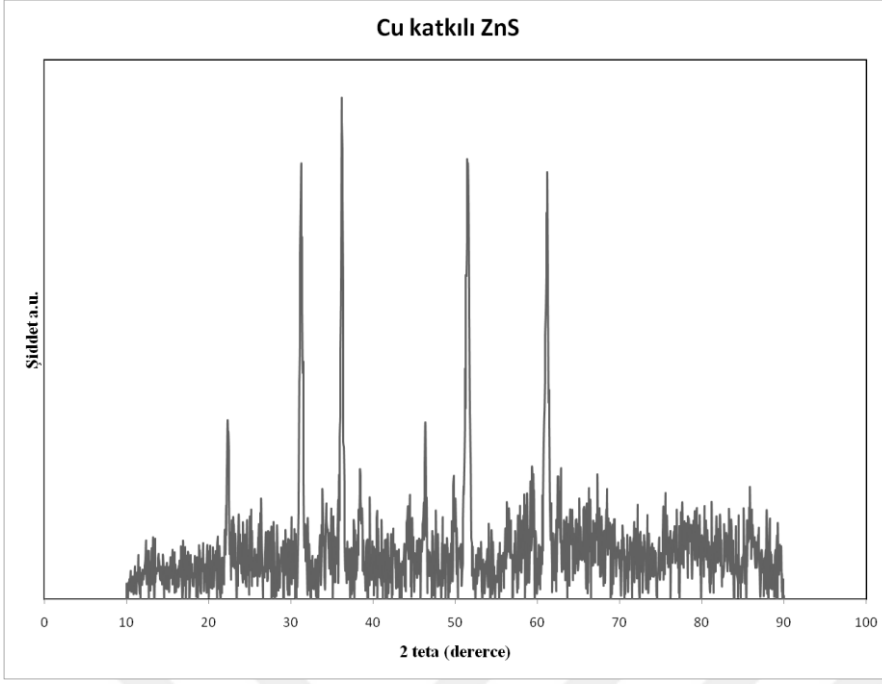
Kullanılan SEM cihazında bulunan yazılımla ile yapılan analizlerden ZnS yarıiletken ince filmde Zn ve S oranlarının 1:1' e yakın çıktığı ve Cu katkılı ZnS yarıiletkeninde Cu oranının %5 olduğu görülmüştür



Şekil 4.11. Alttaş olarak kullanılan ITO'nun XRD grafiği



Şekil 4.12. Üretilen ZnS örneğinin XRD grafiği



Şekil 4.13. Üretilen Cu katkılı ZnS örneğinin XRD grafiği

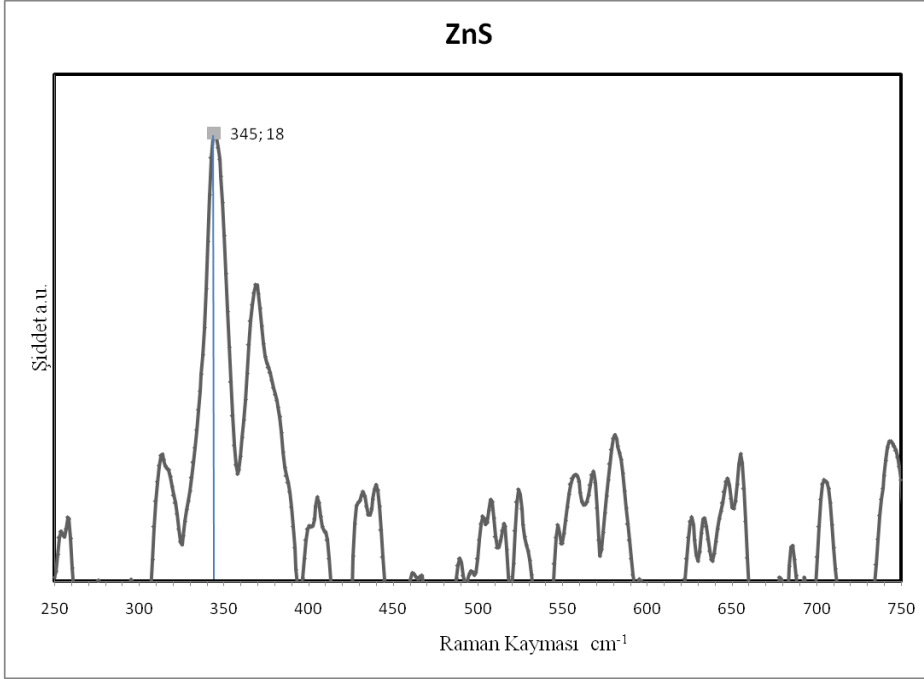
Şekil 4.11 Alttaş olarak kullanılan ITO'nun XRD deseni görülmektedir. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 de sırasıyla ITO üzerine büyütülen ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmlerin XRD desenleri görülmektedir. XRD analizinden ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletkenlerin özel yönelimlere sahip kristal boyutlarının çok küçük olduğu ve bu nedenle amorf yapıda olduğu görülmektedir.

### 4.3. Farklı Oranlarda Cu Katkılı ZnS Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

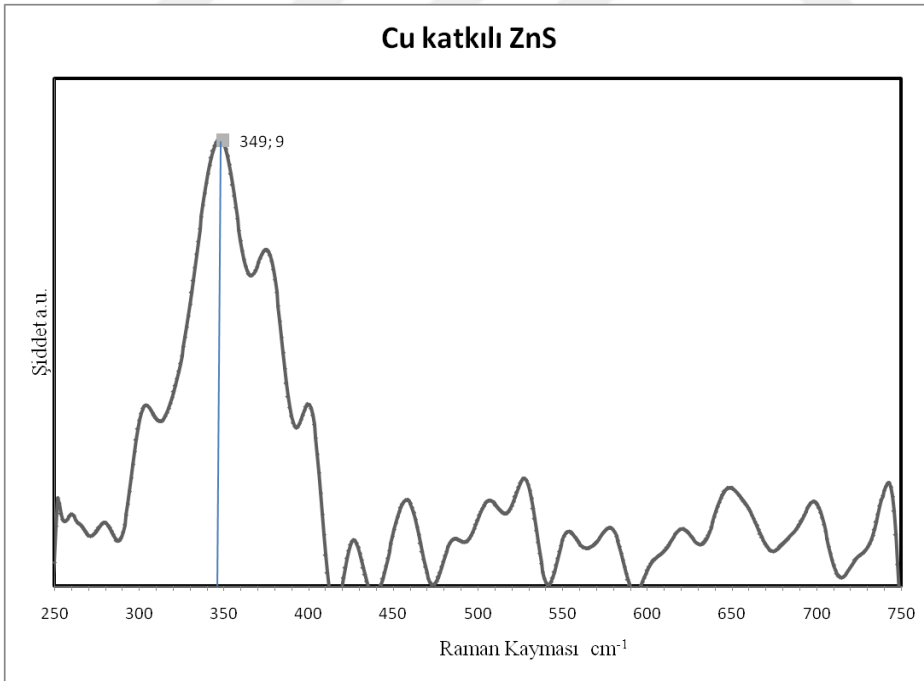
Üretilen ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmlerin optik karakterizasyonu, Raman spektroskopisi ve UV ölçümleri ile gerçekleştirildi. Şekil 4.14'de ZnS ve Şekil 4.15 'de Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmlerin Raman spektrumlarını görülmektedir.

ZnS yarıiletkeni için Gawai ve ark. yapmış olduğu teorik Raman çalışmasında boyuna optik (LO) mod ile ilişkili ve  $347 \text{ cm}^{-1}$  civarında tepe, ilk aşırı tonla ile ilişkili olduğu bildirilmiştir Raman spektrumları dikkate alındığında, ZnS yarıiletkenin de boyuna optik (LO) mod ile ilişkili tepe  $345 \text{ cm}^{-1}$ 'de, Cu katkılı ZnS yarıiletkeninde boyuna optik (LO) mod ile ilişkili tepe  $349 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. LO modunun. Cu katkılı olduğunda Raman spektrumunun biraz daha yüksek frekanslara kaydığı, tepe yoğunluğunun azaldığı ve Raman çizgi genişliğinin arttığı Raman spektrumlarından görülmektedir. Bu davranış literatürde ayrıntılı bir şekilde çalışılmıştır. Araştırmacılar, bu frekans kaymasını ve Raman çizgi genişliği artış davranışını

ikame bozukluğunun artmasına, fonon hapsedme etkisine ve yapısal dalgalanmalara bağlamışlardır(Sahoo & ark., 2009).



Şekil 4.14. Üretilen ZnS örneğinin Raman grafiği

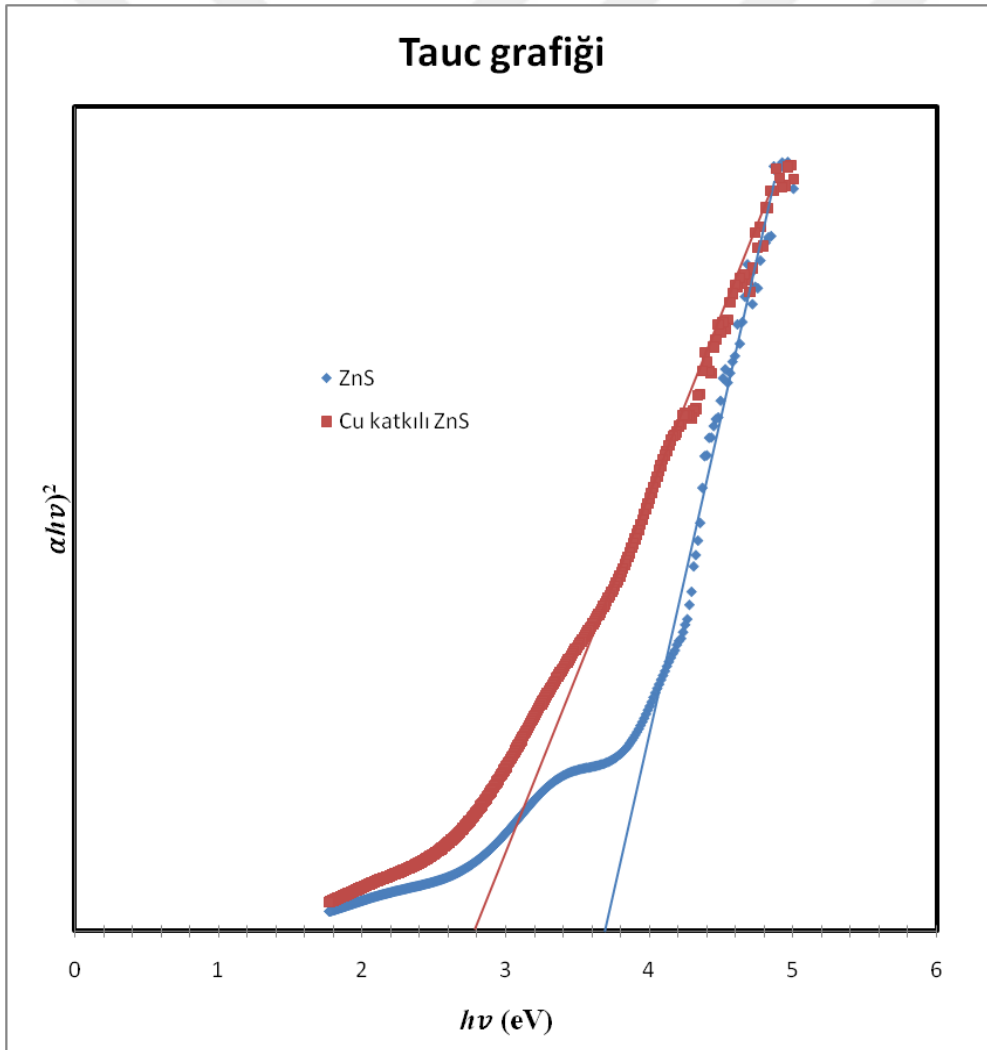


Şekil 4.15. Üretilen Cu katkılı ZnS örneğinin Raman grafiği

Optoelektronik uygulamalarda önemli rol oynayan bileşiklerin bant aralığı enerji özelliklerinin belirlenmesi, ilgili teknolojik alanlar için büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla üretilen ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmlerin bant aralıkları incelendi. Bant aralığı hesapları Touc ifadesi kullanılarak hesaplandı. Tauc ifadesi, bant aralığı enerjisini ( $E_g$ ) absorpsiyon katsayısı ile (Pankove, 1971) ilişkilendirir.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^p \quad (4.7)$$

dolaylı (veya doğrudan) geçiş karakteristikleri için  $p = 2$  (veya  $1/2$ ) olmaktadır. Denklem'e göre,  $(\alpha h\nu)^{1/p}$  nin  $(h\nu)$ 'ye göre grafiği, güçlü absorpsiyon bölgesinde doğrusal bir davranış sergiler ve bu bölgeye uygulanan doğrusal uygun çizgi, bant aralığı enerjisinde enerji eksenini keser.



Şekil 4.16. Üretilen örneklerin Tauc grafikleri



Şekil 4.16’da ZnS ve Cu katkı ZnS yarıiletken ince filmlerin soğurma katsayısına bağlı analizleri yapılmıştır. Çizilen grafiklerden üretilen ZnS ve Cu katkı ZnS yarıiletkenlerin doğrudan geçişli bant aralığına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca doğrusal kısımlardan çizilen doğruların ZnS yarıiletkeni için 3,7eV’ta, Cu katkı ZnS yarıiletkeni için 2,8eV’ta kestiği görülmektedir. ZnS yarıiletkeninin bant aralığının 3.75 eV olduğu düşünüldüğünde üretilen ZnS yarıiletken ince filmin bant aralığının yakın değerde çıktığı ve Cu katkı ZnS yarıiletkeninin bant aralığını değiştirdiği sonuçlardan görülmektedir.



## 5. SONUÇ

ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmler elektrokimyasal yöntem kullanılarak üretildiler. Üretilen ince filmlerin XRD desenlerinden kristal boyutlarının çok küçük olmasından kaynaklı olarak belirgin kristal pikleri görülmedi ve buna bağlı olarak amorf yapıda olduğu düşünülmüştür. EDX analizleri ile elementlerin atomik bileşim oranı belirlendi. EDX sonuçlarından ZnS yarıiletkeninde 1:1'e yakın değerinde Zn ve S elementlerinin elde edildiği ve Cu katkısının %5 oranında olduğu görüldü. SEM görüntülerinden üretilen örneklerin homojen olduğu ve Cu katkısının tanecik boyutunu artırdığı görülmüştür. Raman analizinden, Cu katkısının Raman spektrumlarının daha yüksek frekanslara hafif kaymasına, tepe yoğunluğunun azalmasına ve Raman çizgi genişliğinin artmasına neden olduğu görülmüştür. ZnS ve Cu katkılı ZnS yarıiletken ince filmlerin bant aralıkları hesaplandı ve Cu katkısının bant aralığını değiştirdiği görüldü. ZnS'nin bant aralığı enerjisi doğrusal bağımlılığı kullanılarak 3,7 eV elde edilmiş ve literatürle uygun olduğu görülmüştür. Cu katkısı ile ZnS yarıiletken ince filmin ayarlanabilir doğrudan bant aralığı enerji özelliği, özellikle optoelektronik uygulamalarda bu bileşiklere büyük önem vereceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Ali, Yousaf, Butt, Masab, Sabir, Muhammad, Mumtaz, Ubaidullah, & Salman, Aneel. (2017). Selection of suitable site in Pakistan for wind power plant installation using analytic hierarchy process (AHP). *Journal of Control and Decision by Taylor & Francis*, 5, 1-12. doi: 10.1080/23307706.2017.1346490
- Alvarez-Coronado, E. G., González, L. A., Rendón-Ángeles, J. C., Meléndez-Lira, M. A., & Ramírez-Bon, R. (2018). Study of the structure and optical properties of Cu and Mn in situ doped ZnS films by chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 81, 68-74. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.016>
- Arandhara, Gitashri, Bora, Jyotimoni, & Saikia, P. K. (2020). Effect of pH on the crystallite size, elastic properties and morphology of nanostructured ZnS thin films prepared by chemical bath deposition technique. *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122277. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122277>
- Arbi, N., Ben Assaker, I., Gannouni, M., Kriaa, A., & Chtourou, R. (2015). Experimental investigation of the effect of Zn/S molar ratios on the physical and electrochemical properties of ZnS thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 873-878. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.084>
- Ashokkumar, M., & Muthukumar, S. (2014). Zn<sub>0.91</sub>Cu<sub>0.04</sub>M<sub>0.05</sub>O (M=Ni, Co, Cr) nanocrystals: Structural study and energy gap tailoring. *Materials Letters*, 131, 302-305. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.213>
- Bella, Federico, Gerbaldi, Claudio, Barolo, Claudia, & Grätzel, Michael. (2015). Aqueous dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 44(11), 3431-3473. doi: 10.1039/C4CS00456F
- Bingöl, B. (2019). Elektrobiriktirme yöntemi ile üretilen n-CdTe ve p-CdTe yarıiletkenlerin özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi.
- Chalana, S. R., Jolly Bose, R., Reshmi Krishnan, R., Kavitha, V. S., Sreeja Sreedharan, R., & Mahadevan Pillai, V. P. (2016). Structural phase modification in Cu incorporated nanostructured zinc sulfide thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 95, 24-36. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2016.03.009>

- Chen, Jianhua, Xu, Zhenghe, & Chen, Ye. (2020). Chapter 2 - Electronic properties of sulfide minerals and floatability. In J. Chen, Z. Xu & Y. Chen (Eds.), *Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals* (pp. 13-81): *Elsevier*.
- Cheraghizade, Mohsen, Jamali-Sheini, Farid, & Yousefi, Ramin. (2017). Optical, electrical, and photovoltaic properties of PbS thin films by anionic and cationic dopants. *Applied Physics A*, *123*(6), 390. doi: 10.1007/s00339-017-0932-3
- Datta, Anuja, Panda, Subhendu K., & Chaudhuri, Subhadra. (2008). Phase transformation and optical properties of Cu-doped ZnS nanorods. *Journal of Solid State Chemistry*, *181*(9), 2332-2337. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.05.037>
- Dergacheva, M. B., Urazov, K. A., Khussurova, G. M., & Leontyeva, K. A. (2016). New Method of Pulsed Electrodeposition of Nanostructure of ZnS Films. *Coatings*, *6*(2). doi: 10.3390/coatings6020014
- Dikici, M. (2012). Katihal fiziği. Seçkin Yayıncılık.
- Dimitrova, V., & Tate, J. (2000). Synthesis and characterization of some ZnS-based thin film phosphors for electroluminescent device applications. *Thin Solid Films*, *365*(1), 134-138. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01089-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01089-5)
- Ertürk, E. (2019). Fotovoltaik uygulamalarda kullanılmak üzere elektro-kimyasal biriktirme yöntemi ile üretilen yarıiletken ZnS ince filmlerin karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*. Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi.
- Goktas, A., Aslan, F., & Tumbul, A. (2015). Nanostructured Cu-doped ZnS polycrystalline thin films produced by a wet chemical route: the influences of Cu doping and film thickness on the structural, optical and electrical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *75*(1), 45-53. doi: 10.1007/s10971-015-3674-8
- Haque, Faiazul, Rahman, Kazi Sajedur, Islam, Mohammad Aminul, Yusoff, Yulisa, Khan, Naveed Aziz, Nasser, Ammar Ahmed, & Amin, Nowshad. (2019). Effects of growth temperatures on the structural and optoelectronic properties of sputtered zinc sulfide thin films for solar cell applications. *Optical and Quantum Electronics*, *51*(8), 278. doi: 10.1007/s11082-019-1994-6
- Hernández-Fenollosa, M. A., López, M. C., Donderis, V., González, M., Marí, B., & Ramos-Barrado, J. R. (2008). Role of precursors on morphology and optical properties of ZnS thin

- films prepared by chemical spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 516(7), 1622-1625. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.031>
- Kittel, C. (1996). *Katıhal Fiziğine Giriş*. İstanbul.
- La Porta, F. A., Andrés, J., Li, M. S., Sambrano, J. R., Varela, J. A., & Longo, E. (2014). Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(37), 20127-20137. doi: 10.1039/C4CP02611J
- Lekiket, H., & Aida, M. S. (2013). Chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin films: Influence of pH on the reaction solution. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(6), 1753-1758. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.06.028>
- Macdonald, D. D., & Schmuki, P. (2007). *Encyclopedia of Electrochemistry: Electrochemical Engineering v. 5*. New Jersey: Wiley VCH.
- Murthy, V. S. R. (2003). *Structure and properties of engineering materials*. Tata McGraw-Hill Education.
- Nicolau, Y. F. (1985). Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process. *Applications of Surface Science*, 22-23, 1061-1074. doi: [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(85\)90241-7](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90241-7)
- Ortiz-Ramos, Daniela E, Martínez-Enríquez, Arturo I, & González, Luis A. (2019). CuS films grown by a chemical bath deposition process with amino acids as complexing agents. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 89, 18-25. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.08.016>
- Önal, M. (2020). Güneş pilleri için kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile üretilen ZnO, CdS, PbS ince filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek lisans Tezi*. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi.
- Özek, F. (1998). *Katıhal Elektronik*, 78.
- Pandey, R. K., & ark. (1996). *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Park, Sang, Park, Jeong, Eom, Taewoo, Park, Jeong, Bweupe, Jackson, & Lim, Donggun. (2018). Characterization of ZnS Thin Films Grown Using Chemical Bath Deposition with

- Three Different Complexing Agents. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 18, 6294-6299. doi: 10.1166/jnn.2018.15650
- Perrin, F. (2014). 63rd Edition of the BP Statistical Review of World Energy. BP Statistical review of world energy.
- Poortmans, J. ve Arkhipov, V. (2006). Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications. John Wiley & Sons.
- Premaratne, K., & ark. (2004). Electrodeposition using non-aqueous solutions at 170 °C and characterisation of CdS, CdS<sub>x</sub>Se<sub>(1-x)</sub> and CdSe compounds for use in graded band gap solar cells. *Renewable Energy*, 549.
- Razeghi, M. (2009). Fundamentals of Solid State Engineering. Boston, MA: Springer US.
- Saadon Najm, Isaac, Mahmood Kadhim, Suad, & Abdulkhaleq Alwahib, Ali. (2021). Investigation the CuS thin film prepared by pulsed laser deposition. *Materials Today: Proceedings*, 42, 2609-2615. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.589>
- Seshan, Krishna. (2002). Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications. CRC Press.
- Shamraiz, Umair, Hussain, Raja Azadar, & Badshah, Amin. (2016). Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures. *Journal of Solid State Chemistry*, 238, 25-40. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.046>
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S. (2012). İnce Film Üretim Teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28(5), 389–404.
- Streetman, B. J. (1980). Solid State Electronic Devices. 2nd Edition. New Jersey: Prentice Hall.
- Streetman, B. G. ve Banerjee, S. (1995). Solid state electronic devices. Prentice Hall Englewood Cliffs, NJ.
- Tekin, M. (2019). Güneş hücreleri için elektrobiriktirme yöntemi ile üretilen Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) ince film özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi.
- Yang, Richard D., Tripathy, S., Tay, Francis E. H., Gan, L. M., & Chua, S. J. (2003). Photoluminescence and micro-Raman scattering in Mn-doped ZnS nanocrystalline semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and*

*Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 21(3), 984-988. doi:  
10.1116/1.1568350

Zor, M. (1982). Spray-Pyrolysis ile elde edilen AgInS<sub>2</sub> bileşğinin bazı fiziksel özellikleri.

