

**TERMİYONİK VAKUM ARK YÖNTEMİ İLE NANOYAPILI ÇİNKO SÜLFÜR  
FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
BELİRLENMESİ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Ersin KAYA**

**Eskişehir, 2019**

**TERMİYONİK VAKUM ARK YÖNTEMİ İLE NANOYAPILI ÇİNKO SÜLFÜR  
FİLMLEİN ELDE EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
BELİRLENMESİ**

**Ersin KAYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI  
Danışman: Prof. Dr. Metin KUL**

**Eskişehir  
Eskişehir Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Ağustos, 2019**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ersin Kaya'nın "Termiyonik Vakum Ark Yöntemi ile Nanoyapılı Çinko Sülfür Filmlerin Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı tezi 02/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca İleri Teknolojiler Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

| <u>Jüri Üyeleri</u> | <u>Unvanı Adı Soyadı</u>      | <u>İmza</u> |
|---------------------|-------------------------------|-------------|
| Üye (Tez Danışmanı) | : Prof. Dr. Metin KUL         | .....       |
| Üye                 | : Prof. Dr. Suat PAT          | .....       |
| Üye                 | : Prof. Dr. Ahmet Şenol AYBEK | .....       |

Prof. Dr. Murat TANIŞLI  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### TERMİYONİK VAKUM ARK YÖNTEMİ İLE NANOYAPILI ÇİNKO SÜLFÜR FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ersin KAYA

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Nanoteknoloji Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos, 2019

Danışman: Prof. Dr. Metin KUL

Bu çalışmada, çinko sülfür (ZnS) yarı iletken filmler, termiyonik vakum ark (TVA) yöntemi ile mikroskop ve flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam alttaşlar üzerinde elde edilmiştir. Elde edilen ince filmlerin yapısal, optiksel ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. İki farklı alttaş üzerinde üretilen filmlerin x ışını kırınım desenleri numunelerin altıgen (wurtzite) kristal yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Tanecik boyutu, tercihli yönelim, örgü parametreleri, stres ve gerilme değerleri XRD sonuçlarından belirlenmiştir. ZnS filmlerine ait kırılma indisi ve sönüm katsayısı dalga boyunun fonksiyonu olarak spektroskopik yöntemlerden belirlenmiştir. Mikroskop ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen filmlerin kalınlıkları sırası ile yaklaşık 124 ve 126 nm olarak ölçülmüştür. Mikroskop ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen ZnS filmlerinin direk bant geçişine sahip yasak enerji aralığı değerleri sırası ile 3,44 ve 3,5 eV olarak hesaplanmıştır. ZnS filmlerinin oda sıcaklığı fotoluminesans spektrumları FTO kaplı cam alttaşı için iki pik ve mikroskop cam alttaşı için üç pik göstermiştir. Alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri, ZnS filmlerin kullanılan alttaşlara bağlı olarak küçük kristalciklerden oluşan arka plan üzerinde rastgele dağılmış nanoçubuklardan veya nanotüplerden oluştuğunu ortaya koymuştur. ZnS filmlerinin yüzey topolojisi atomik kuvvet mikroskobu ile incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** FTO, FESEM, X-ışınları, Nanotüp, Nanoçubuk, ZnS

## ABSTRACT

### PRODUCTION OF NANOSTRUCTURED ZINC SULFIDE FILMS BY THE THERMIONIC VACUUM ARC METHOD AND DETERMINATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES

Ersin KAYA

Department of Advanced Technologies

Programme in Nanotechnology

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2019

Supervisor: Prof. Dr. Metin KUL

Zinc sulfide semiconducting films were produced by thermionic vacuum arc method on microscopic and fluorine doped tin oxide coated glass substrates. Structural, optical and morphological properties of the ZnS thin films were investigated. X – ray diffraction patterns of the prepared films on both substrates revealed that the samples had hexagonal wurtzite crystal structure. The crystallite size, texture coefficient, lattice parameters, strain and dislocation density were estimated from XRD results. The refractive index and extinction coefficient as a function of wavelength for the ZnS films were determined from the spectroscopic methods. The thicknesses of the samples were at about 124 and 126 nm for on microscope and FTO coated glass substrates, respectively. The direct band gap values of the samples were calculated to be 3,44 for microscope glass substrate and 3,5 eV for FTO coated glass substrate. The photoluminescence spectra of the films showed two peaks for the sample deposited on FTO substrate and three peaks for microscope glass substrate. Field emission scanning electron microscopy results revealed that the ZnS films are composed of nanorods or nanotubes randomly distributed in a background phase including grains depending on the substrates. The surface topology of ZnS films was studied by atomic force microscopy.

**Keyword:** FTO, FESEM, X – ray diffraction, ,Nanotube, Nanowire, ZnS

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Metin KUL' a en içten teşekkürlerimi sunarım. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Suat PAT'a, sağlamış olduğu tüm imkân, olanaklar ve desteği için teşekkürlerimi sunarım. Spektroskopik elipsometre ölçümlerinde bana yardımcı olan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim üyelerinden sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ'e ve Prof. Dr. Ferhunde ATAY'a, ayrıca FESEM analizlerinin alınması için desteklerini esirgemeyen Eskişehir Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Evren TURAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca Eskişehir Teknik Üniversitesi Fizik Bölümüne bana sunulan tüm imkân ve olanaklardan ötürü teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan, sabır gösteren ve destekleyen değerli arkadaşlarım Sayın Reza MOHAMMADİGHAREHBAGH'a, Sayın Esra ZEYREKOĞLU'na ve BAUM da çalışan tüm mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili annem ve eşime ayrıca varlığıyla güç veren oğluma teşekkür etmek isterim.

Ersin KAYA

Ağustos, 2019

## ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalardan bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Ersin KAYA

## İÇİNDEKİLER

|                                                        | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------------|--------------|
| BAŞLIK SAYFASI .....                                   | ii           |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....                             | iii          |
| ÖZET .....                                             | i            |
| ABSTRACT.....                                          | ii           |
| TEŞEKKÜR .....                                         | iii          |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....       | iv           |
| İÇİNDEKİLER .....                                      | v            |
| TABLolar DİZİNİ .....                                  | vii          |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                   | viii         |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                   | xii          |
| 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....                                  | 1            |
| 2. GENEL BİLGİLER .....                                | 3            |
| 2.1 Yarıiletkenler.....                                | 3            |
| 2.2 II–VI Bileşikler.....                              | 5            |
| 2.3 ZnS Bileşiğinin Özellikleri.....                   | 7            |
| 3. İLGİLİ ÇALIŞMALAR .....                             | 10           |
| 4. MATERYAL VE YÖNTEM .....                            | 16           |
| 4.1 ZnS İnce Filmleri.....                             | 16           |
| 4.2 Termiyonik Vakum Ark Yöntemi .....                 | 16           |
| 4.2.1 Termiyonik vakum ark sistemi.....                | 17           |
| 4.2.2 Termiyonik vakum ark deşarj .....                | 19           |
| 4.3 Çinko Sülfür İnce Filmlerin Üretilmesi .....       | 22           |
| 4.4 İnce Filmlerin Analiz Yöntemleri .....             | 25           |
| 4.4.1 X – Işını kırınımı .....                         | 25           |
| 4.4.2 Optik karakterizasyon.....                       | 29           |
| 4.4.3 Filmetriks ince film analiz cihazı.....          | 37           |
| 4.4.4 Elipsometre .....                                | 39           |
| 4.4.5 Fotoluminesans.....                              | 40           |
| 4.4.6 Atomik kuvvet mikroskobu.....                    | 43           |
| 4.4.7 Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu..... | 47           |
| 5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....                          | 50           |



|                                                                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5.1 Yapısal Özellikler .....</b>                                                                                                   | <b>50</b> |
| <b>5.1.1 X-Işını kırınım ölçümleri.....</b>                                                                                           | <b>50</b> |
| <b>5.2 Optiksel Özellikler.....</b>                                                                                                   | <b>53</b> |
| <b>5.2.1 ZnS filmlerin 400-1000nm dalga boyu aralığında yansıma, kırılma<br/>        indisi ve kalınlıklarının belirlenmesi .....</b> | <b>53</b> |
| <b>5.2.2 ZnS filmlerin 1250 – 1550 nm dalga boyu aralığında kırılma indisi ve<br/>        sönüm katsayısının belirlenmesi .....</b>   | <b>57</b> |
| <b>5.2.3 Yasak enerji aralığının belirlenmesi .....</b>                                                                               | <b>58</b> |
| <b>5.2.4 Fotoluminesans ölçümleri.....</b>                                                                                            | <b>62</b> |
| <b>5.3 Morfolojik Özellikler .....</b>                                                                                                | <b>64</b> |
| <b>5.3.1 Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ölçümleri .....</b>                                                              | <b>64</b> |
| <b>5.3.2 Atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri .....</b>                                                                                 | <b>66</b> |
| <b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>                                                                                                      | <b>71</b> |
| <b>KAYNAKÇA.....</b>                                                                                                                  | <b>75</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                                                 | <b>85</b> |

## TABLÖLAR DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1</b> Katıların değişik parametrelere göre sınıflandırılması .....              | 3  |
| <b>Tablo 2.2</b> Bazı II-VI bileşiklerine ait yasak enerji aralık değerleri (T=300K) ..... | 5  |
| <b>Tablo 4.1</b> TVA kaplama sürecinde uygulanan deney parametreleri .....                 | 24 |
| <b>Tablo 5.1</b> ZnS ince filmlerin AFM sonuçları .....                                    | 69 |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 a) Yüzey-merkezli kübik (fcc) yapı ve b) kübik kristal yapı .....                                           | 6  |
| Şekil 2.2 a) Hegzagonal kristal yapı ve (b) hegzagonal sıkı-paketlenmiş<br>(wurtzite) kristal yapı.....               | 6  |
| Şekil 2.3 Kaya Tuzu (NaCl) yapı.....                                                                                  | 7  |
| Şekil 2.4 ZnS Kristal yapısı a) Kübik yapı b) hegzagonal wurtzite yapı .....                                          | 8  |
| Şekil 4.1 TVA sisteminin şematik gösterimi .....                                                                      | 17 |
| Şekil 4.2 Doğrudan ısıtmalı katodun şematik gösterimi .....                                                           | 18 |
| Şekil 4.3 Elektron tabancası, pota ve kalınlık ölçer cihazı .....                                                     | 18 |
| Şekil 4.4 TVA'nın iki farklı şekildeki elektrotlarının gösterimi.....                                                 | 20 |
| Şekil 4.5 TVA' da gaz haline geçen materyalin elektron bombardımanının<br>devam etmesiyle plazma haline geçmesi ..... | 21 |
| Şekil 4.6 TVA deşarjın elektrotlar arasında uzaydaki potansiyel dağılımın<br>şematik gösterimi.....                   | 22 |
| Şekil 4.7 Kullanılan TVA sistemi .....                                                                                | 23 |
| Şekil 4.8 Deney sırasında oluşan TVA deşarj.....                                                                      | 24 |
| Şekil 4.9 Bir kübik kristalden x – ışını saçılması.....                                                               | 26 |
| Şekil 4.10 Kullanılan XRD cihazının görüntüsü.....                                                                    | 29 |
| Şekil 4.11 b santimetre kalınlığında emici bir maddeden geçen ışın .....                                              | 30 |
| Şekil 4.12 Soğurma işleminin şematik diyagramı.....                                                                   | 31 |
| Şekil 4.13 Işığın farklı ortamlar arasındaki kırılma desenleri.....                                                   | 33 |
| Şekil 4.14 Kırılma indisinin frekansa karşı normal ve normal olmayan<br>dispersiyon bölgeleri.....                    | 33 |
| Şekil 4.15 $(ahv)^{(1/n)}$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi .....                                                        | 35 |
| Şekil 4.16 Direkt bant geçişleri.....                                                                                 | 36 |
| Şekil 4.17 İndirekt bant geçişleri .....                                                                              | 36 |

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.18</b> Filmetrics F20 ince film analiz cihazı.....                                                                      | 38 |
| <b>Şekil 4.19</b> Kullanılan Filmetrics F20 cihazı.....                                                                            | 39 |
| <b>Şekil 4.20</b> Polarizasyonu göstermek için birleştirilmiş ortogonal dalgalar: (a) doğrusal, (b) dairesel ve (c) eliptik .....  | 40 |
| <b>Şekil 4.21</b> Kullanılan spektroskopik elipsometre cihazı .....                                                                | 40 |
| <b>Şekil 4.22</b> Temel hal ve uyarılmış haldeki elektronların alabileceği bazı durumların şematik gösterimi .....                 | 41 |
| <b>Şekil 4.23</b> Kullanılan Fotolüminesans Spektrometre.....                                                                      | 43 |
| <b>Şekil 4.24</b> AFM sisteminin şematik gösterimi .....                                                                           | 44 |
| <b>Şekil 4.25</b> AFM ucunun tipik şekli .....                                                                                     | 44 |
| <b>Şekil 4.26</b> AFM kurulumunun şeması .....                                                                                     | 45 |
| <b>Şekil 4.27</b> Kuvvet eğrisi içindeki farklı rejimler.....                                                                      | 46 |
| <b>Şekil 4.28</b> Kullanılan AFM cihazının fotoğrafı .....                                                                         | 46 |
| <b>Şekil 4.29</b> Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik gösterimi .....                                                          | 48 |
| <b>Şekil 4.30</b> FESEM görüntüleme sırasında elektronlar numunenin yüzeyini bombaladığında üretilen sinyaller.....                | 49 |
| <b>Şekil 4.31</b> Kullanılan alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu .....                                                     | 49 |
| <b>Şekil 5.1</b> Mikroskop cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS ince filmlerin xrd desenleri .....                                    | 51 |
| <b>Şekil 5.2</b> a) FTO kaplı camın XRD deseni b) FTO kaplı cam alttaşı üzerine üretilen ZnS ince filmin XRD deseni .....          | 52 |
| <b>Şekil 5.3</b> FTO kaplı cam alttaşı üzerindeki a) (0 1 8), b) (1 1 2) ve c) (2 0 11) ZnS pikleri .....                          | 52 |
| <b>Şekil 5.4</b> ZnS filmlerin mikroskop cam ve FTO kaplı cam alttaşı üzerine yansıma eğrileri.....                                | 54 |
| <b>Şekil 5.5</b> Mikroskop cam ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen ZnS filmlerin dalga boyuna karşı kırılma indisleri..... | 55 |

|                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 5.6</b> Mikroskop cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS film kalınlığının spektroskopik yansıma yöntemi ile belirlenmesi.....             | 56 |
| <b>Şekil 5.7</b> FTO kaplı cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS film kalınlığının spektroskopik yansıma yöntemi ile belirlenmesi.....             | 56 |
| <b>Şekil 5.8</b> Mikroskop cam ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen ZnS filmlerin dalga boyuna karşı kırılma indislerinin değişimi..... | 57 |
| <b>Şekil 5.9</b> Mikroskop cam ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen ZnS filmlerin dalga boyuna karşı sönüm sabitleri.....               | 58 |
| <b>Şekil 5.10</b> Mikroskop cam alttaşı üzerine kaplanmış ZnS ince filmlerin absorban spektrumu.....                                           | 59 |
| <b>Şekil 5.11</b> FTO kaplı cam alttaşı üzerine kaplanmış ZnS ince filmlerin absorban spektrumu.....                                           | 59 |
| <b>Şekil 5.12</b> Mikroskop ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine kaplanmış ZnS filmlerin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri .....    | 60 |
| <b>Şekil 5.13</b> Mikroskop camı üzerinde üretilen ZnS ince filmin geçirgenlik spektrumu.....                                                  | 61 |
| <b>Şekil 5.14</b> FTO kaplı cam üzerinde üretilen ZnS ince filmin geçirgenlik spektrumu.....                                                   | 62 |
| <b>Şekil 5.15</b> Mikroskop camı üzerine kaplanmış ZnS filmlerin Fotolüminesans şiddetine karşı enerji ve dalga boyu grafiği .....             | 63 |
| <b>Şekil 5.16</b> FTO kaplı cam üzerindeki ZnS filmlerin Fotolüminesans şiddetine karşı enerji ve dalga boyu grafiği .....                     | 63 |
| <b>Şekil 5.17</b> Mikroskop cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS ince filmin a) FESEM görüntüsü, b) nano-telin boyutları .....                    | 65 |
| <b>Şekil 5.18</b> FTO kaplı cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS ince filmin FESEM görüntüsü .....                                                | 66 |
| <b>Şekil 5.19</b> Mikroskop cam alttaşı üzerine üretilen ZnS ince filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüsü .....                      | 67 |

|                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 5.20</b> Mikroskop cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin iki boyutlu AFM görüntüsü ve tanecik boyut analiz grafiği ..... | 67 |
| <b>Şekil 5.21</b> FTO kaplı cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüsü .....                | 68 |
| <b>Şekil 5.22</b> FTO kaplı cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin iki boyutlu AFM görüntüsü ve tanecik boyut analiz grafiği ..... | 69 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|       |                                                          |
|-------|----------------------------------------------------------|
| °C    | : Santigrat derece                                       |
| °K    | : Kelvin                                                 |
| µm    | : Mikrometre                                             |
| A     | : Amper                                                  |
| A     | : Absorbans                                              |
| Å     | : Angstrom                                               |
| AC    | : Alternatif akım                                        |
| AFM   | : Atomik kuvvet mikrokobu                                |
| Ag    | : Gümüş                                                  |
| ALD   | : Atomik tabaka biriktirme                               |
| As    | : Arsenik                                                |
| Au    | : Altın                                                  |
| Ba    | : Baryum                                                 |
| BSE   | : Geri saçılmış elektronlar                              |
| C     | : Karbon                                                 |
| CBD   | : Kimyasal banyo biriktirme                              |
| Cd    | : Kadmiyum                                               |
| CdS   | : Kadmiyum sülfür                                        |
| CdSe  | : Kadmiyum selenyum                                      |
| CdTe  | : Kadmiyum tellür                                        |
| Cl    | : Klor                                                   |
| cm    | : Santimetre                                             |
| Cu    | : Bakır                                                  |
| CuInS | : Bakır indiyum sülfür                                   |
| d     | : Numune ile deşarjın ateşleme noktası arasındaki mesafe |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM)

|       |                                                    |
|-------|----------------------------------------------------|
| D     | : Ortalama tanecik büyüklüğü                       |
| DC    | : Direkt akım                                      |
| EDX   | : Enerji dağılımlı x – ışını                       |
| $E_g$ | : Yasak enerji aralığı                             |
| ESOGU | : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi                 |
| ETD   | : Everhart – Thornley dedektörü                    |
| eV    | : Elektron volt                                    |
| Fcc   | : Yüzey merkezi kübik                              |
| FEG   | : Alan yayıcı tabanca                              |
| FESEM | : Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu      |
| FL    | : Fotolüminesans                                   |
| FTO   | : Flor katkılı kalay oksit                         |
| FWHM  | : Maksimum pik şiddetinin yarısındaki tam genişlik |
| Ga    | : Galiyum                                          |
| GaAs  | : Galyum arsenit                                   |
| GaN   | : Galyum Nitrat                                    |
| GaP   | : Galyum fosfür                                    |
| Ge    | : Germanyum                                        |
| GOF   | : Goodness of fit                                  |
| h     | : Plank sabiti                                     |
| Hg    | : Civa                                             |
| Hz    | : Hertz                                            |
| I     | : Akım                                             |
| I     | : Malzemeden geçen ışık şiddeti                    |
| $I_0$ | : Gelen ışık şiddeti                               |
| In    | : Indiyum                                          |



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM)

|       |                                                   |
|-------|---------------------------------------------------|
| InAs  | : Indiyum arsenit                                 |
| InP   | : Indiyum fosfür                                  |
| InSb  | : Indiyum antimon                                 |
| JCPDS | : Joint committee on powder diffraction standards |
| k     | : Sönüm katsayısı                                 |
| k     | : Scherrer sabiti                                 |
| kW    | : Kilo wat                                        |
| MBE   | : Moleküler ışın epitaksi                         |
| mm    | : milimetre                                       |
| MOCVD | : Metal oksit kimyasal buhar biriktirme           |
| n     | : Taşıyıcı yoğunluğu                              |
| n     | : Kırılma indisi                                  |
| n     | : Kırınım mertebesi                               |
| N     | : Kristalciklerin sayısı                          |
| Na    | : Sodyum                                          |
| NaCl  | : Sodyum klorür (Kaya tuzu)                       |
| Ni    | : Nikel                                           |
| nm    | : Nanometre                                       |
| O     | : Oksijen                                         |
| Pa    | : Paskal                                          |
| Pb    | : Kurşun                                          |
| PMT   | : Fotoçoğaltıcı tüp                               |
| Pt    | : Pilatin                                         |
| R     | : Yansıma                                         |
| RF    | : Radyo frekans                                   |
| RMS   | : Ortalama yüzey pürüzlülüğü                      |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM)

|                  |                                                   |
|------------------|---------------------------------------------------|
| S                | : Sülfür                                          |
| s                | : Saniye                                          |
| Sb               | : Antimon                                         |
| Se               | : Selenyum                                        |
| SE               | : Spektroskopik elipsometre                       |
| SEM              | : Taramalı elektron mikroskobu                    |
| SILAR            | : Ardışık iyonik tabaka absorpsiyon ve reaksiyonu |
| Si               | : Silisyum                                        |
| SiO <sub>2</sub> | : Silisyum dioksit                                |
| STM              | : Taramalı tünelleme mikroskobu                   |
| T                | : Sıcaklık                                        |
| t                | : Film kalınlığı                                  |
| T                | : Geçirgenlik                                     |
| TC               | : Tercihli yönelim katsayısı                      |
| Te               | : Tellür                                          |
| TEM              | : Geçirmeli elektron mikroskobu                   |
| TiO <sub>2</sub> | : Titanyum dioksit                                |
| TVA              | : Termiyonik vakum ark                            |
| UV – vis         | : Morötesi – Görünür                              |
| V                | : Voltaj                                          |
| $\nu$            | : Frekans                                         |
| x                | : Konsantrasyon                                   |
| XRD              | : X – ışını kırınımı                              |
| Y                | : İtriyum                                         |
| ZB               | : Çinko blende                                    |
| Zn               | : Çinko                                           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM)

|               |                                                         |
|---------------|---------------------------------------------------------|
| ZnCdS         | : Çinko kadmiyum sülfür                                 |
| ZnS           | : Çinko sülfür                                          |
| ZnSe          | : Çinko selenyum                                        |
| ZnSSe         | : Çinko sülfür selenyum                                 |
| ZnTe          | : Çinko tellür                                          |
| $\alpha$      | : Absorbsiyon katsayısı                                 |
| $\beta$       | : FWHM’de olan açı değeri                               |
| $\gamma$      | : Dislokasyon yoğunluğu                                 |
| $\Delta$      | : Faz farkı                                             |
| $\varepsilon$ | : Mikrogerilme                                          |
| $\zeta$       | : Stress                                                |
| $\theta$      | : XRD’de gelen ışın ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı |
| $\lambda$     | : Dalga boyu                                            |
| $\sigma$      | : İletkenlik                                            |
| $\Psi$        | : Genlik oranı                                          |
| $\Omega$      | : Ohm                                                   |

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Nanoteknoloji, nano ölçekte malzemelerin temel olarak anlaşılmasını sağlamak için yaklaşık 1–100 nanometre aralığında atomik, moleküler veya makromoleküler seviyelerde araştırma ve teknoloji geliştirmeyi içerir. Nanometre ölçeği, metrenin milyarda biri kadardır. Temel olarak nanoteknoloji, küçük boyutlarından dolayı yeni özelliklere ve fonksiyonlara sahip yapılar, cihazlar ve sistemler oluşturmak için kullanılır. Genel olarak malzemelerin özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Ancak boyut olarak 100 nm'nin altına doğru gidildikçe geleneksel teori ve modeller, ortaya çıkan yeni özellikleri açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Nano malzemeler aynı malzemelerin büyük parçacıkları ile karşılaştırıldığında boyuta bağlı olarak farklı özellikler sergilemektedir [1-3]. Bu farklılığın en önemli iki nedeni bu boyutta meydana gelen kuantum ve yüzey etkileridir. Kuantum etkilerini, açık olarak ortaya çıktığı birkaç nanometre boyutunda üretilen malzeme sınıfının örnekleri nanoteller ve kuantum noktaları olarak gösterilebilir. Nano ölçeğe yaklaştıkça üretilen bu malzemelerin kuantum etkileri nedeni ile kimyasal, mekanik, optik, elektrik ve manyetik özellikleri değişebilmektedir. Nano parçacıkların yüzey etkileri ise atomlarının yüksek yüzey/hacim oranı sebebi ile yüzey üzerinde kusurlara yol açıp malzemenin farklı özelliklerinde değişikliğe neden olmaktadır.

Günümüzde sanayi ve endüstrinin gereksinimleri giderek arttığından, bu alanlar için değişim ve yenilik kavramları vazgeçilmez bir unsurdur. Yeni teknolojik gelişmeler özellikle nanoteknolojiye paralel bir şekilde ilerlemekte ve sanayi, endüstri ve tıp gibi önemli alanlarda yerini almaktadır. Nanoteknoloji sayesinde, daha kaliteli, daha uzun ömürlü, daha ucuz, daha hafif ve daha verimli cihazlar üretilmesi hedeflenmektedir. Bu gelişmeler ışığında yarıiletken nanokristaller, bilim dünyasının odak noktasını oluşturmaktadır. Nanokristaller, nanoboyutta üretilen optik ve elektronik özellikleri olan yarıiletken malzemelerdir. Nanokristallerin boyutları çok küçük olduğundan malzemelerin hacimsel yapılarına kıyasla dikkate değer ve bazı koşulların sağlanmasıyla üstün özellikler göstermektedirler. Örneğin nano yapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmektedir. Benzer şekilde, nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Yine yarıiletken olarak bilinen ve çağımızın en önemli malzemelerinden olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken bir karakter sergilemeye başlamaktadır [2, 4, 5].

Nanokristallerin özelliklerinin bu denli üstün olmasında onların boyutlarının yanı sıra kontrol edilebilen şekillerinin ve morfolojilerinin de etkisi vardır. Kimyasal ajanlar olarak bilinen yüzey aktif maddelerin kullanılmasıyla yüzey ve ara yüzey özellikleri geliştirilebilir. Bu katkı ilaveleri ile parçacıkların yüzeyi şarj edilir ve parçacıklar arasında topaklaşma ve bir araya toplanmaya karşı bir denge sağlanır. Bir nano parçacığın oluşum evresi ve ömrü dikkate alınarak çok karmaşık kompozisyonlar bile kolaylıkla elde edilebilir [2, 6]. Nanotellerin çapları 1–100 nm aralığında değişmekte ve boyları birkaç mikron boyutunda da olabilmektedir. Birçok değişik malzemeden nanotel üretilir. Bunlara örnek olarak metallerde Ni, Pt, Au, yarıiletkenlerde Si, InP, GaN ve yalıtkanlarda SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> verilebilir. Nanoteller elektronikte, opto-elektronikte (ışıkla etkileşen elektronik aletler), nanoelektromekanik cihazlarda, ileri kompozitlerde ilave olarak, nano ölçekli nicelik cihazlarında metalik ara bağlantılar için, alan yayıcılar olarak ve biyo-moleküler nanosensörler için uç olarak oldukça önemli uygulamalarına sahiptir [7-9].

Nanoteknolojinin gelişmesine nano ölçekte ölçme ve inceleme yapabilen mikroskoplar ve bu boyutlarda işlemler yapabilmek için oluşturulan yöntemler önemli etki yapmıştır. Bunlar; Saçılma Yöntemleri, Taramalı Elektron Mikroskobu, Geçirimli Elektron Mikroskobu, Taramalı Sonda Mikroskobu, Taramalı Tünel Mikroskobu, Atomik Kuvvet Mikroskobu, Yakın Alan Taramalı Optik Mikroskop gibi yöntemlerdir [5].

Çinko sülfür (ZnS), yüksek kırılma indisi ve görünür aralıkta yüksek geçirgenliğe sahip direkt bant geçişli bileşik bir yarıiletkenidir. Bu malzeme fotonik araştırmalarında en önemli malzemelerden birisi olarak tanınmaktadır [10, 11]. Son yıllarda, tek boyutlu nano yapıları ZnS'ler nanotel, nanokayış ve nanocomb olarak sentezlenmiştir.

Bu tez kapsamında Termiyonik Vakum Ark (TVA) tekniği ile nanoyapılı ZnS ince filmler mikroskop camı ve flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam üzerinde üretilmiştir. Daha sonra ZnS ince filmlerin yapısal, optiksel ve morfolojik özellikleri sırası ile X – ışını kırınımı (XRD), Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV – vis), Filmetriks, Fotoluminesans, Elipsometre, Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Yarıiletkenler

Maddenin en düzenli hali olan katı materyaller, elektriksel ve optik özellikleri bakımından iletken, yarıiletken ve yalıtkan olarak adlandırılmaktadır. Tablo 2.1' de oda sıcaklığında metal, yarıiletken ve yalıtkan katıların iletkenlik ( $\sigma$ ), yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) ve taşıyıcı yoğunlukları ( $n$ ) verilmektedir [12].

**Tablo 2.1** Katıların değişik parametrelere göre sınıflandırılması[12]

| Katı Tipi   | $\sigma(1/\Omega\text{cm})$ | $E_g$ (eV)    | $n$ (cm)    | Örnek                     |
|-------------|-----------------------------|---------------|-------------|---------------------------|
| Metal       | $10^5-10^{10}$              | -             | $10^{22}$   | Au, Cu, Pb, Ag            |
| Yarıiletken | $10^{-9}-10^2$              | $0 < E_g < 4$ | $< 10^{17}$ | Si, Ge, GaAs, ZnS         |
| Yalıtkan    | $< 10^{-9}$                 | $E_g \geq 4$  | $<< 1$      | Kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) |

Yarıiletkenler, iletkenlikleri metaller ve yalıtkanlar arasında olan, sıcaklığın artması ile iletkenlikleri artan katı maddelerdir. Yarıiletkenlerin diğer bir özelliği ise, katkılama yoluyla iletkenliklerinin artmasıdır. Bu özellikleriyle yarıiletkenler, günümüzde çeşitli elektronik ve opto-elektronik cihazların temel yapıtaşlarını oluşturarak, hareketli yüklerin kaynağını sağlamak için kullanılır ve yüklerin aktığı, denetlendiği ortamı oluşturur. Temel taşıyıcı yarıiletkenlerin oluşturduğu cihazlar arasında transistör, anahtar diyot, fotovoltaiik güneş pili, detektör, silisyum doğrultucular ve termistörler sayılabilir. Bu cihazlar tek başlarına devre elemanı olarak kullanılabileceği gibi entegre devrelerin bir parçası olabilirler [13].

Yarıiletkenler  $T = 0$  K sıcaklığında elektronlarla dolu olan bir valans bandı ile bu banttı yasak enerji aralığı kadar yukarıda, boş olan bir iletkenlik bandına sahiptir. Bu sıcaklıkta bütün elektronlar valans bandında bulunduğı için herhangi bir elektriksel iletim gözlenmez. Sıcaklığın  $T = 0$  K'den itibaren artmasıyla birlikte valans bandında bulunan elektronlar, iletkenlik bandına çıkarlar ve geride holler bırakırlar. Valans bandında oluşan bu holler diğer elektronlar tarafından doldurulur. Dolayısıyla hole ile elektron yer değiştirmiş olur. Böylelikle valans bandında holler, iletim bandında ise elektronlar hareket ederek iletme katkıda bulunurlar. Sıcaklıktaki artışın devamı halinde elektronların ve deliklerin sayısı artar ve bu yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklıkla birlikte

artmasını açıklar [14]. Yarıiletkenlerde iletim elektronları ve holler “serbest yük taşıyıcı” olarak adlandırılır. Birim hacimdeki serbest taşıyıcıların yoğunluğu yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirleyen önemli bir özelliktir [15].

Saf bir yarıiletkende hollerin ve elektronların sayısı birbirine eşittir. Çünkü değerlik bandındaki bir hole sadece bir elektronun iletkenlik bandına çıkmasıyla oluşur. Bununla birlikte çoğu uygulamada tek tür taşıyıcı tipinin iletimde baskın olduğu yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden yarıiletken içerisine uygun yabancı atomlar eklenerek tek tür taşıyıcı tipinin iletimde baskın olduğu yarıiletkenler elde edilmektedir. Saf bir yarıiletkenin içerisine yabancı atomların eklenmesine “katkılama”, eklenen atomlara ise “katkı atomu” ya da “safsızlık atomu” denir. Safsızlık atomları taşıyıcı yoğunluğunu arttırdığından, orantılı olarak malzemenin elektriksel iletkenliğini de artırır [16].

Yarıiletkenler genel olarak üç ana sınıf altında gruplandırılabilir. Bunlardan ilki “doğal yarıiletkenler” olarak adlandırılan, periyodik tablonun IV. grubunda yer alan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementleridir. İkincisi III. ve V. ya da II. ve VI. grup elementlerinin belirli oranlarda birleşmesiyle oluşan bileşik yarıiletkenlerdir. Üçüncüsü ise yarıiletken bir bileşiğe başka element(ler)’in katılmasıyla oluşturulan üçlü veya dörtlü alaşım yarıiletkenlerdir. Bileşik ve alaşım yarıiletkenleri doğada bulmak mümkün değildir bunlar yüksek teknoloji ihtiva eden sistemlerle yapay olarak üretilmektedirler.

IV. grup elementleri genellikle kovalent bağ yapısına sahiptirler. Günümüzde özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan IV. grup yarıiletkenler silisyum (Si) ve germanyum (Ge) materyalleridir. Bir diğer önemli yarıiletkenleri III-V grup ikili alaşımları oluşturur. Bu gruptaki yarıiletken bileşiklere GaAs, GaP, InSb ve InAs gibi örnekler verilebilir. Bu grup bileşikler kübik kristal yapısına sahiptirler ve atomlar arası bağ genellikle kovalent bağdır. Periyodik tabloda IVA grubu elementlerinden III-V ve II-VI grup yarıiletkenlere doğru ilerlediğimizde, iyonik bağ karakteri artar. Artan iyonik bağ karakteri, yasak enerji aralığının artmasına neden olur. Yüksek iyonik bağlanma elektronların pozitif iyon çekirdeklerine daha sıkı bir biçimde bağlanmasına yol açmasından dolayı II-VI bileşikleri, III-V bileşikleri ile karşılaştırıldığında daha geniş yasak enerji aralığına sahiptirler. Alaşım yarıiletkenler ise bileşiğe belirli miktarda farklı bir elementin katılmasıyla oluşturulan üçlü ya da dörtlü yarıiletkenlerdir. Bant yapısı, örgü sabiti gibi fiziksel özellikler kendisini meydana getiren ikili yarıiletkenden farklıdır.

Buna örnek olarak  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  gibi malzemeler verilebilir. Burada indisler alaşıımı meydana getiren element oranlarını gösterir [17].

## 2.2 II–VI Bileşikleri

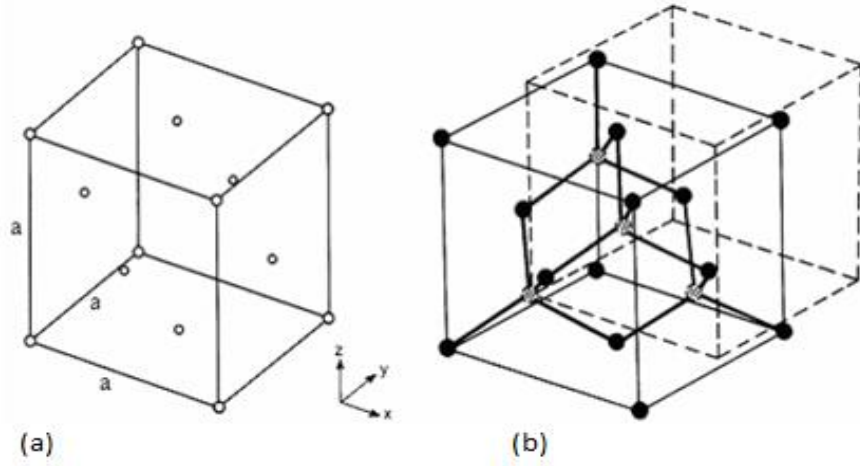
Periyodik tablonun Zn, Cd, Hg gibi II. Grup elementleri ile O, S, Se ve Te gibi VI. grup elementleri bir araya gelerek on iki tane II-VI grup bileşiklerini oluştururlar. Ayrıca bu bileşikler ile üçlü, dörtlü, hatta beşli bileşikler de oluşturulmaktadır. Yasak enerji aralığı değerleri 1,7- 4 eV gibi geniş bir bölgeyi kapsamasından dolayı iki ve altı değerlikli bileşikler teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı II-VI bileşiklerine ait yasak enerji aralıkları Tablo 2.2’de verilmiştir.

**Tablo 2.2** Bazı II-VI bileşiklerine ait yasak enerji aralık değerleri ( $T=300\text{K}$ ) [18]

| Materyal | $E_g$ (eV) |
|----------|------------|
| CdTe     | 1,47       |
| CdSe     | 1,74       |
| ZnTe     | 2,25       |
| CdS      | 2,42       |
| ZnSe     | 2,67       |
| ZnCdS    | 2,80       |
| ZnSSe    | 3,12       |
| ZnS      | 3,66       |

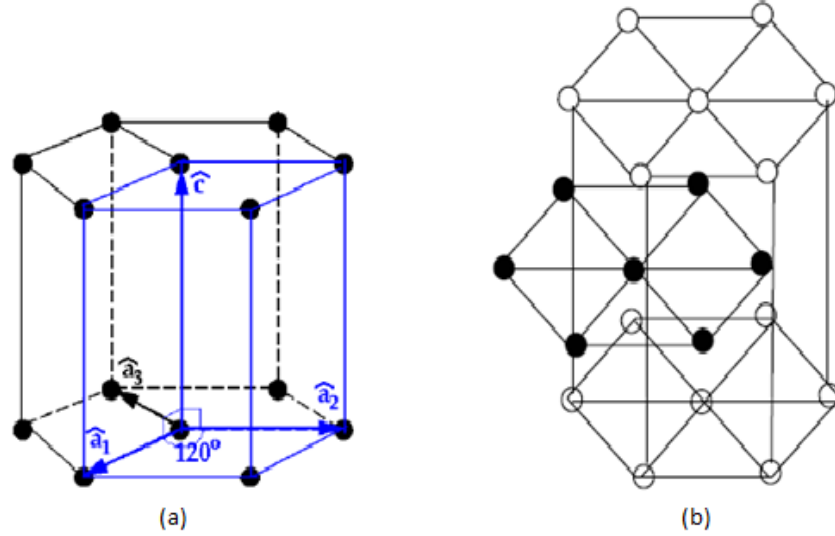
II-VI grup bileşikleri, genellikle kübik, hegzagonal (wurtzite) ya da kaya tuzu (rock salt) yapıda kristallenmektedir. Kübik yapılar, II-VI bileşikli yarıiletkenlerin en genel yapısıdır. Kübik yapıda bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Bu atomların koordinatları (0 0 0) ve (1/4 1/4 1/4)’tür. Her kübik örgü aynı cins atomlar tarafından oluşturulmuştur. Bu yapının birim hücresinde, merkezde bir, köşelerde ise 8 adet 1/8 hacimli atom olmak üzere toplam 2 tane atom vardır. Kübik yapı, iki tane yüzey merkezli kübik (fcc) örgünün iç içe girmiş şekli olarak da düşünülebilir. Şekil 2.1.a’da yüzey merkezli kübik yapı ve Şekil 2.1.b’de ise kübik kristal yapı görülmektedir.





Şekil 2.1 a) Yüzey-merkezli kübik (fcc) yapı ve b) kübik kristal yapı [19]

Tüm II-VI bileşikli yarıiletkenlerin en genel karakteristik özelliği uygun şartlar sağlandığında hegzagonal yapıda kristalleşmek yönünde eğilimli olmalarıdır. Hegzagonal yapıdaki atomların yerleşim düzeni kübik yapıya benzemektedir (Şekil 2.2.a).

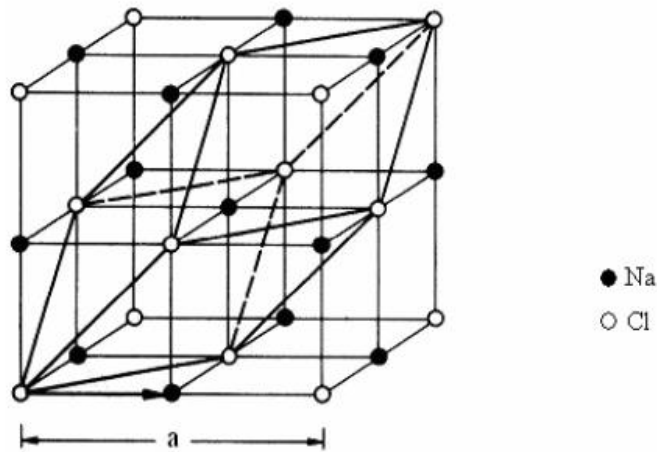


Şekil 2.2 a) Hegzagonal kristal yapı ve (b) hegzagonal sıkı-paketlenmiş (wurtzite) kristal yapı[19]

Hegzagonal yapıda bir atom kendine eşit uzaklıkta tetrahedral köşelerde bulunan dört komşu atoma sahiptir. Fakat tetrahedronlar, Şekil 2.2.b'de gösterildiği gibi öyle yönelmiştir ki atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı-paketlenmiş hegzagonal örgüden oluşmuştur. Kübik ve hegzagonal kristal yapıları birbirine oldukça benzemektedirler. Hem kübik hem de hegzagonal yapıda atomlar, tetrahedral örgü simetrisine göre dizilmişlerdir. Bu iki yapıda da bir atomun en yakın komşusu olarak

diğer cinsten dört tane atom, en yakın ikinci komşu olarak aynı cins atomdan on iki tane vardır. Bu yapıların enerji bant yapıları da benzer özellik göstermesine rağmen piezoelektrik ve pyroelektrik özellikleri bakımından birbirinden farklıdır [19].

Kaya tuzu (NaCl) yapı Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, iki tane iç içe geçmiş paralel yüzey merkezli kübik örgü olarak tanımlanabilir. Bu örgülerden birinin köşesi, bir köşegen uzunluğunun yarısı kadar bir mesafede, diğerinin cisim köşegeni üzerinde yer almıştır. Bu yapıda baz ise, aralarındaki uzaklık kübün cisim köşegeninin yarısı kadar olan iki karşıt yüklü iyonlardan, örneğin NaCl bileşiği için, bir  $\text{Na}^+$  ve bir  $\text{Cl}^-$  iyonundan oluşur. Baz vektörü  $(a/2, a/2, a/2)$ 'dir. Uzay örgüsü yüzey merkezli kübik örgü olup, örgü sabiti  $a$ 'dır. Kübün kenarı ve referans eksenleri, küp yüzeylerine paralel alınır ve bir köşe orijin seçilir. Kaya tuzu yapı için ilkel öteleme vektörleri, ters örgü, bir birim hücredeki atomların sayısı ve terminoloji kübik yapılar ile özdeşdir. Bununla birlikte, iki sistemdeki baz vektörlerinin uzunluklarının farkından dolayı, özelliklerinde bazı önemli farklılıklar vardır. İlk olarak, örgü, iki farklı türün sıklıkla iyonik atomları tarafından şekillense de, kaya tuzu yapısında enverziyon simetrisi vardır. Kübik yapıda inversiyon simetrisi yoktur. İkinci olarak, kaya tuzu yapısında bir atom, altı atom tarafından çevrelenmiştir ve sonraki en yakın komşuları on iki tanedir. Kübik yapılar için bu sayılar dört ve on ikidir [19]. Kaya tuzu yapısına sahip olan önemli bileşik yarıiletkenler kurşunun sülfatları, selenürleri ve tellürleridir.

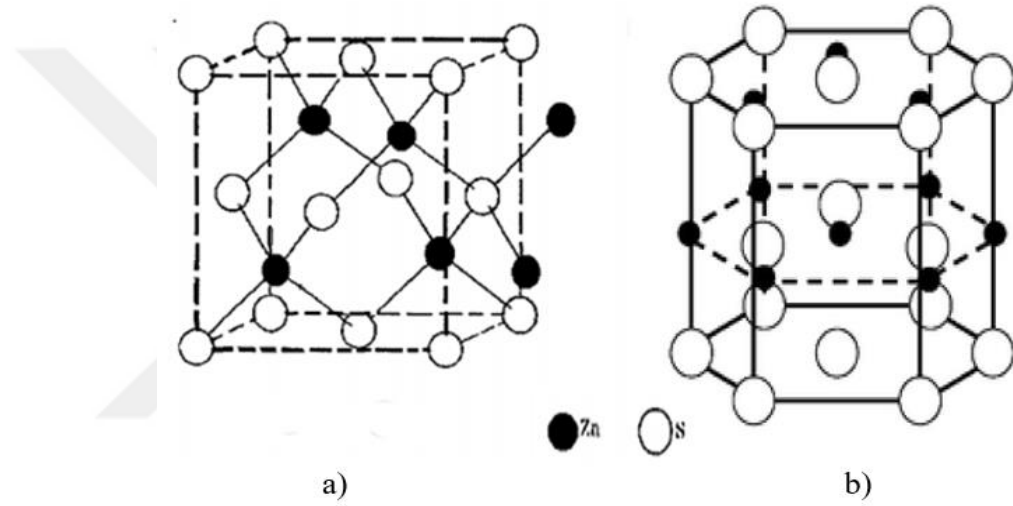


Şekil 2.3 Kaya Tuzu (NaCl) yapı

### 2.3 ZnS Bileşiğinin Özellikleri

II-VI grubu yarıiletken bileşiklerinden olan ZnS, yaklaşık olarak 3,5 - 3,8eV'luk yasak enerji aralığına sahiptir. Geniş yasak enerji aralığına sahip olması bu yarıiletkeni

görünür bölgede şeffaf ve oda sıcaklığında çok iyi lüminesans özelliği gösterir bir materyal haline getirir. ZnS ince filmler fotoiletken özellik gösterirler ve güneş pilleri, ince film transistörleri, dielektrik filtre, reflektör, optoelektronik cihazlar gibi birçok yarıiletken cihazın yapımında kullanılırlar. ZnS yarıiletken ince filmleri üzerindeki çalışmalara olan ilgi son yıllarda artış göstermiştir. Çinko sülfüre bu ilginin sebebi birçok optoelektronik uygulamada büyük potansiyele sahip olan optik ve iletim özellikleridir. ZnS fotonik araştırmalarda en önemli malzemelerden birisi olarak tanınmaktadır [10, 11]. Son yıllarda tek boyutlu nanoyapılı ZnS'ler nanoteller, nanotüpler, kuantum nokta kompozit gibi farklı yapılarda sentezlenmiştir. [20, 21].



**Şekil 2.4** ZnS Kristal yapısı a) Kübik yapı b) hegzagonal wurtzite yapı [13]

ZnS yapısal açıdan yaygın olarak kübik ve hegzagonal olmak üzere iki farklı yapı halinde bulunur [22]. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi Kübik yapıda her yüzün köşelerinde ve merkezlerinde bulunan birim hücre başına dört S anyonu ve karşılıklı köşeleri birleştiren doğru üzerinde bir köşeden itibaren  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  konumunda bulunan dört Zn katyon bulunur. Hegzagonal ZnS'nin kristal yapısı basit bir şekilde, c eksen yönünde sıkı bir şekilde paketlenmiş ve her S ve Zn atomu kedisine eşit uzaklıkta tetrahedral köşelerde bulunan dört komşu atoma sahip olduğu ardışık düzlemlerle ifade edilebilir. Zn atomunun koordinatları  $(0, 0, 0)$ ,  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$  ve S atomunun koordinatları  $(0, 0, \frac{3}{8})$ ,  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8})$  olur. Kübik yapıda bulunan ZnS düşük sıcaklıklarda kararlı fazıdır. Yüksek sıcaklıklarda, ZnS, kübik yapısından hegzagonal yapı olarak bilinen hegzagonal bir kristal yapıya bir faz dönüşümü ile geçebilir [23]. Bu iki yapı birbirlerine çok benzerler. Kübik yapısında örgü parametreleri  $a = b = c = 5,41 \text{ Å}$ ,  $Z = 4$  (uzay grubu  $F4-3m$ ) ve hegzagonal yapıda bu değerler  $a = b = 3,82 \text{ Å}$ ,  $c = 6,26 \text{ Å}$ ,  $Z = 2$  olarak belirlenmiştir (uzay grubu =  $P63mc$ ).

Atomik düzlemelerdeki bu küçük fark, bu malzemelerdeki elektronik ve yasak enerji aralığındaki özelliklerde büyük farklılıklara neden olur [22]. Optiksel özellikleri ise kübik fazı için 3,54 eV ve hegzagonal fazı için 3,91 eV'luk bir yasak enerji aralığına sahiptir [24].



### 3. İLGİLİ ÇALIŞMALAR

2003 yılında Le-Xi Shaoa ve arkadaşları yaklaşık olarak 50 nm nano boyutta tanecikler içeren çinko sülfür (ZnS) ince filmleri, çinko hedef levha ve hidrojen sülfür gaz ortamında RF reaktif püskürtme yöntemi ile cam alttaş üzerine 200 °C taban sıcaklığında biriktirilmiştir. Fotovoltaik cihaz uygulamaları için biriken filmlerin yapısı, bileşimleri, elektrik ve optik özellikleri araştırılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) desenlerine göre, (0001) wurtzite düzlemi veya (111) çinko blende (ZB) düzlemi boyunca tercihli oryantasyonu olan tek kristalin fazı belirlenmiştir. Düzlemlerin aralıkları, kalkopirit CuInS (CIS)'in (112) düzlemi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. UV – vis ölçümlerinden, filmlerin, 350 nm'den büyük dalga boyunda %65'ten fazla geçirgenliğe sahip olduğunu göstermiştir. 3,59 ila 3,72 eV arasında değişen yasak enerji bandı aralığındaki artışa karşılık, filmlerde kükürdün artması ile daha kısa dalga boyuna kaydığı gözlemlenmiştir. ZnS filmlerinin, CIS güneş hücrelerinin tampon tabakası olarak kullanım için uygun olduğu ve fotovoltaik hücre yapısında CdS'nin değiştirilmesi için uygun bir alternatif olduğunu saptanmıştır. Bu araştırmadaki sonuçlara dayanarak, püskürtme konseptine dayanan yüksek dönüşüm verimliliği ile CIGS güneş pilleri için yüksek verim, düşük maliyet ve çevre kirliliği içermeyen tekniklerin geliştirilebileceği beklentisine yol açmıştır [25].

A. Antony ve arkadaşları çinko sülfid ince filmlerini, farklı konakçı (host) çözeltiler kullanarak kimyasal depolama yöntemi ile elde ettiler. Bu filmlerin optik ve elektriksel özellikleri, reaksiyon karışımının pH değeri ile olan değişimine bağlı olarak ayrıntılı olarak incelenmiştir. Filmlerin yüksek geçirgenlik değerine ( $> \% 80$ ) ve 3,93 eV'luk yasak enerji aralığına sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin öz direncinin, reaksiyon karışımının pH'ındaki artışla azaldığı ve pH 10.6 için  $\approx 10^4 \Omega \text{ cm}$  olduğu bulunmuştur. ZnS filmlerinin kırılma indisi, sönüm katsayısı ve dielektrik sabitleri ölçülmüştür. Çinko nitrat çözeltisinden hazırlanan filmlerin çinko klorür çözeltisinden üretilen filmlere kıyasla daha yüksek bir yasak enerji aralığına, daha iyi şeffaflığa ve yüzey morfolojisine sahip olduğu belirtilmiştir. Filmin kırılma indisi, görünür bölgede (400–700 nm aralığında) 2.5 civarındadır. Kaplanan ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı 3,66'dan 3,93 eV'a değişmiştir. Elde edilen filmlerin geniş yasak enerji aralığına sahip olması, güneş pili için pencere tabakası olarak kullanılmasını mümkün kılmıştır [26].

P.K Ghosh ve arkadaşlarına ait çalışmada nanoyapılı ZnS ince filmler, radyo frekansı (RF) magnetron püskürtme tekniği ile taban sıcaklığı 300 °K olan cam ve Si

alttaşlar üzerinde üretilmiştir. X – ışını kırınımı ve seçilmiş alan elektron kırınım analiz cihazları ile hedef malzeme hegzagonal ZnS olmasına rağmen, filmlerde ZnS'nin nanoyapılı kübik fazının oluşumu saptanmıştır. İnce filmlerin XRD desenlerinden hesaplanan tanecik büyüklüğü 2,06–4,86 nm aralığında hesaplanmıştır. İnce filmlerin TEM mikrografları, ZnS nanoparçacıklarının 3,00–5,83 nm aralığında boyutlarına sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. UV – vis – NIR spektrofotometrik ölçümleri, filmlerin absorpsiyon sınırının blue shift ile 400–2600 nm dalga boyunda oldukça şeffaf (% 90) olduğunu göstermiştir. İzinli direkt geçiş için yasak enerji aralığı değerleri hesaplanmış ve 3,89–4,44 eV aralığında değiştiği bulunmuştur. Kuantum confinemet etkisine bağlı olarak yasak enerji aralığı değerinin bulk duruma göre kayma farkından hesaplanan tanecik büyüklükleri, 3,23–5,60 nm aralığında bulunan kuantum tutulma etkisine bağlı olarak TEM sonuçlarını desteklemektedir. Filmlerin oda sıcaklığında alınan fotoluminesans spektrumlarında, yaklaşık 315 ve 450 nm'de iki pik tespit edilmiştir. Yasak enerji geçişlerinden dolayı ilk pik noktası belirlenmiştir, ikincisi ise filmlerdeki kükürt boşluğu ile ilişkilidir. Enerji dağılımlı x – ışını (EDX) kullanılarak yapılan analizde, filmlerde kükürt eksikliği tespit edilmiştir. Dielektrik özelliklerinin analizinden elde edilen sonuçlara göre, materyal daha yüksek frekansta ( $> 5$  kHz) yüksek dielektrik sabiti (85 - 100) göstermiştir [27].

A. Ateş ve arkadaşları tarafında 2007 yılında yapılan çalışmada, çinko sülfür (ZnS) ince filmler, oda sıcaklığında ve ortam basıncında Ardışık İyonik Tabaka Absorpsiyon ve Reaksiyonu (SILAR) tekniği ile cam alttaş üzerinde büyütülmüştür. Filmlerin yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. İnce filmlerin kristal yapısı ve tanecik boyutları, XRD yöntemi ile karakterize edilerek, filmlerin polikristal yapıda olduğu bulunmuştur. Optik absorpsiyon ölçümleri, 10-320 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Absorpsiyon ölçümleri kullanılarak yasak enerji aralıkları 3,83 ve 3,72 eV olarak hesaplanmıştır. Optiksel yasak enerji aralığı, sıcaklığın artması ile 3,83 eV'tan 3,72 eV'a ve artan film kalınlığı ile 3,77 eV'tan 3,61 eV'a azalmıştır. Optik bant aralığı üzerindeki tavlama sıcaklığı etkisi ve ZnS ince filmlerin elektriksel özellikleri üzerine ışığın etkisi araştırılmış ve artan ışık yoğunluğu ile elektriksel özelliklerinin artmış olduğu bulunmuştur. Tavlanmış filmlerin, tavlanmamış filmlerin tavlanmamış filmlere göre daha dirençli olduğu bulunmuştur [28].

V. Kumar ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptığı çalışmada ZnS ince filmleri hazırlamak için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. ZnS filmlerini ultra-temiz cam alttaş

üzerine screen- print metodu ile sinterleme süreci yardımı ile biriktirilmiştir. Sinterleme diğer yöntemlere göre çok basit ve uygulanabilir yöntemdir. Geniş yasak enerji aralığına (3,50 - 3,70 eV) sahip olan ZnS, fotovoltaik cihazlarda ve güneş pillerinde kullanılan ümit vaat eden bir malzemedir. Bu filmlerin optik yasak enerji aralığı, Tauc bağıntısı kullanılarak 325–600 nm dalga boyu aralığında yansıma spektrumlarından hesaplanmıştır. Sinterlenmiş ZnS filmin yasak enerji aralığı 3,50 eV olarak belirlenmiştir. Yasak enerji aralığı, sinterleme sıcaklığı ile fark edilebilir bir değişiklik göstermemektedir. ZnS filmlerin wurtzite yapısı x – ışını kırınımı analizi ile doğrulanmıştır. ZnS'nin elektriksel direnç ve aktivasyon enerjisinin sırasıyla  $0,37 \times 10^5$  ohm.cm ve 0,8 eV olduğu belirlenmiştir. Bu araştırmanın sonuçları, fotovoltaik elektro-optik cihazlardaki uygulamaları için ZnS malzemesinin karakterize edilmesinde faydalı olacağını göstermiştir [29].

J. P Borah ve arkadaşları ZnS nanoyapılı ince filmleri polivinil alkol matrisinde büyütmüş ve kimyasal banyo depolama yöntemi ile cam alttaş üzerine hazırlanmıştır. Optimum büyüme koşullarını tespit etmek için deney parametreleri değiştirilerek filmler elde edilmiştir. Elde edilen nanoyapılı ince film, optik absorbsiyon verilerinden hesaplanan 3,88 eV'luk yasak enerji aralığına sahiptir ve bu değer ZnS'nin bulk değerinden büyüktür. Nanoyapılı ZnS'nin yasak enerji aralığındaki bu kayma blue shift olarak adlandırılır. Kuantum sınırlama etkisine bağlı olarak direkt geçişli yasak enerji aralığının kaymasından hesaplanan tanecik büyüklüğü 5,8 nm dir. ZnS nanoyapılı ince filmlerin doğada ışığa duyarlı olduğu bulunmuştur. Ancak, yaşlanma ve oksijene maruz kalma nedeniyle ışığa duyarlılık azalır. Taramalı electron mikroskobundan elde edilen sonuçlara göre film yüzeyinde nanoparçacık oluşumu görülmüştür Bu sonuçlar, nanoyapılı filmlerin cihaz uygulaması için uygun olduğunu göstermektedir [30].

C.Huang ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada, katkısız ve nikel (Ni) katkılı ZnS ince film foto elektrotları kimyasal banyo çökeltme işlemi kullanılarak hazırlanmıştır. X – ışını kırınım desenlerine bakarak (008) düzlemi boyunca tercihli yönelime sahip olan hegzagonal wurtzite yapısı, katkısız ZnS filmlerinde ortaya çıkmıştır. Başlangıç çözeltisinde nikelin molar oranının artması (008) düzleminin yoğunluğunda azalmaya neden olmuştur. Taramalı elektron mikroskobundan alınan görüntüler, iyon – iyon biriktirme nedeniyle Ni – katkılı ZnS filminin yüzey morfolojisinde büyük değişiklik olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ni – katkılı ZnS ince filmlerin yasak enerji aralıkları 3,34 ila 3,01 eV arasında daha düşük enerji seviyelerine kaymıştır. Ni – katkılı ZnS filmleri,

Ni'in molar oranı, 0,003'ten 0,005'e değiştiğinde, filmlerin iletkenliğinde, n-tipinden p-tipine bir dönüşüm yaşanmıştır. Ni – katkılı ZnS filminin ( $x = 0,003$ ) foto – akım yoğunlukları, Pt elektroduna karşı 1,5 V'luk potansiyelde  $3,74 \text{ mA cm}^{-2}$  'e ulaşmış ve saf ZnS'ye kıyasla  kat artış sergilemiştir.  $X = 0,005$  nikel konsantrasyonu için, -1,5 V'luk potansiyelde  $0,82 \text{ mA cm}^{-2}$  'lik katodik foto akımı elde edilmiştir. Yapısal zellikleri, NiS fazının olmadığını ve hegzagonal wurtzite ZnS faz yoğunluğunun, reaksiyon çözeltisindeki nikelin molar oranındaki artışla beraber azaldığını göstermektedir. Nikel katkı miktarının, filmlerin büyüme mekanizmasını, kristalografik yapıyı, absorbsiyon spektrumlarını ve Ni – katkılı ZnS fotoelektrotunun iletkenlik tipini etkilediği belirlenmiştir [31].

M. R. A. Bhuiyan ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada çinko sülfür ince filmler vakumda termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak cam alttaş üzerinde oluşturulmuştur. Filmlerin kalınlığı, kuvarz kristal kalınlığı ölçer ile ölçülmüştür. XRD desenleri, filmlerin hegzagonal yapıya sahip ve polikristal olduğunu göstermektedir. Soğurma katsayısı, yasak enerji aralığı ve filmlerin kırılma indisini hesaplamak için optik geçirgenlik ve yansıma verileri kullanılmıştır. Filmlerin optik yasak enerji aralığı değerleri, alttaş sıcaklıklarına bağlı olarak, 3,37– 3,46 eV arasında bulunmuştur. Kırılma indisinin, gelen foton enerjisi ile ters orantılı olarak değerıştiği bulunmuştur. Kırılma indisinin dağılımı, tek osilatör modelini izlemiştir. Hazırlanan ZnS ince filmlerin, hetero – eklem güneş pilleri için pencere malzemesi olarak kullanımında optimum özelliklere sahip olduğu görülmüştür [32].

M. Ashrafa ve arkadaşları tarafından ZnS ince filmleri, modifiye edilmiş kapalı alan süblimasyon tekniği ile cam alttaşlar üzerinde biriktirilmiştir. Çeşitli alttaş sıcaklıklarında ( $150 – 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) kaplanan filmlerin optik ve yapısal özelliklerinde olabilecek değerışiklikler araştırılmıştır.  $X – \text{ışını}$  kırınım spektrumları filmlerin sadece (111) düzlemi boyunca yönelmiş ve kübik yapıda polikristal olduklarını göstermiştir. Filmlerin kristalleşmesinde iyileşme alttaş sıcaklığı  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar artmıştır. Bununla birlikte, kristalleşme, alttaş sıcaklığında daha fazla artış ile birlikte azaldığı ve filmlerin  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de amorf hale geldiği gözlenmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu sonuçları, filmlerin alttaş sıcaklığının artmasıyla daha homojen ve yoğun hale geldiğini ortaya çıkarmıştır. Filmlerin optik zellikleri Swanepoel modeli kullanılarak geçirgenlik verisinden belirlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralığı değerleri 3,52'den 3,65 eV'a artış gösterdiği ve kırılma indisinin alttaş



sıcaklığının artmasıyla azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca, artan alttaş sıcaklığı ile elde edilen filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinde dikkate değer blue shift görülmüştür [33].

A. Göktaş ve arkadaşları tarafından farklı kalınlıkta çinko sülfür (ZnS) ince filmleri sol-jel daldırmalı kaplama tekniği ile cam alttaşlar üzerine kaplanmıştır. Filmlerin kalınlığa bağlı yapısal ve optik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. XRD analizi, filmlerin kübik ve hegzagonal fazlarının karışımına sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen filmin baskın fazı kübik fazdır. ZnS ince filmlerin kristalleşmesi, tavlama sıcaklığı ve film kalınlığı ile artmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) film yüzeylerinin pürüzsüz ve çatlak olmadığını göstermiştir. Enerji dağılımlı x – ışını (EDX) ölçümü, ZnS bileşiminde, Zn/S oranının 50,5/49,5 olduğunu göstermiştir. Optik ölçümler, film kalınlığı arttıkça filmlerin optik geçirgenliğinin azaldığını ve ince filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinin 100 nm, 220 nm ve 300 nm kalınlığındaki filmler için yaklaşık 3,61, 3,56 ve 3,39 eV olarak hesaplanmıştır. İnce filmlerin reaktif indisleri ve sönüm katsayıları spektroskopik elipsometre ile ölçülmüştür. Film kalınlığı azaldıkça filmlerin kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) artmıştır. Alttaş sıcaklığı ve film kalınlığı arttıkça filmlerin elektriksel direncinin azaldığı görülmüştür. AFM ile elde edilen sonuçlara göre filmlerin yüzeyleri pürüzsüzdür [34].

K. Bennahia ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan çalışmadan, ZnS ince filmler, cam alttaşlar üzerinde, ZnS'nin milimetrik boyutlardaki kristallerinden termal buharlaşma yöntemi ile üretilmiştir. Filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri x – ışını kırınımı, SEM mikroskopisi ve UV–vis spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, filmlerin boşluk içermediğini ve (111) tercihli yönelimli kübik yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Filmlerin görünür dalga boyundaki kırılma indisi 2,5 ila 1,8 arasında değişmektedir. Optik karakterizasyon, hazırlanan filmlerin görünür aralıkta nispeten yüksek geçirgenliğe ve 3,5 eV'luk eşit optik yasak enerji aralığına sahip olduğunu göstermiştir. İnce tabakalar halinde elde edilen kübik yapılu ZnS filmlerinin CIGS ince film güneş hücrelerindeki zararlı CdS'ün yerine tampon tabaka olarak veya silisyum bazlı güneş hücrelerinde yansıma önleyici kaplama olarak uygulanabileceği sonucuna varılmıştır [35].

Bacha ve arkadaşları tarafından ZnS ince filmler çeşitli alttaşlar üzerine püskürtme tekniği ile 400 °C biriktirilmiştir. Seçilen alttaşların ZnS ince filmin özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için x – ışını kırınımı, atomik kuvvet mikroskobu ve optik geçirgenlik spektroskopisi kullanılmıştır. Cam, pyreks, kuartz ve silisyum alttaşlar üzerine biriktirilen

ZnS ince filmler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Sunulan sonuçlar, ince film üretim koşullarının ZnS ince filmlerinin absorpsiyonu üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Silisyum üzerinde biriktirilen filmlerin (yaklaşık 1  $\mu\text{m}$  kalınlığında) alttaşa iyi yapıştığını, (103) yönünde tercihli yönelimli, hegzagonal ve kübik fazların karışımını sergilediği bulunmuştur. UV-vis optik ölçüm analizi sonucu, kuartz üzerinde biriken ZnS filmlerinin görülebilir dalga boyu aralığında nispeten yüksek soğurma katsayısına ( $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) sahip olduğunu göstermiştir. Kaplanmış olan ince filmlerin absorpsiyon spektrum analizi sonuçlarına göre, alttaş türü değiştikçe ZnS filmlerin yasak enerji değerlerinin 3,47–3,70 eV aralığında değiştiği belirlenmiştir. Bu nedenle, kusurların azaltılması optik yasak enerji aralığındaki genişlemesine yol açar. AFM verileri filmlerin homojen olduğunu göstermiştir. Ayrıca kırılma indisi ve optiksel yasak enerji aralığı gibi ZnS filmlerinin diğer yapısal ve optik parametreleri değerlendirilmiştir. Üretilen ince filmin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin kaplama sıcaklığına çok duyarlı olduğunu belirlenmiştir. Püskürtme tekniği ile hazırlanan ZnS filmlerin optik uygulamalar için umut vaat eden bir materyal olduğunu gösterilmiş ve büyük kırılma indisine (2,55-2,71) sahip olması sebebi ile fotovoltaik cihazlarda reflektör olarak kullanımına uygunluğu ifade edilmiştir [36].

Pathak ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada çinko sülfür ince filmler 373 K sıcaklıkta radyo frekans magnetron püskürtme tekniği yardımı ile cam, indiyum kalay oksit (ITO) ve corning cam alttaşlar üzerinde büyütülmüş ve yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. XRD desenleri, üretilen ince filmlerin, kübik yapının tercihli yönelimini belirten,  $2\theta = 28,3^\circ$  civarında (111) kırınım piki ile kristalleşmenin iyi olduğunu göstermiştir. Corning cam alttaşlar için maksimum gerilme ve sıkı paketlenmiş taneler elde edildiği açıklanmıştır. Filmlerin 200 – 800 nm dalga boyu aralığında geçirgenlikleri yaklaşık % 77 olarak belirlenmiştir. Farklı alttaşlar üzerinde biriktirilen filmlerin yasak enerji aralığı 3,50 eV – 3,54 eV arasında değişiklik göstermiştir. Corning cam alttaş üzerine büyütülen ZnS ince filmleri, cam ve ITO alttaşları üzerinde birikenlerden daha iyi kristalleşme, morfoloji ve Akım-Voltaj (I–V) özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ZnS ince filmleri, CIGS güneş hücrelerinde tampon tabaka olarak kullanılabilmesini ispat etmektedir [37].

## **4. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **4.1 ZnS İnce Filmleri**

Son yıllarda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları arasında büyük bir ivme kazanan ince filmler, elektronik aygıt teknolojisinin temelini oluşturmaktadır. Çok geniş bir yelpazede kullanım alanına sahip olan ince filmlerden elde edilen performans oldukça önemli bir parametredir. Üretim teknikleri ve üretim koşullarındaki farklılıklar ince filmlerde hacimli malzemelerde bulunmayan pek çok özelliği ortaya çıkarmaktadır. Bu özellikler, ince film malzemelere hacimli malzemelere göre üstün özellikler kazandırmakta ve yeni çalışmaların önünü açmaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte ince filmlerin üretilmesinde birbirine alternatif olabilecek yeni üretim teknolojileri ortaya çıkmış ve geliştirilmiştir [38].

ZnS ince filmler, metal oksit kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), moleküler ışın epitaksi (MBE), kimyasal banyo biriktirme (CBD), atomik tabaka biriktirme (ALD), spray pyroliz, Sol – jel, darbeli lazer biriktirme, elektro – biriktirme, termal buharlaştırma, radyo frekans (RF) reaktif püskürtme, hidrotermal metodu, solvo termal, darbeli elektrokimyasal biriktirme, termiyonik vakum ark (TVA), daldırılmalı kaplama, elektron ışın buharlaştırması, rezistif ısıtma, ardışık iyonik katman biriktirme ve reaksiyonu (SILAR), ve ultrasonik yardımcı SILAR teknikleri ile üretilmektedir.

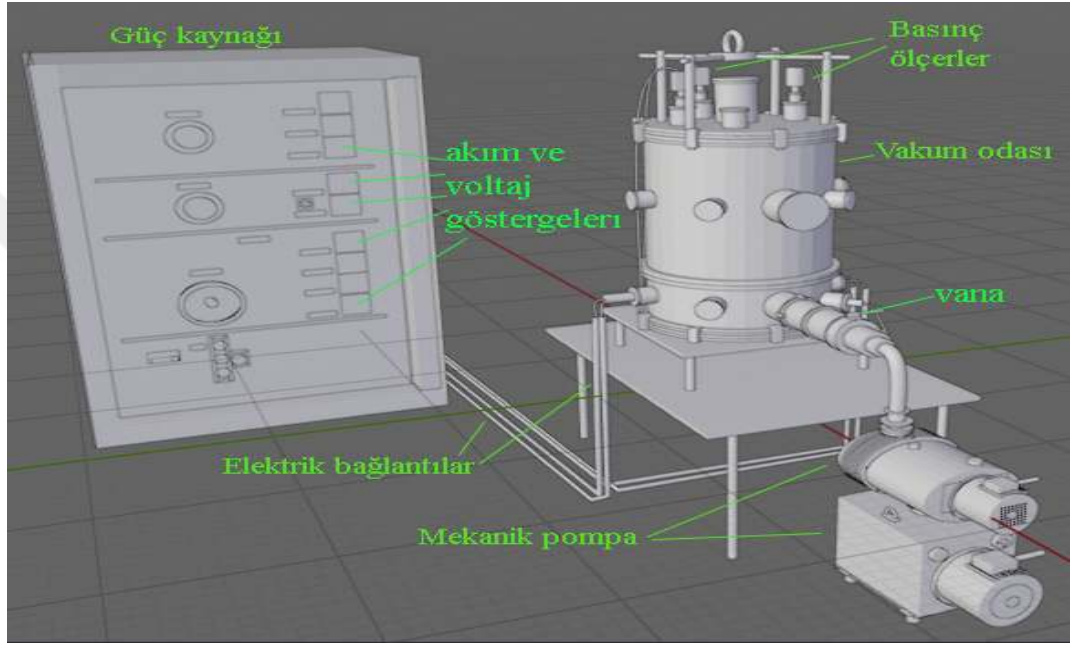
### **4.2 Termiyonik Vakum Ark Yöntemi**

Termiyonik vakum ark (TVA) yöntemi, metal ya da metal olmayan malzemelerin vakum ortamında ince film olarak üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ilk olarak 1983 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Temel olarak, ince filmi oluşturulmak istenen malzemenin plazmasının üretilmesi ve üretilen bu plazmanın istenilen bir alttaş üzerine kaplanması prensibine göre çalışır. Bu sistem sayesinde birçok tür ince film üretilmektedir. Üretilen filmler metal, seramik, metal oksit, yarıiletken, süperiletken ve cam üzerine yapılabildiği gibi çeşitli kristal yapılar, esnek yapılar ve kumaş gibi malzemeler kolaylıkla kaplanabilmektedir [39].

TVA yöntemi ile elde edilen kaplamalar, son derece düz, pürüzlülüğü düşük, yoğun ve yüksek tutunmalı kaplamalardır. TVA ile yapılan karbon ve bor kaplamalarda, yapıların nano boyutta olduğu görülmüş ve bu TVA tekniğinin nano teknoloji uygulamalarında da kullanımına sebep olmuştur [39-45].

#### 4.2.1 Termiyonik vakum ark sistemi

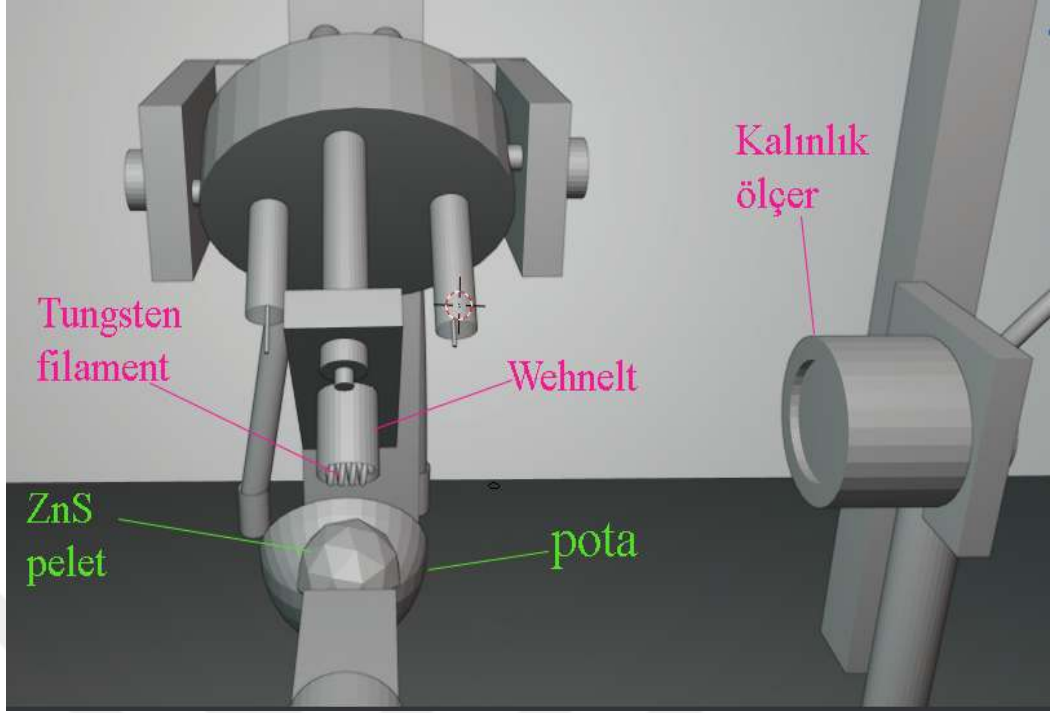
TVA sistemi 8 farklı, vakum odası, alternatif akım ile ısıtılmalı katot (elektron tabancası), direkt yüksek voltaj ile ısıtılmalı anot malzemesi (pota), güç kaynağı ve bağlantıları, mekanik ve turbo moleküler düzeneğinden oluşan pompalama sistemi ve bağlantıları, basınçölçer sistemi, ampermetre ve voltmetre sistemleri, yerinde kalınlık ölçer cihazı bileşenlerinden oluşur. Kullanılan TVA sisteminin şematik olarak gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



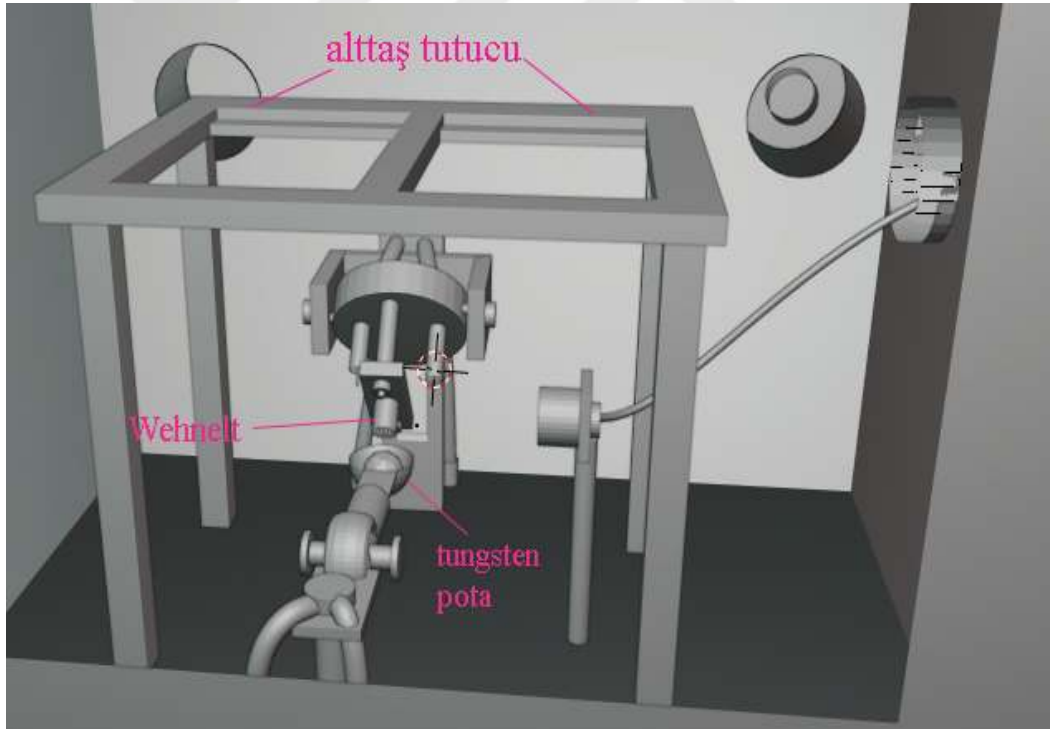
Şekil 4.1 TVA sisteminin şematik gösterimi

TVA sisteminin vakum odası, yüksekliği 60 cm, çapı 60 cm boyutlarında kaplama sistemi 560 mm uzunluğunda ve 380 mm çapında  $10^{-9}$  torr basınca dayanıklı silindirik paslanmaz çelikten oluşmaktadır.

Doğrudan Isıtılmalı Katot, üzerinden akım geçirilerek elektron emisyonu sağlayan bir elektron tabancasıdır. Tungsten telden özel olarak imal edilmiştir ve üzerinden akım geçirilerek elektron yayını oluşturulur. Oluşturulan elektron emisyonu Wehnelt silindiri içerisinden geçirilerek plazması oluşturulacak malzemeye odaklandırılır. Odaklama işlemi yapılabilmesi için Wehnelt silindiri negatif potansiyelle beslenir. Filamentin iki bacağı seramik malzemeler ile yalıtılır ve böylelikle burada oluşabilecek istenmeyen arklar önlenmiş olur. Şekil 4.2’de doğrudan ısıtılmalı katodun şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.2 Doğrudan ısıtmalı katodun şematik gösterimi



Şekil 4.3 Elektron tabancası, pota ve kalınlık ölçer cihazı

Anot Materyali Tutucusu, yüksek erime sıcaklığına sahip malzemelerden yapılmış bir potadır. Kaplanmak istenilen malzeme bu potanın içine yerleştirilir. Çalışma esnasında alaşım yapma olasılığını önlemek üzere farklı elementler için farklı potalar kullanılır. Şekil 4.3'te elektron tabancası ve pota şematik olarak verilmiştir.

Güç Kaynakları sistemi, sırasıyla DC ve AC güç kaynaklarından oluşur. AC güç kaynağı özellikleri 12 V-200 A ayarlanabilir çıkış voltajlı düşük voltajlı ve DC güç kaynağı olarak 0–5 kV ve 10 kW kapasiteli ayarlanabilir çıkış voltajlı yüksek voltaj kullanılır. AC güç kaynağı katotta bağlanırken DC güç kaynağı da anotta yani kaplamak istenilen malzemeye bağlanır. Katot ve anot akımı güç kaynakları potansiyeli TVA sisteminde aynı pano üzerine yerleştirilir.

Pompa sistemleri, Edwards EZM40EH250 marka bir adet mekanik pompa ve Edwards Diffstack M100 marka bir adet difüzyon pompasından oluşmaktadır. Bu iki pompanın çalışması sonucunda vakum odasının basıncı  $10^{-6}$  torr'a düşer. Mekanik pompa ile vakum odasının basıncı  $10^{-2}$  torr'a kadar düşürülür ve daha sonra difüzyon pompasının devreye girmesiyle de vakum odasının basıncı  $10^{-6}$  torr'a ulaşır.

Vakum ölçüm sistemleri, Edwards marka  $10^{-3}$  torr'a kadar hassas olarak ölçebilen düşük basınçölçer cihazı ve  $10^{-6}$  torr'a kadar hassas olarak ölçen daha düşük basınçölçer cihazı olmak üzere iki çeşittir.

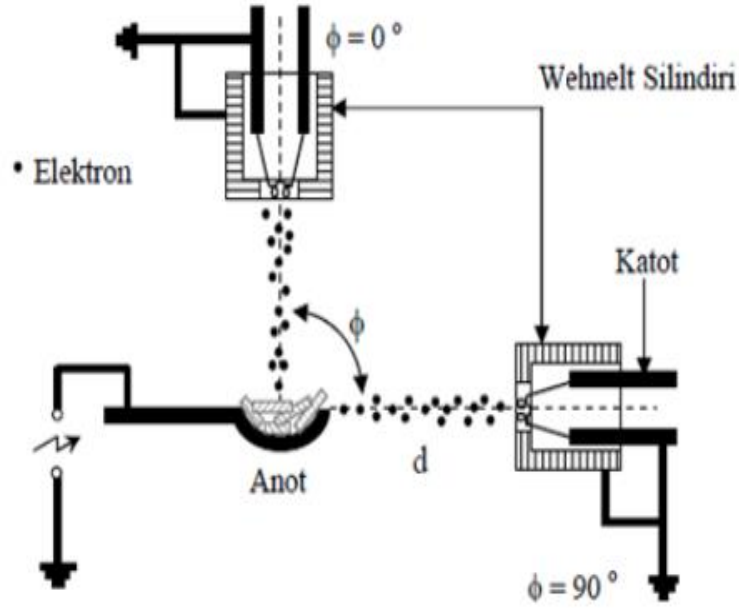
Ampermetre ve voltmetre sistemleri, ampermetre ve voltmetreler ile kaplanacak malzemelerin termiyonik vakum arklarının oluşturduğu anot ve katot arasındaki iyon akımı ve ateşleme potansiyelleri ölçer.

İnce film kalınlık ölçer sistemi, istenilen ince filmin kalınlığını ölçmek için kuartz kristalli Cressington MTM 10 cihazı kullanılır. Bu cihaz yardımıyla hem kaplanan malzemenin kalınlığı ve hem depolama hızını takip etmek mümkündür. Bu cihazın hassasiyeti 0,1 nm'dir.

Soğutma sistemleri, difüzyon pompasının üzerinde bulunan su soğutma ünitesi ve vakum odasının dış yüzeyinde bulunan su soğutma ünitesi, sistemlerinden oluşmaktadır.

#### **4.2.2 Termiyonik vakum ark deşarj**

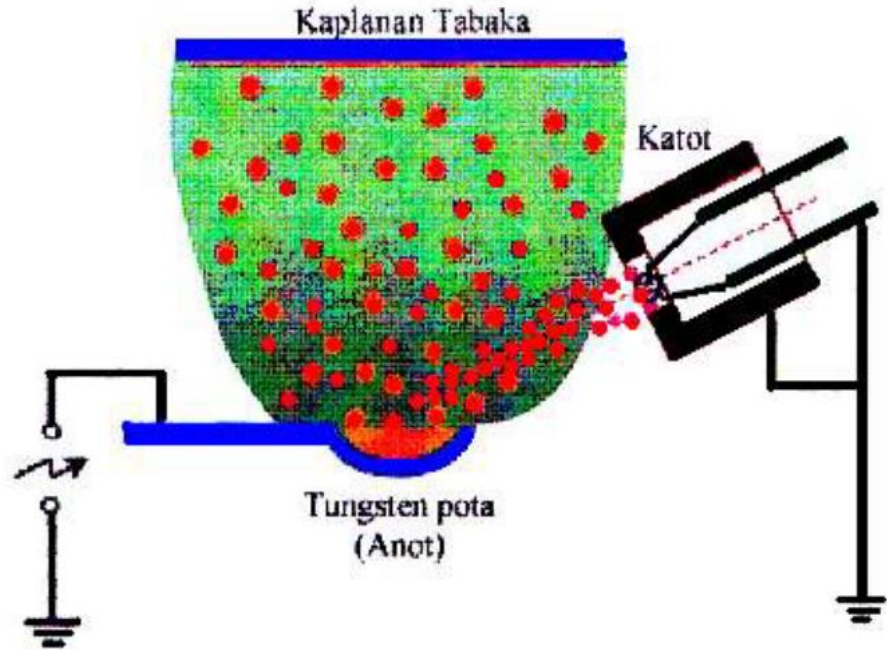
TVA deşarj, termiyonik vakum ark plazmanın oluşması esnasında meydana gelen yük boşalması olarak tanımlanmaktadır ve diğer vakum arklardan farklı olarak anodik vakum ark meydana gelmesidir. Şekil 4.4'te TVA sisteminin elektrotlarının farklı iki pozisyonda ( $\theta = 0^\circ$  ve  $\theta = 90^\circ$ ) düzenlenişi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.4 TVA'nın iki farklı şekildeki elektrotlarının gösterimi [46]

TVA deşarj son derece düşük basınca sahip ( $10^{-6}$  mbar) bir vakum odası içerisine yerleştirilmiş anot ve katot dan oluşan elektrotlar arasında gerçekleştirilir. Elektrotlar arası mesafe 5–10 mm'dir. Katot filamenti Wehnelt silindiri içerisine yerleştirilmiştir. Wehnelt silindiri katottan yayınlanan termiyonik elektronların anot üzerine odaklanmasını sağlamaktadır. Paslanmaz çelikten yapılmış Wehnelt silindiri yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Katottan yayınlanan elektronların anot üzerine odaklanması için elektromanyetik bobin yerine Wehnelt silindirinin kullanılması TVA sisteminin diğer kaplama sistemlerinden ayıran önemli bir özelliğidir. Anot ise içine buharlaştırılması istenilen malzemenin yerleştirildiği potadır. Katottan elektron yayımını sağlamak için katoda bir AC güç kaynağı, katottan yayılan elektronların anoda hızlanmasını sağlayan bir DC yüksek gerilim güç kaynağı ve bir akım ayarlayıcı direnç konulmuştur. Vakum odasının vakumlanması için mekanik ve difüzyon pompası olmak üzere iki adet vakum pompası kullanılmaktadır. Vakum odasını vakumlama işlemi, ilk olarak mekanik pompa ile başlatılır ve basınç değeri  $\sim 10^{-2}$  torr seviyesine gelinceye kadar devam eder. Daha sonra difüzyon pompası yardımı ile basınç değeri istenilen değerlere ( $\sim 10^{-6}$  torr) düşürülür. Böylelikle deşarjın oluşacağı vakum odası temizlenmiş olur. Daha sonra katot üzerine uygulanan düşük AC gerilimi sayesinde katot filamenti ısınır ve katottan elektron yayımlanması gerçekleşir. Katottan yayımlanan bu elektronlar anot üzerine Wehnelt silindiri ile odaklanırlar. Katottan kopan elektronlar, uygulanan yüksek gerilim DC güç

kaynağı sayesinde anoda doğru hızlandırılırlar. Anoda çarpan elektronlar öncelikle pota içinde bulunan malzemeye enerjisini aktararak ısınmasını sağlarlar. Daha sonra uygulanan gerilimin uygun bir değerinde elektrotlar arasında parlak bir deşarj oluşur. Deşarjın oluşması ile elektrotlar arasındaki gerilim aniden yükselir ve akım ise aniden düşer. Deşarj oluştuğunda katot toprak potansiyelinde anot ise daha yüksek bir potansiyelde olduğundan anottan vakum çeperlerine doğru bir elektrik alan oluşur ve bu sayede plazma iyonları vakum çeperlerine doğru yayılırlar. Bu durumda elektrotların üst kısmına kaplanmasını istediğimiz bir malzeme konulursa, TVA tekniği ile ince film kaplaması gerçekleşmiş olur (Şekil 4.5). Bu deşarjı sürdürebilmek için bazı önemli şartlar gerekmektedir, ancak yine de en önemli koşul, elektron ve atomlar arasındaki esnek olmayan çarpışmalardan ve difüzyon ve rekombinasyonlardan dolayı, yüke bağlı sürekli yük kaybını telafi etmek için yeterince yüksek yük taşıyıcı üretiminin sağlanmasıdır. Bu değerlendirme, filament üzerine uygulanan akımın yoğunluğunun ve biriktirme sırasında DC yüksek voltajının değerlerinin uyarlanmasıyla sağlanabilir.

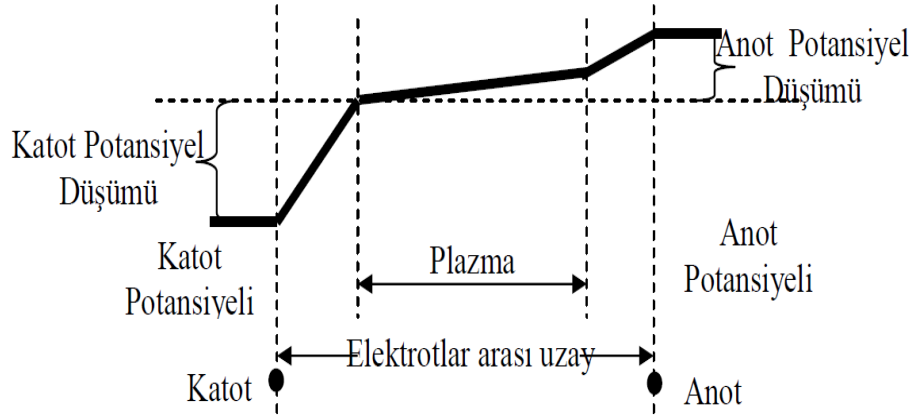


Şekil 4.5 TVA' da gaz haline geçen materyalin elektron bombardımanının devam etmesiyle plazma haline geçmesi [47]

TVA deşarj, gazlarda meydana gelen ark deşarjlardan farklıdır. Gazlarda meydana gelen deşarjlarda gaza aktarılan elektriksel enerji, yalnızca gazın iyonlaşmasını ve iyon kayıplarını korumak için harcanırken, TVA'da deşarjda aktarılan elektriksel enerji, hem arkın oluşacağı gazı hem de bu gazın iyonlarını aynı anda üretmek için harcanır. Bununla



birlikte TVA deşarjın oluşması için gereken koşullar, deşarj oluştuktan sonra da korunmak zorundadır. Başka bir deyişle bu sistem, deşarj boyunca hem deşarjın oluşacağı gazı hem de bu gazın iyonlarını oluşturmaktadır [46]. TVA deşarjın elektrotları arasındaki potansiyel dağılımı Şekil 4.6’da verilmiştir.

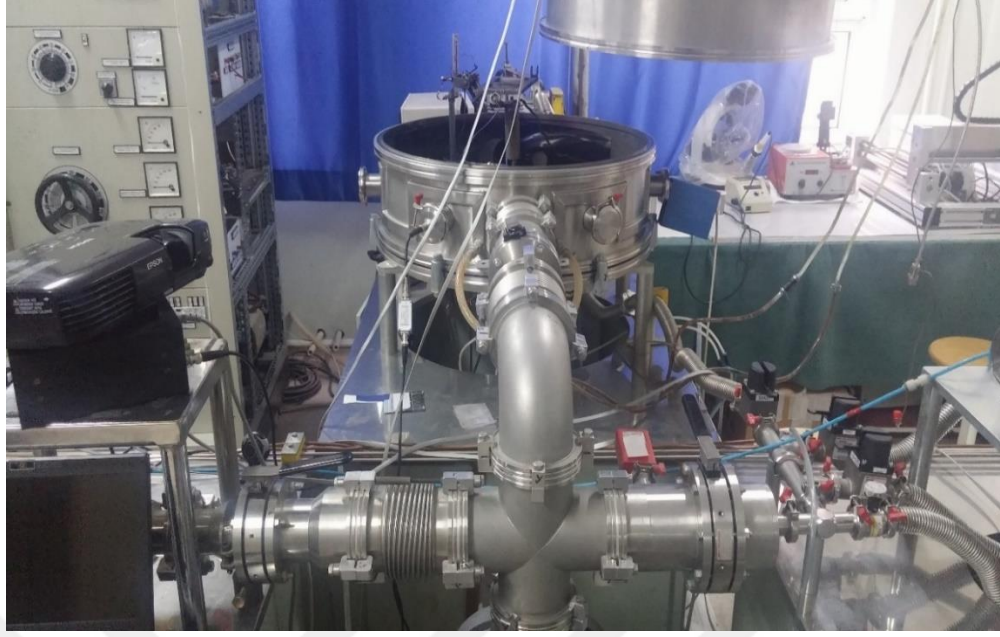


Şekil 4.6 TVA deşarjın elektrotları arasında uzaydaki potansiyel dağılımının şematik gösterimi [48]

### 4.3 Çinko Sülfür İnce Filmlerin Üretilmesi

Bu tez kapsamında elde edilen ZnS ince filmler Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (ESOGU) Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Plazma Fiziği ve Teknolojileri Laboratuvarlarında Şekil 4.7’deki düzenekte üretilmiştir.

TVA yönteminde alttaşın seçimi ve hazırlanması, ince filmlerin büyütülmesinde ve özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle ince filmlerin büyütülme işlemine başlanılmadan önce kullanılacak alttaşının dikkatli ve hassas bir şekilde temizlenmesi gerekir. Temizleme işlemi sırasında alttaş üzerinde oluşacak herhangi bir çizik, iz veya çıkıntı, film büyürken atomların alttaş üzerine homojen olarak biriktirilmesi düşünüldüğünde, elde edilen ince film üzerinde de görülmesi mümkündür. Bu da istenilen bir durum değildir.



Şekil 4.7 Kullanılan TVA sistemi

Bu tez kapsamında alttaş olarak büyütülen numuneler için mikroskop camı ve flor katkılı kalay oksit kaplı cam (FTO) seçilmiştir. Bu alttaşlar önce aseton ile yıkanıp ardından saf su ile durulanmış ardından izopropil alkol ile yıkanıp yeniden saf su ile durulanıp hava tabancası ile iyice kurutulmuştur. İzopropil alkol, cam yüzeyler üzerindeki herhangi bir ortam tozu ve kiri için yüzey temizliği için uygun bir üründür. Ayrıca, uçucu bir maddedir ve alttaş yüzeyinden çok hızlı bir şekilde buharlaşır. Benzer şekilde ince filmlerin büyütülme işleminin yapılacağı vakum odası da vakum düzenekleri yani sırasıyla mekanik ve difüzyon pompası ile temizlenmiştir. Vakum odası temizlenerek, daha önce yapılan deneylerde kalması muhtemel kirliliklerin yok edilmesi ve bu sayede ince filmlerin saf halde üretilmesi amaçlanmıştır. TVA sistemindeki elektrotların (anot ve katot), birbirlerine göre konumları  $45^\circ$  olarak ayarlanmıştır. Daha sonra kaplaması yapılacak ZnS anot içerisine yerleştirilmiş ve vakum odasının üst kısmında bulunan kapak kapatılmıştır. Oluşan ZnS plazması Şekil 4.8 de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 Deney sırasında oluşan TVA deşarj

Numuneler ile deşarjın ateşleme noktası arasındaki mesafe (d) 4 mm olarak belirlenmiştir. Vakum odasının kalıntı basıncı, filamentin ısıtılmasından önce  $4 \times 10^{-5}$  Pa'dan daha düşüktür. Katotun filamenti, 40 A akım şiddetinde 8,5 dakika boyunca güç kaynağı kullanarak ısıtılmış ve daha sonra katot ve anot arasında değişken DC gücü uygulanmıştır. Parlak ZnS plazması 1,8 kV'lık parlama geriliminde ateşlenmiştir. Kaplama süresi 30 dakika ve kaplama hızı ise 7 nm/dakika olarak tespit edilmiştir. Deney sırasında kullanılan parametreler Tablo 4.1'de toplu olarak verilmiştir.

**Tablo 4.1** TVA kaplama sürecinde uygulanan deney parametreleri

| Deney No | Alttaş | Anot Materyali | Elektronlar arası mesafe (mm) | Elektronlar arası açı (°) | Üretim Basıncı (Torr) | Filament Akımı(A) | Uygulanan Voltaj (V) | Drenaj Akımı (A) | Deney Süresi (s) |
|----------|--------|----------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|------------------|------------------|
| 1        | Cam    | ZnS            | 4                             | 45                        | $1 \times 10^{-4}$    | 18.5              | 200                  | 0.4              | 510              |
| 2        | FTO    | ZnS            | 4                             | 45                        | $1 \times 10^{-4}$    | 18.5              | 200                  | 0.4              | 510              |

#### 4.4 İnce Filmlerin Analiz Yöntemleri

Çok geniş bir yelpazede kullanım alanına sahip olan ince filmlerden elde edilen performans oldukça önemli bir parametredir. Bu yüzden üretilen ince filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi büyük bir öneme sahiptir. Bu tez kapsamında İnce filmlerin yapısal özellikleri x-ışını spektroskopisi ile optiksel özelliklerin incelenmesi UV-vis, spektroskopik elipsometre, spektroskopik yansıma ölçümü metotları ve morfolojik özellikleri ise atomik kuvvet mikroskobu ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

##### 4.4.1 X – Işını kırınımı

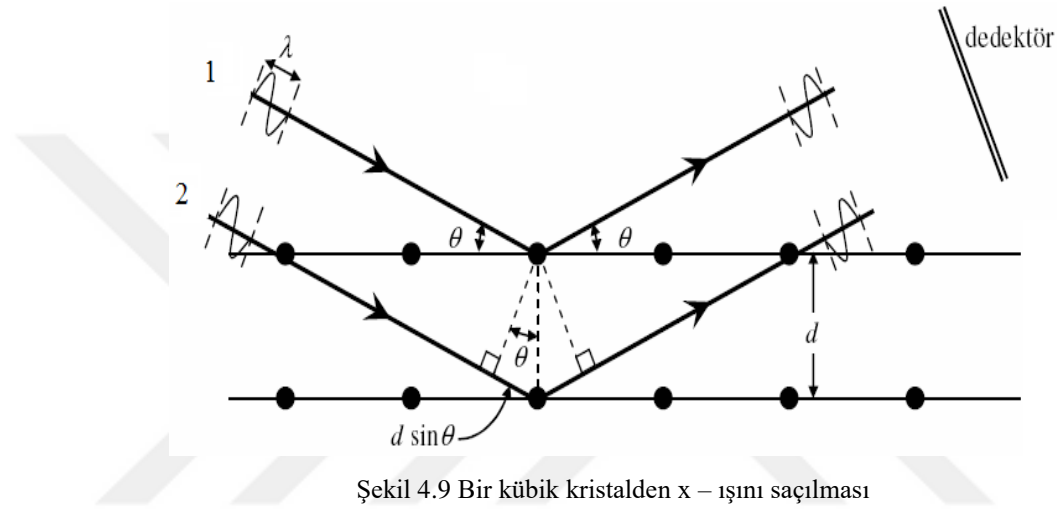
Doğada bulunan maddelerin çoğu bileşik halinde ve %95'e yakını kristal yapıdadır. Dolayısıyla, maddelerin bileşik haldeki durumunu, bazen de onu oluşturan elementleri bilmek gerekir. Atomların kristal yapılara ve mikro yapılara nasıl yerleştiği bilgisi, malzemelerin sentezi, yapısı ve özellikleri o madde hakkındaki temel bilgileri içerir. X – ışınları ile madde analizi, bir maddenin karakteristiği olan kırınım desenine dayanır. Bir kırınım deneyinde, bir dalga malzemeye yönlendirilir, malzemedan kırılarak çıkan dalgaların yönlerini ve yoğunluklarını kaydetmek için detektör tipik olarak hareket ettirilir [47].

Aynı şekilde XRD yöntemi, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, aynı mertebedeki dalga boyuna sahip x-ışını dalgalarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz, x – ışınları ile etkileştiğinde kendi yapısına özgü bir x-ışını kırınım deseni oluşturur ve bu kırınım desenleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar.

Bir kırınım deneyinde, gelen ışığın dalgalarının atomlar arasındaki boşluklarla karşılaştırılabilir dalga boylarına sahip olması gerekir. Kırınım deneylerinde üç farklı tip dalga kullanılmaktadır. Von Laue ve Bragg tarafından tasarlanan x-ışını kırınımı bunlardan ilki ve en fazla kullanılanıdır. Bir x – ışınının salınımlı elektrik alanı atomik elektronları hareket ettirir ve bunların ivmeleri çıkış dalgası oluşturur. Davisson ve Germer kaynaklı elektron kırınımında, elektronunun yükü, atomun pozitif yüklü çekirdeği ile etkileşime girerek bir çıkış elektron dalga fonksiyonu oluşturur. Shull'un öncülüğünü yaptığı nötron kırınımında, nötron dalgası, çekirdek veya eşleşmemiş elektron dönüşleri ile etkileşime girer. Bu üç kırınım işlemi çok farklı fiziksel mekanizmalar içerir ve bu yüzden çoğu zaman malzemelerdeki atomik düzenlemeler hakkında tamamlayıcı bilgiler sağlarlar [48]. X-ışını kırınım analiz metodu, analiz

sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. X-ışını kırınım cihazıyla, organik ve inorganik malzemelerin, minerallerin, kristal ve amorf malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Ayrıca ince film ve kaplamalarda, tabaka kalınlığı, stres ölçümleri yapılabilmektedir.

Malzemenin yapısı ve kırınım deseni arasındaki ilişki hakkında birçok teori ve matematiksel ifade vardır. Bragg yasası bir kristalin x-ışını kırınımını tanımlamadaki basit yollardan biridir.



Şekil 4.9 Bir kübik kristalden x – ışını saçılması

X-ışının kristal yapıdaki kırınımı Bragg yasası ile açıklanır. Şekil 4.9’da,  $\lambda$  dalga boylu x-ışınlarını içeren bir hüzmeye, düzlemler arası mesafe  $d$  olan kristalin üzerine  $\theta$  açısı ile üzerine düşmektedir. Üst düzlemden saçılan ışın ve alt düzlemden saçılan ışın arasındaki yol farkı  $2d \sin \theta$ ’ya eşittir. Yapıcı dalga girişimi (ve dolayısıyla güçlü kırınım), üst ve alt ışınlar için yol farkı dalga boyuna eşit olduğunda meydana gelir [49].

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (4.1)$$

Burada  $d$  örgü parametresi,  $\lambda$  kullanılan x-ışınının dalga boyu (nm),  $\theta$  Bragg yansıma açısı (radyan) ve  $n$ , kırınımın mertebesini temsil eden tam sayıdır. Bu yasa, elde edilen x-ışını kırınım desenlerini yorumlamak için kullanılan en yararlı eşitliktir.

Filme ait tercihli yönelim katsayısı (TC), yansıma şiddetinin, aynı yapıya ait diğer düzlemlerden yansıma şiddetlerine ait bağıl değeri olarak tanımlanır. Elde edilen desenler sonucuna göre katıyı oluşturan kristallerin tercihli yönelimini hesaplamak için tercihli yönelim katsayısı kullanılır [50]. TC, tüm polikristal malzemelerde temel yapısal parametrelerden biridir. Üretilen ince filmlerde TC değerleri,  $TC \geq 1$  ise düzelmli tercihli yönelime sahip olduğu,  $TC < 1$  ise, bu yöne tercihli yönelim olmadığı söyler [51].

$$TC(h_i k_i l_i) = \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \right]^{-1} \quad (4.2)$$

Denklem 4.2’de  $I_0(h_i k_i l_i)$ ; düzleminin standart şiddetini,  $I(h_i k_i l_i)$  ise aynı düzlemin gözlenen şiddetini ve  $n$  ise bu desenin üzerindeki piklerin toplam sayısını ifade etmektedir.

Ortalama tanecik büyüklüğü ( $D$ ) Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanır.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

Denklem 4.3’de verilen,  $k$  Scherrer sabiti (0,89) birim hücre geometrisine bağlı sabit,  $\lambda$  kullanılan x-ışınının dalga boyu,  $\beta$  ise maksimum pik şiddetinin yarısında tam genişliğin (FWHM) radyan değeridir. Klasik açısından Scherrer formülü, çok küçük parçacık boyutunu, kırınım spektrumunun genişlemesinden tahmin etmek için kullanılır ve tutarlı bir şekilde dağılma alanlarının boyutu hakkında bilgi vermektedir [52].

Dislokasyon yoğunluğu, bir malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Dislokasyon çizgisel bir kusur olduğu için,  $\gamma$  dislokasyonun birim hacimdeki toplam uzunluğu olarak da tanımlanır. Yani, birim alanı kesen dislokasyon çizgilerinin sayısıdır [53]. Kristalin birim hacmindeki dislokasyon çizgilerinin uzunluğunu temsil eden dislokasyon yoğunluğu  $\gamma$  değerine bakılarak da kristalleşme seviyesi hakkında fikir edinilebilir. Küçük değeri filmlerin kristalleşmelerinin iyi olduğu anlamına gelir.

$$\delta = 1/D^2 \quad (4.4)$$

Dislokasyon yoğunluğu literatürde Denklem 4.4’de verilen Williamson ve Smallman’ın formülü olarak bilinen eşitlikle hesaplanır. Bu değer, bir kristal yapıda kristalografik bir kusur veya düzensizlik olarak bilinir ve kristalleşme yapı içindeki varlığı, malzemelerin özelliklerinin çoğunu önemli derecede etkilemektedir [54].

İnce filmlerdeki microstrain( $\varepsilon$ ), çok kristalli malzeme deforme olduğunda, örgü düzlemleri genellikle herhangi belirli düzlem aralığının birisinden diğerine bozulmasıdır [55]. Microstrain, ince film üretme işlemi sırasında oluşturulan ve hesaplanan örgünün düzensizliği olarak da tanımlanır ve etken üretim parametrelerine bağlıdır [56]. İnce filmlerdeki microstrain ( $\varepsilon$ ):

$$\varepsilon = (\beta \cos\theta) / 4 \quad (4.5)$$

denklemini ile hesaplanır. İnce film üzerinde homojen olmayan yerel zorlanma olarak tanımlanan stress ( $\xi$ ) değeri,

$$\xi = \beta / (4 \tan \theta) \quad (4.6)$$

denklemini ile hesaplanır.

Birim alandaki kristalciklerin sayısı ( $N$ ), büyütülen ince filmin kalınlığı  $t$  olmak üzere aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır [57].

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (4.7)$$

Kristal yapılarda düzlem aralığı olan  $a$  ve  $c$  örgü sabiti değerleri Miller indislerinin örgü bağıntıları ile ilgilidir ve Denklem 4.8 ile bulunur [57].

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

birinci mertebeden yaklaşımla  $n = 1$ :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \left( \frac{4}{3} h^2 + k^2 + hk \right) + \left( \frac{a}{c} \right)^2 l^2 \right]$$

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + hk + \frac{l^2}{(c/a)^2})}$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3(a/c)^2} (h^2 + hk + l^2)} \quad (4.8)$$

Bu çalışmada, TVA yöntemiyle elde edilen ince filmlerin XRD analizleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Şekil 4.10'da gösterilen Panalytical marka Empyrean model XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler için xrd analizleri oda sıcaklığında, dalga boyu 1,548Å olan CuK $\alpha$  ışını kullanılarak  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  sınır değerinde, adım aralığı 0,01° ve her adımda 0,5 saniye beklenerek yapılmıştır.



Şekil 4.10 Kullanılan XRD cihazının görüntüsü

#### 4.4.2 Optik karakterizasyon

##### 4.4.2.1 Yarıiletkenlerde absorpsiyon

Yarıiletkenlerin bant yapısını araştırıp anlayabilmek için kullanılan en yaygın ve en basit yöntem absorpsiyon spektrumlarını almaktır. Enerjisi, numunenin yasak enerji aralığından büyük olan fotonlar soğurulurken küçük olanlar geçirilir. Bir foton numune tarafından soğurulduğunda düşük enerji seviyesindeki bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Ayrıca alt bantlar arasında, kusur seviyeleri ve bantlar arasında, bir bant içindeki serbest taşıyıcılarla etkileşime girme, örgünün titreşimsel durumundan dolayı rezonans ve benzerleri gibi çeşitli geçiş türlerine neden olabilir. Bu sayede gönderilen foton ile geçen fotonların enerjileri arasındaki farklar bize yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı hakkında bilgi verir.

Her moleküler tür elektromanyetik radyasyonun kendi karakteristik frekanslarını soğurma yeteneğine sahiptir. Elektromanyetik reaksiyon sırasında enerji moleküle aktarılır ve numune üzerinde meydana gelen elektromanyetik radyasyonun yoğunluğunda bir azalmaya neden olur. Böylece radyasyon emilim nedeniyle zayıflar. Beer-Lambert yasası ya da sadece Beer yasası (soğurma yasası), zayıflama miktarının soğurma molekülünün konsantrasyonuna ve soğurmanın gerçekleştiği yol uzunluğuna nasıl bağlı olduğunu nicel olarak vermektedir. Belirli bir konsantrasyona sahip bir örnek için, ışığın yol uzunluğu (ışığın içinden geçtiği ortamın uzunluğu) ne kadar uzun olursa, yoldaki soğurucular o kadar fazla olacaktır ve dolayısıyla zayıflama daha büyük olacaktır. Ayrıca



belirli bir yol uzunluğu için, soğurucuların konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, geçen ışınının zayıflaması o kadar güçlü olacaktır [58].

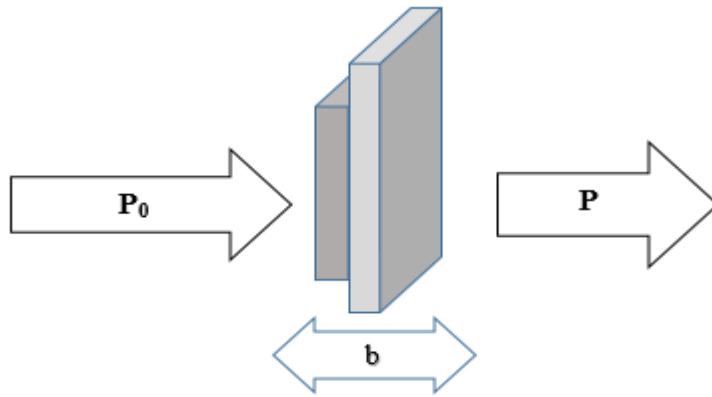
Şekil 4.11’de  $b$  santimetre kalınlığında emici bir maddeden, paralel olarak geçen bir monokromatik radyasyon ışınının zayıfladığını gösteren şematik bir diyagram verilmiştir. Fotonlar ve emici parçacıklar arasındaki etkileşimler, ışının gücünün  $P_0$ ’dan  $P$ ’ye düşmesine neden olur. Maddeyi geçen radyasyonun gelen radyasyona oranı o maddenin  $T$  geçirgenliği olarak adlandırılır. Bu değeri genellikle geçirgenlik yüzdesi olarak ifade edilir.

$$T = P/P_0 \quad (4.9)$$

Maddenin absorbansı Denklem 4.10’da gösterildiği gibi geçirgenliğe logaritmik bir şekilde çevrilir. Bir maddenin emiciliği arttığında, geçirgenlik azalır [59]. Absorbans emici ortamın kalınlığı ( $b$ ) ile doğrudan orantılıdır.

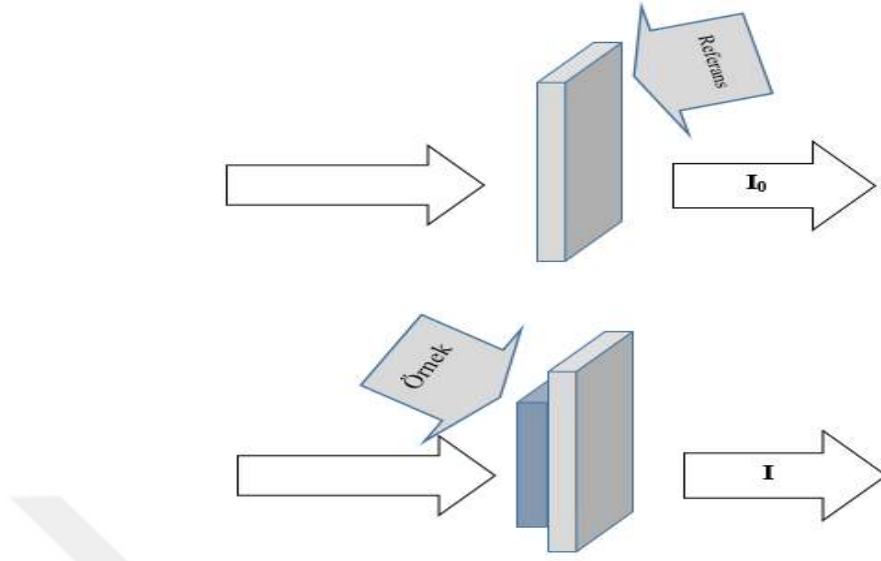
$$A = -\log T \quad (4.10)$$

$$A = \log P_0/P \quad (4.11)$$



Şekil 4.11  $b$  santimetre kalınlığında emici bir maddeden geçen ışın

Yarıiletkenlerin temel bir özelliği, doldurulmuş valans bandı ile boş iletim bant arasındaki enerji ayrımıdır. Elektronların yasak enerji aralığı boyunca optik uyarımına izin verilir, böylece yasak enerji aralığına karşılık gelen dalga boyunda, emilimde ani bir artış olur. Optik spektrumdaki bu özellik, optik soğurma olarak bilinir. Şekil 4.12’de çift ışın UV Spektrofotometrede yer alan absorpsiyon işleminin şematik bir diyagramını göstermektedir.



Şekil 4.12 Soğurma işleminin şematik diyagramı

Şekil 4.12'de, kalınlığı  $t$  olan numuneye  $I_0$  şiddetli foton gönderilirse bu foton,  $I$  şiddeti ile numuneyi geçecektir.  $I$  ve  $I_0$  arasındaki ilişki Lambert – Beer yasasıyla ifade edilir (Denklem 4.12),

$$I = I_0 e^{(\alpha x t)} \quad (4.12)$$

Burada ' $\alpha$ ' sembolü absorpsiyon katsayısı, ' $x$ ' konsantrasyon ve ' $t$ ' yol uzunluğudur. Denklem 4.12 aşağıdaki formda yeniden yazılabilir,

$$\frac{I}{I_0} = e^{(\alpha x t)} \quad (4.13)$$

$I/I_0$  oranı geçirgenlik olarak adlandırılır. Denklem her iki tarafının da logaritması alınırsa,

$$\log \left( \frac{I}{I_0} \right) = \alpha x t \quad (4.14)$$

' $\alpha$ ' absorpsiyon katsayısı aşağıdaki denklem 4.15 ile bulunabilir,

$$\alpha = \frac{1}{x t} \log(I_0/I) \quad (4.15)$$

Cihaz ile ölçülen absorbans değeri  $\frac{1}{x t} \log(I_0/I)$ 'ye eşittir. Bu değer aynı zamanda, absorpsiyon katsayısına eşittir. Bu yüzden absorpsiyon katsayısı, ölçülen absorbansa eşittir. Absorpsiyon katsayısı ( $\alpha$ ), absorbans ( $A$ ) veya geçirgenlikten ( $T$ ) ve örnek kalınlığı ( $t$ ) ile aşağıdaki ilişkiyi kullanarak hesaplanabilir [60].

$$\alpha = 2.3026 (A/t) \quad (4.16)$$

#### 4.4.2.2 Optik sabitler

Malzemelerin optik sabitleri, elektronik, optoelektronik ve nanoyapılarda kullanılacak malzemelerin tasarlanması ve analizinde büyük önem taşımaktadır. Optik sabitler, malzemelerin karakterizasyonu ve malzeme kalitesinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Kırılma indisi, soğurma katsayısı ve sönüm katsayısı gibi optik sabitlerin belirlenmesi geçirgenlik spektrumunun analiziyle mümkün olmaktadır. Işığın bir malzemeyle nasıl etkileşime girdiğini belirleyen optik özellikleri tanımlamak için iki değer kullanılır. Bunlar karmaşık sayı olarak temsil edilen kırılma indisi ( $n$ ) ve sönüm katsayısıdır ( $k$ ) [61].

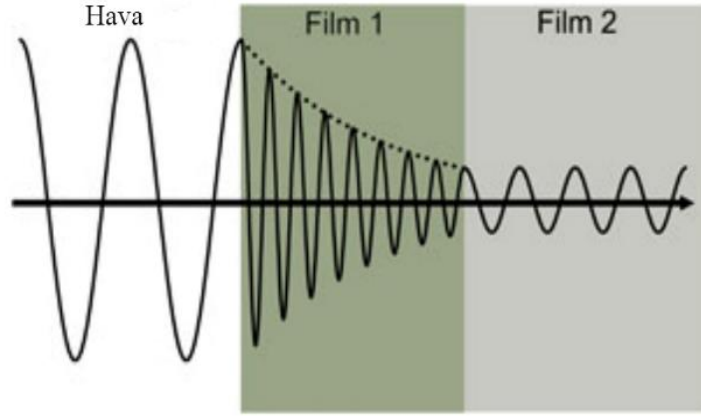
Bir maddenin kırılma indisi, o maddede yol alan ışığın ya da diğer elektromanyetik dalgaların boşlukta yol alan ışığa göre ne kadar yavaş ilerlediğini gösteren bir katsayıdır. Genellikle  $n$  sembolü ile gösterilir.

$$n = c/v \quad (4.17)$$

Burada  $c$  ışığın boşluktaki ve  $v$  madde içindeki hızını temsil eder. Işık bir maddeden diğerine geçerken, frekansı değişmez. Bu yüzden hızı azalan ve frekansı sabit kalan ışığın dalga boyu azalır. Sönüm katsayısı, malzemeye gelen dalga enerjisinin kaybını açıklar. Sönüm katsayısı  $k$ , soğurma katsayısı  $\alpha$ 'ya bağlı olarak,

$$k = \alpha \lambda / 4\pi \quad (4.18)$$

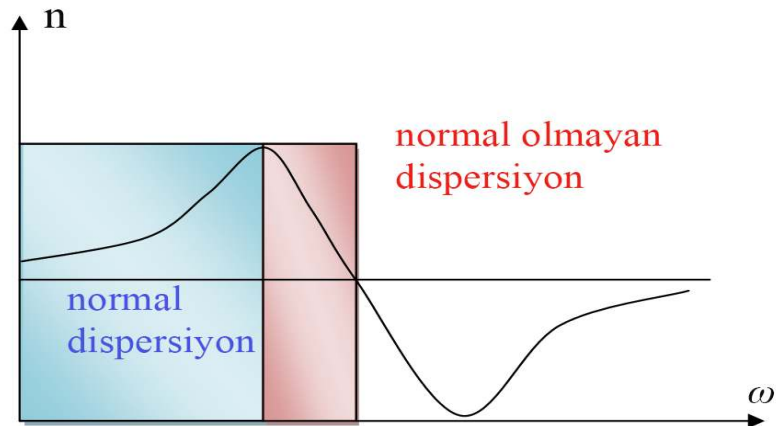
bağıntısı ile belirlenir [62]. Burada  $\alpha = (1/d) \ln (1/T)$  olarak tanımlanmaktadır. Soğurma katsayısı tanımında yer alan film kalınlık  $d$  ve optik geçirgenlik  $T$  ile ifade edilmektedir [63].



Şekil 4.13 Işığın farklı ortamlar arasındaki kırılma desenleri

Şekil 4.13’de dalga, havadan emici film 1’e ve ardından şeffaf film 2’ye geçer. Kırılma indisine bağlı olarak her malzemede faz hızı ve dalga boyu değişir (Film 1:  $n = 4$ , Film 2:  $n = 2$ ).

Beyaz bir ışık örneğin güneş ışığı veya akkor lambadan gelen ışık bir prizmadan geçirildiğinde renk ayrımı gözlemlenir. Işığın elektromanyetik salınımları olması nedeniyle, farklı renkler farklı dalga boylarına sahiptir ve hepsi aynı hızda hareket etmeleri için her bir salınım vakumlu ortamda farklı frekanslara sahiptir. Bu yüzden gözümüz görünür dalga boyu aralığında ışığın farklı dalga boylarını farklı renkler olarak algılar. Prizmadan geçen ışıktaki renk ayrımı, farklı dalga boylarının farklı kırılma indislerine sahip olması nedeniyle gerçekleşir. Işık bir dielektrik ortama ne zaman girerse ayrılma gerçekleşir. Başka bir deyişle, bir ortamdaki dalga boyu ile frekans değişimi dispersiyon (dağınım) olarak tanımlanır. Dispersiyon, optik malzeme araştırmalarında önemli bir rol oynar. Dispersiyon, normal dispersiyon ve normal olmayan dispersiyon olarak ikiye ayrılır. Bu dispersiyon bölgeleri Şekil 4.14’te gösterilmiştir.



Şekil 4.14 Kırılma indisinin frekansa karşı normal ve normal olmayan dispersiyon bölgeleri

Normal dispersiyonda kırılma indisi, frekans ile birlikte artar. Kırılma indisinin, frekans ile doğru orantılı olarak artmasından dolayı ışık daha büyük açılarda kırılır. Cauchy tarafından dispersiyonu görünür aralıkta oldukça iyi tanımlayan bir formül belirlenmiştir. Cauchy'nin dispersiyon formülü [64]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (4.19)$$

şeklindedir. Burada  $A$ ,  $B$  ve  $C$  ortama bağlı olan sabitlerdir. Genel şartlarda, ilk iki terim,  $n$ 'nin doğru bir değerini vermek için yeterli olacaktır. Kırılma indisinin türevi şu şekilde verilir [65, 66].

$$\frac{dn}{d\lambda} = -\frac{B}{\lambda^3} \quad (4.20)$$

Bu denklemlerde  $A$  ve  $B$  sabitleri pozitif olduklarından dolayı kırılma indisi, dalga boyu artarken azalır.

Normal olmayan dispersiyonda kırılma indisi, frekans ile azalır. Kırılma indisinin, frekansa bağlı olarak azalmasından dolayı ışık daha küçük açılarda kırılır. Cauchy'nin formülü görünür bölgede bir saydam malzeme için çok iyi çalışmaktadır. Ancak, dalga boyunun daha da artması ile yani kızılötesi bölgesinde kırılma indisinin hızlı bir şekilde azaldığını ve Cauchy'nin yasalarına uymadığı tespit edilmiştir. Dalga boyunun daha da artırılması, kırılma indisinin bir kez daha yükselmesine neden olur. Bu davranış aynı biçimde dalga boyundaki artış için görünür bölgedeki davranışa oldukça benzerdir. Ölçülen aralık daha da artarsa, aşağıdaki Şekil 4.14.'te gösterildiği gibi başka bir absorpsiyon bandı gözlemlenir. Bu dağılım anormal dispersiyon olarak tanımlanır [67]. Bu teori ilk olarak, ortadaki elastik olarak bağlı parçacıkların, vakumdaki bir dalga boyuna  $\lambda_0$  karşılık gelen doğal bir frekans  $\omega_0$  ile salındığını varsayan Sellmeier'den tarafından ortaya konulmuştur. Sellmeier'e göre anormal dispersiyon [68]:

$$n^2 = 1 + \frac{A\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)} \quad (4.21)$$

ile verilir. Burada  $A$  bir sabittir. Burada eğer  $\lambda$ ,  $\lambda_0$ 'dan çok büyükse, Denklem 4.19'da verilen Cauchy tipi ifadeye ulaşılır.

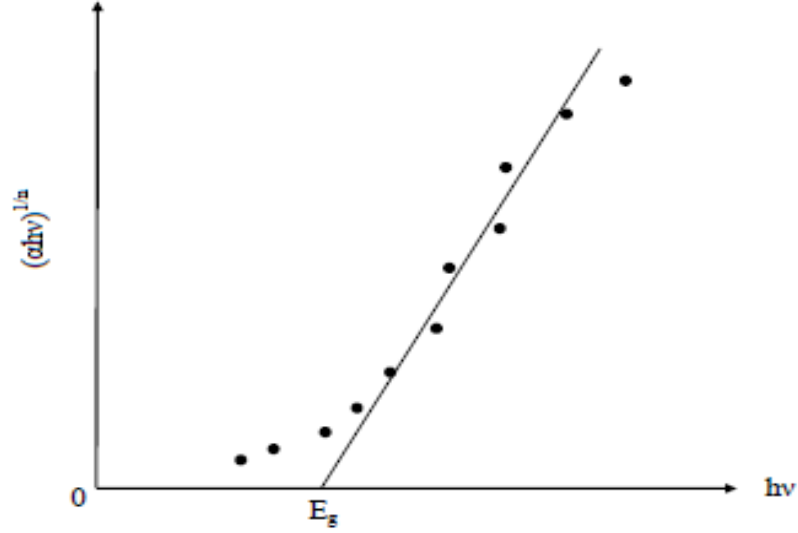
#### 4.4.2.3 Yasak enerji aralığı ve bant geçişleri

Yarıiletken ince filmlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde kullanılan en kestirme yöntem optik soğurma spektrumunun incelenmesidir. Bu metot ile yarıiletken ince filmlerin yasak enerji aralığı belirlenirken,  $h\nu$  film üzerine düşürülen fotonun enerjisi

olmak üzere, lineer soğurma katsayısı  $\alpha$  ve yasak enerji aralığı  $E_g$  arasındaki bağıntı Tauc bağıntısı ile verilir.

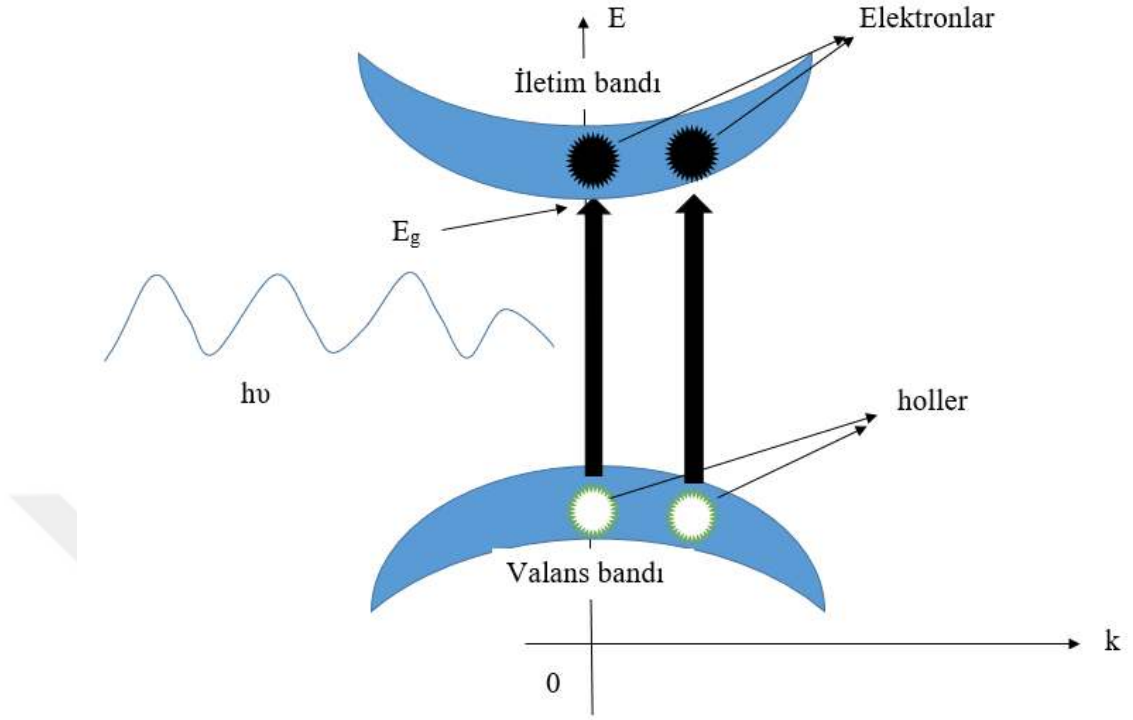
$$\alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^{1/n} \quad (4.22)$$

Burada ,  $h$  planck sabiti ( $6,626 \times 10^{-34}$  Js),  $c$  ışığın boşluktaki hızı ( $3 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>) ve  $\lambda$  ise yarıiletken film üzerine düşürülen fotonun dalga boyudur (nm).

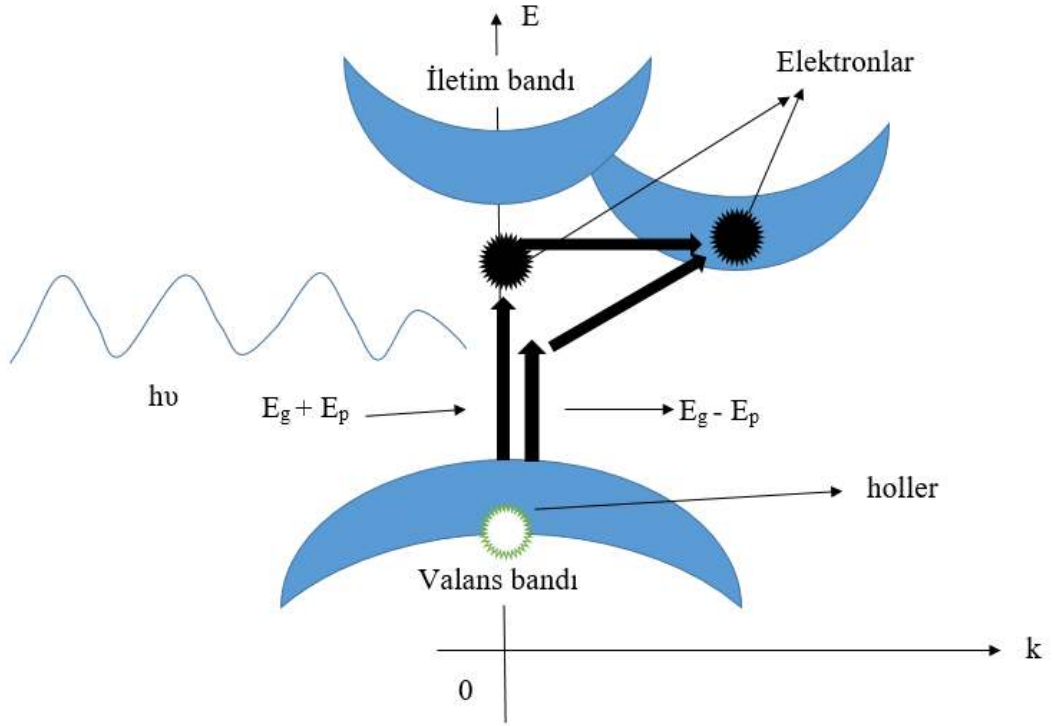


Şekil 4.15  $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre değişimi

Şekil 4.15'teki gibi  $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin  $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilirse, bu değişime ait lineer kısmın doğrultusunun  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$  noktasında kestiği enerji değeri, incelenen filmin yasak enerji aralığını verir. Denklem 4.24 ve Şekil 4.16'da  $n$  direkt bant geçişinde 1/2 (direkt izinli geçiş) veya 3/2 (direkt izinsiz geçiş) ve indirekt bant geçişinde ise 2 (indirekt izinli geçiş) veya 3 (indirekt izinsiz geçiş) değerlerine sahiptir [69]. Bu geçişlerin görüntüsü Şekil 4.16 ve 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.16 Direkt bant geçişleri



Şekil 4.17 İndirekt bant geçişleri

Bu çalışmada üretilen ince filmlerin optik geçirgenlik ve soğurma ölçümleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Katihal Laboratuvarında bulunan Shimadzu Solid Spec-3700 DUV UV/VIS/NIR spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Bu spektrofotometre ile 165–3300 nm dalga boyu aralığındaki elektromanyetik dalganın maddeler ile etkileşmesi incelenebilmektedir. Cihazda ışık kaynağı olarak UV (morötesi) bölge için bir döteryum lamba ve VIS/NIR (görünür/yakın kızılötesi) bölge için bir halojen lamba bulunmaktadır. Cihazın ışık kaynağından çıkan ışık, bir monokromatördeki kırınım ağı ile tek dalga boylu hale getirilir ve bir ayırıcı aynaya gönderilir. Bu ışık demeti ayırıcı ayna sayesinde iki kısma ayrılır ve biri ölçülecek numune üzerine, diğeri referans numunesine gönderilir. Numune ve referanstan ayrılan ışık, morötesi ve görünür bölgede bir fotoçoğaltıcı tüp (PMT) detektörde ve yakın kızılötesi bölgede InGaAs ve PbS detektörlerde algılanarak numunenin optik uyarıma verdiği tepki ölçülür. Bu çalışmada, her iki tutucuya kaplanmamış mikroskop camı konulup, cihazın kalibrasyonu yapıldıktan sonra numune tutucusuna üretilen ince film\alttaş sistemleri yerleştirilerek ölçümler gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler 300 – 2100 nm dalga boyu aralığında, 2 nm’lik adımlarla yapılmıştır. Filmlerin elde edilen soğurma spektrumlarından faydalanılarak her bir film için lineer soğurma katsayıları hesaplanıp,  $n=1/2, 3/2, 2$  ve  $3$  değerleri için  $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$  değişimi grafikleri çizilmiştir. Çizilen grafiklerde,  $n$  değerleri için eğri uyumu araştırılarak en iyi uyumun  $n=1/2$  değerinde olduğu gözlenmiştir ve cam ve FTO alttaşlar için  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri verilmiştir. Grafiklerin lineer kısımlarının doğrultularının  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ’da kestiği noktaların enerji değerleri filmlerin yasak enerji aralıkları olarak belirlenmiştir.

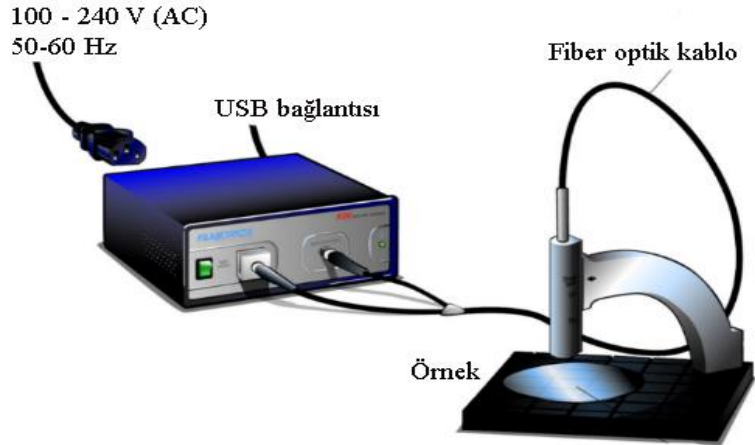
#### **4.4.3 Filmetriks ince film analiz cihazı**

İnce filmlerin kalınlığı, kırılma indisi, sönüm katsayısı gibi optiksel sabitleri ve yüzey pürüzlülüğü, ince film üzerinden geçen yansıma ölçümleri ile belirlenebilir. Spektroskopik yansıma ölçümü, yaygın olarak kullanılan, numuneye zarar vermeyen, temassız bir optik ölçüm tekniğidir. Bu tekniğin temeli, incelenecek numune üzerine gönderilen ışık demetinin numuneden yansımadan önceki ve sonraki şiddetinin ölçümüne dayanmaktadır. Bir numuneden yansıyan ışık demetinin şiddetinin gelen ışık demetinin şiddetine oranına “mutlak yansıma” denir. Ancak, gelen ışık demetinin şiddetini bir numuneden yansımadan önce direkt olarak ölçmek oldukça zordur. Bu yüzden bağlı yansıma ölçümlerine başvurulur. Burada incelenen numuneden yansıyan ışık demetinin



şiddeti bir referans numunesinden yansıyan aynı ışık demetinin şiddetine bölünür. İncelenen numuneden yansıyan ışık demetinin şiddetinin referans numunesinden yansıyan ışık demetinin şiddetine oranına “bağıl yansıma” denir. Buna göre, referans numunesinin mutlak yansıması bilindiği müddetçe incelenmek istenen bir numunenin mutlak yansıması, bağıl yansımasından hesaplanabilir [51].

İnce filmin özellikleri filmetrics cihazı ile belirlenirken 200 ile 1000 nm dalga boyu aralığında her bir dalga boyuna karşılık gelen ince filmde yansıyan ışık miktarı ölçülür. Ölçülen bu yansıma tayfı hesaplanan yansıma tayfının bir dizi serisi ile karşılaştırılır. Bu karşılaştırma işlemi bilgisayar yazılımı vasıtasıyla gerçekleştirilir. Ölçülen ve hesaplanan yansıma eğrisinin uyumu GOF (Goodness Of Fit) adı verilen eğri uyum ile belirlenmektedir. Bu değer 0 (sıfır) ile 1 (bir) arasında değişen bir değerdir. Sıfır değeri hiçbir şekilde uyumun olmadığını, 1 değeri ise mükemmel bir uyuma işaret eder. Uygulamada 1 mükemmel uyum GOF değerine ulaşmak mümkün değildir. Kullanıcı FILMeasure adı verilen yazılım aracılığıyla sadece istediği GOF değerlerinde eşleştirme yapma seçeneğine sahiptir [70].



Şekil 4.18 Filmetrics F20 ince film analiz cihazı [71]

Filmetrics cihazı ile ince film numunenin analizine başlamadan önce ışık kaynağının ışık şiddetinin dengeye gelmesi için cihaz en az 10 dakika süre ile çalıştırılır. Biriktirme işlemi yapılmamış alttaş numune yazılımda yer alan Baseline seçeneği ile cihaza tanıtılır. Alttaşın referansı alınırken materyalin kırılma indisi değerine göre belirlenen dalga boyu aralığında ölçümler elde edilir [70]. Üretilen ince filmin kırılma indisi, pürüzlülüğü gibi bilinen özellikleri yazılıma tanıtılarak üretilen ince film numunenin yansıma ölçümleri fiber optik kablolar aracılığıyla elde edilir. FILMeasure

yazılımı ölçülen ve hesaplanan yansıma tayflarını karşılaştırarak bir GOF değeri sunar. Bu GOF değeri en iyi uyumu gösterene kadar fiziksel parametreler değiştirilerek en doğru sonuca ulaşılmaya çalışılır [71].

Yapılan çalışmada Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Plazma Fiziği Laboratuvarında bulunan F20 kodlu filmetrics cihazıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.19 Kullanılan Filmetrics F20 cihazı

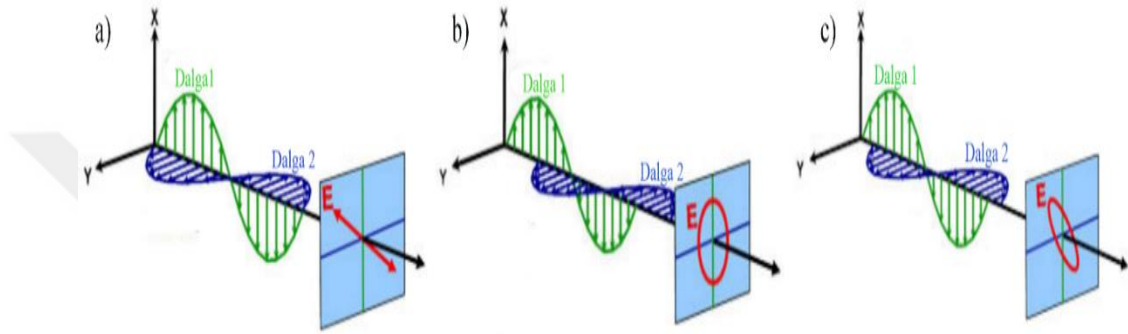
#### 4.4.4 Elipsometre

1960'lardan bu yana, mikroelektronikte kullanılan nanometre ölçekli katmanları ölçmek için gerekli hassasiyeti sağlamak üzere geliştirilen elipsometre olarak, elipsometriye olan ilgi giderek artmıştır. Günümüzde uygulama alanları, fiziksel bilimler, yarıiletken ve veri depolama çözümleri, düz panel ekran, iletişim, biyosensör ve optik kaplama endüstrilerindeki temel araştırmalara yayılmıştır. Bunlardan birkaç tanesi ise dielektrikler, yarıiletkenler, metaller, süper iletkenler, organik malzemeler, biyolojik kaplamalar ve malzeme kompozitleridir [72].

Elipsometri, ışığın materyal yapısından yansıdığı veya ilettiği için polarizasyondaki değişikliği ölçer. Kutuplaşma değişikliği, genlik oranı,  $\psi$  ve faz farkı  $\Delta$  olarak temsil edilir. Ölçülen tepki, optik özelliklere ve bireysel malzemelerin kalınlığına bağlıdır. Bu nedenle elipsometre, öncelikle film kalınlığını ve optik sabitleri belirlemek için kullanılır. Bununla birlikte, kompozisyon, kristalleşme, pürüzlülük, katkı konsantrasyonu ve optik yanıtındaki değişikliklerle ilişkili diğer malzeme özelliklerini karakterize etmek için de uygulanır.

Işık, uzayda hareket eden bir elektromanyetik dalga olarak tanımlanabilir. Bir dalganın elektrik alanı her zaman yayılma yönüne diktir. Bu nedenle, z yönünde ilerleyen dalga, x ve y bileşenleri ile tanımlanabilir. Işık tamamen rasgele oryantasyon ve faza sahip

olduğunda, polarize olmadığı kabul edilir. Bununla birlikte, elipsometri ölçümleri için, belirli bir yolu izleyen ve herhangi bir noktada farklı şekli izleyen elektrik alanı türüyle ilgilenilir. Bu polarize ışık olarak bilinir. İki dikey ışık dalgası faz eş-evreli olduğunda, ortaya çıkan ışık doğrusal olarak polarize olur. Bağlı genlikler, ortaya çıkan oryantasyonu belirler (Şekil 4.20 a). Ortogonal dalgalar  $90^\circ$  faz dışı ve genlik bakımından eşit ise, ortaya çıkan ışık dairesel olarak polarize olur (Şekil 4.20 b). En yaygın kutuplaşma, rastgele genlik ve fazın ortogonal dalgalarını birleştiren “eliptik” tir (Şekil 4.20 c). Elipsometrinin adını aldığı yer burasıdır [73, 74].



**Şekil 4.20** Polarizasyonu göstermek için birleştirilmiş ortogonal dalgalar: (a) doğrusal, (b) dairesel ve (c) eliptik



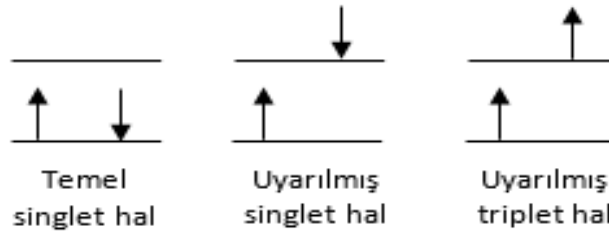
**Şekil 4.21** Kullanılan spektroskopik elipsometre cihazı

Yapılan çalışmada Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik bölümü Yarıiletken Analiz Laboratuvarı’nda bulunan spektroskopik elipsometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.21).

#### 4.4.5 Fotolüminesans

Fotolüminesans, optoelektronik uygulamalar için geliştirilen malzemelerin optik ve elektronik özelliklerini incelemek için önemli bir tekniktir. Atomların veya moleküllerin

en kararlı hallerinde, elektronlar farklı enerji seviyelerindeki orbital bölgelerinden en düşük enerjili olanlarını doldururlar ve bu hale, kararlı hal veya temel hal adı verilir. Temel haldeki atom veya moleküle dışarıdan bir enerji verildiğinde elektronlar bu enerjiyi absorblayıp daha yüksek enerjili orbitallere geçiş yapabilirler. Bu durumdaki türler kararsızdır ve bu hale uyarılmış hal adı verilir. Katılarda ışıltama, katı cisimlerin elektronik hallerinin harici bir kaynaktan gelen fotonlar tarafından uyarıldığı ve uyarılmış hallerin elektromanyetik radyasyon olarak enerji saldıdığı doğal bir olaydır. Kısa dalga boyu radyasyonu bir katıyı aydınlattığında ve daha yüksek dalga boyu emisyonuna yol açtığında, lüminesans olarak adlandırılır [86]. Lüminesans, uyarılmış haldeki elektronun spinine bağlı olarak iki farklı şekilde gerçekleşir; floresans ve fosforesans. Eğer uyarılmış halde, yüksek enerjili orbitallere geçiş yapmış elektronun spini temel seviyede bulunan elektronla ters yönde ise bu hale singlet hal denir. Tersisi durumda, yani yüksek enerjili orbitale geçiş yapmış elektronla temel seviyede bulunan elektronla aynı yönde ise bu hale triplet hal adı verilir. Şekil 4.22’de bu durumlar gösterilmiştir.



**Şekil 4.22** Temel hal ve uyarılmış haldeki elektronların alabileceği bazı durumların şematik gösterimi

Moleküller veya atomlar uyarıldıklarında genellikle temel singlet halden uyarılmış singlet hale geçiş yaparlar ve uyarılmış singlet haldeki bu tür enerjisini çok kısa bir sürede ( $\sim 10$  nanosaniye) ışık şeklinde yayarak aktarılar bu olaya floresans adı verilir. Fosforesans ise uyarılmış triplet halden temel hale dönüş olayına denir. Daha az görülmekle beraber görece daha uzun sürede gerçekleşir (1 milisaniyeden 1 saniyeye kadar).

Lüminesans uyarma için gerekli enerjinin sağlandığı kaynağa bağlı olarak farklı isimler kullanılır. Molekülleri uyarmak için ışık enerjisi kullanıldığında fotolüminesans, elektrik enerjisi kullanıldığında elektrolüminesans, kimyasal reaksiyon enerjisi

kullanıldığında kemilüminesans, canlılardaki biyomoleküller kullanıldığında biyolüminesans gibi isimler verilir.

Fotolüminesans ölçümleri, radyasyon verimliliğinin belirlenmesi için güçlü bir araçtır. Işınım verimliliği, fotonların uyarılmış durumların oranını belirtir [86]. Fotolüminesans tepe noktaları dar olduğunda, zemin durumunun hem yüksek hem de düşük enerji tarafında yeni özellikler çözülebilir. Bu tür yeni özellikler, uyarma gücü olarak görünür. Fotolüminesans spektrumundan, bağlanma enerjisini elde etmek mümkündür [87]. Floresans yayılımında moleküller, ışımasız durulmalar nedeniyle absorbladıkları enerjiden daha düşük bir enerji yayarlar. Bu yüzden floresans spektroskopisinde moleküle yollanan ışığın dalga boyundan daha uzun dalga boylarında floresans gözlemlenir. Bu daha yüksek dalga boylarına kayma olayına Stokes kayması adı verilir. Görünür ışığın fotonları fononların emilimi veya yayılmasıyla dağılırsa, küçük frekans kaymaları gözlemlenebilir. Belirli nanokristalin spektral absorpsiyon verilerinde görünen eksitonik bir tepe,  $\lambda_{ABS}$ 'de bulunan bir tepe emilimine sahip olacaktır. Karşılaştırmalarda, spektral fotolüminesans içeriği ayrıca tipik olarak  $\lambda_{PL}$ 'de bulunan baskın bir tepe dalga boyu (hatta hafif mono dağılmış nanokristal malzemeler için) sergileyecektir. Fonon emisyonunda her zaman  $\lambda_{ABS} < \lambda_{PL}$  olacaktır. En yüksek dalga boyunda bu kayma ile ilişkili enerji yarıiletken malzemede ışık olduğunda fonon emisyonuna bağlanabilir.

Floresans spektroskopisinde kullanılan cihazlar, UV-vis absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan cihazlara benzemekle birlikte bazı farklar mevcuttur. Öncelikle absorpsiyon spektrofotometrelerinde maddeye gönderilen ışığın absorblanmadan geçen kısmı ölçüldüğü için ışık kaynağı, numune ve detektör aynı doğrultuda yerleştirilirler. Floresans spektrofotometrelerinde ise numunenin absorbladığı ışınları daha sonra yayması ölçülmek istendiği için detektör numune haznesine 90° açıyla yerleştirilir. Böylece ışık kaynağından çıkan ve numune tarafından absorblanmayan ışınlar detektöre ulaşmaz, sadece numune tarafından yayılan floresans ölçülür. Numuneye gidecek ışığın ve numuneden yayılan ışığın dalga boylarını seçmesi için hem numuneden önce hem de numuneden sonra bir dalga boyu seçici (genellikle monokromatör) kullanılır.

Bu tez çalışması sırasında üretilen ZnS filmlerin fotolüminesans spektrometre ölçümleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik bölümü Yarıiletken Analiz

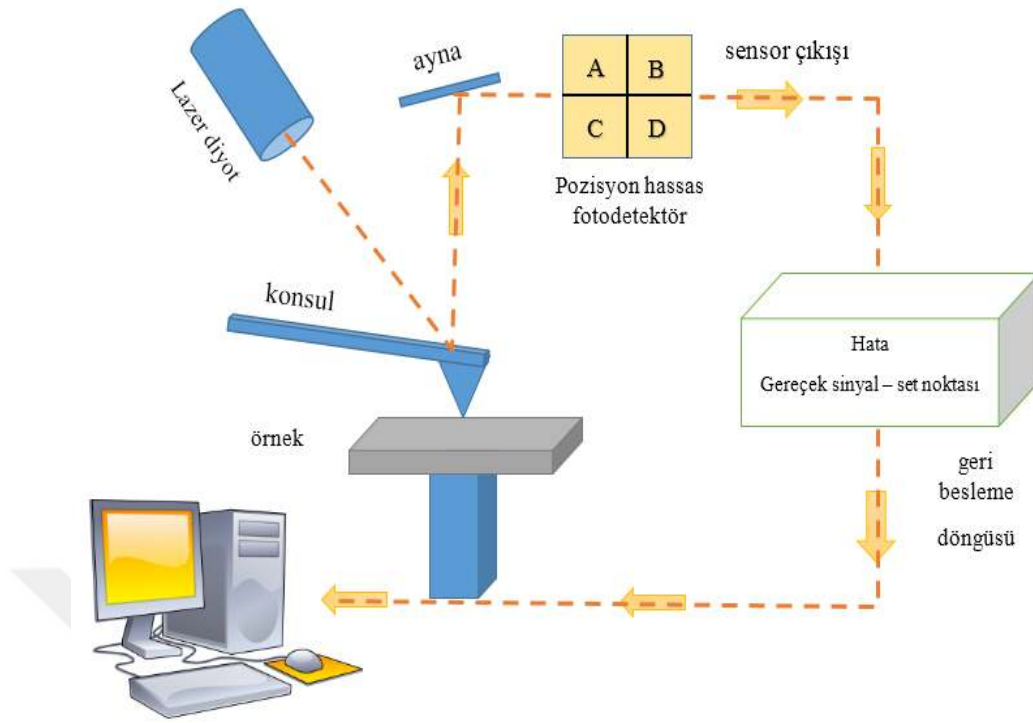
Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer marka LS55 serisi fotolüminesans spektrometre ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.23 Kullanılan Fotolüminesans Spektrometre

#### **4.4.6 Atomik kuvvet mikroskobu**

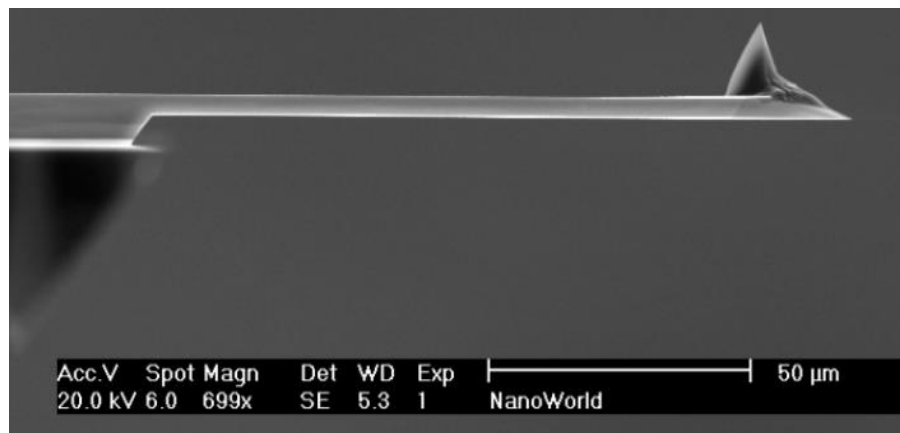
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) atomik yüzeylerin ölçülmesine ve incelenmesine izin verir ve 1986'da Gerd Binnig, Calvin Quate ve Christoph Gerber tarafından icat edilmiştir [75]. AFM, 1981'de Binnel ve Heinrich Rohrer'in 1986'da Nobel Ödülü'nü kazandığı, Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) icadından sonra geliştirilmiştir. STM'den farklı olarak, AFM kuru, temiz ve iletken bir yüzey gerektirmez ve bu nedenle izolatorleri veya biyolojik numune ölçümlerinde dahi kullanılabilir.



Şekil 4.24 AFM sisteminin şematik gösterimi

Standart bir AFM cihazı, Şekil 4.24’de gösterilen konsol ve numune tertibatı, lazer ve fotodiyot detektörü, geri bildirim ve ölçüm elektroniklerinden oluşmaktadır.

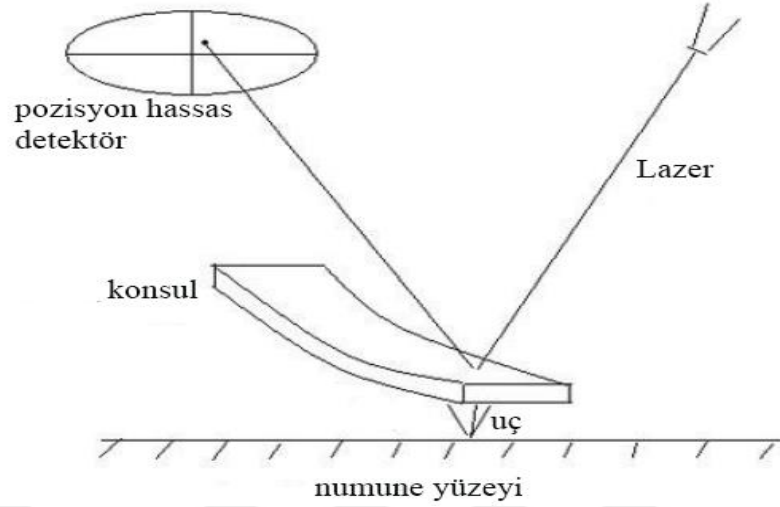
AFM, keskin bir uç ile örnek yüzey arasındaki çok küçük kuvvetini ölçerek çalışır. Tipik üretim işleminde, 15 nm uç yarıçapına ve 3 ila 20  $\mu\text{m}$  yüksekliğe sahip uçlar üretmektedir. Genellikle uç için kullanılan malzeme silikondur (Si), Şekil 4.25 İletken AFM işlemi isteniyorsa, uç iletken bir malzeme ile kaplanabilir [76].



Şekil 4.25 AFM ucunun tipik şekli [77]

AFM'nin modern versiyonunda, bir lazer ışını konsol üzerine çarpar ve 2 veya 4 segmentli bir fotodiyot üzerine yansıtılır. 4 segment ayarı yanal ve dikey kuvveti ölçebilir, 2 segment kurulumu ise sadece ikincisini ölçebilir. AFM, yansıyan ışın demeti

dedektörün farklı bölümleri üzerindeki konumunu ve yoğunluğunu ölçerek konsolun kusurlarını kaydeder. Bu AFM düzeneği Şekil 4.26’da gösterilmiştir [77].



Şekil 4.26 AFM kurulumunun şeması[78]

AFM cihazında 3 ana çalışma modu vardır; temas modu, temassız mod ve dokunma (tapping) modu [78]. Temas modunda, uç numune ile fiziksel temasa sokulur ve itme kuvvetini ölçer. Kuvvet-yer değiştirme eğrisi bu rejimde daha dik olduğundan, sinyal temassız moddan çok daha büyüktür. Bu nedenle, bu mod hassas ayar gerektirmez ve doğrudan DC bağlaşma kullanılarak ölçülebilir. Temas modu ayrıca iki ek moda bölünebilir; sabit yükseklik modu ve sabit kuvvet modudur.

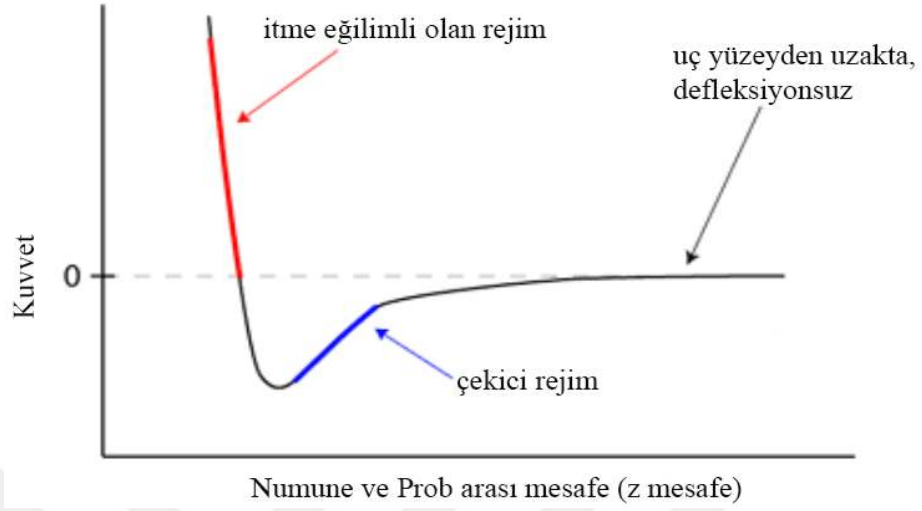
Sabit yükseklik modu, tarayıcının z yüksekliğini kilitler ve konsolun sapmasını ölçer. Bunun daha yüksek bir çarpma riski vardır ve bu nedenle tipik olarak tahminen atomik bazında düz olduğu bilinen numunelerde kullanılır. Bu modun avantajı, daha düşük termal gürültüye sahip olması ve atomları daha kolay görebilmesidir.

Sabit kuvvet modu ucu aynı kuvvette tutar ve bu nedenle yüzeye göre mesafeyi korur. Z pizo gerilimi kaydedilir ve bir sinyale dönüştürülür. Bu modun daha az hata yapma ihtimali vardır ve tipik olarak çıkıntılı yapıları olan numuneleri görüntülemeye kullanılır.

Temassız modda, uç numuneden daha uzakta bulunur ve çekici bir kuvvete maruz kalır. Kuvvetin büyüklüğü, temas modunununkinden daha düşük büyüklük derecelerinde olsa da, ucun numuneyle temas etmesinden daha az zarar görmesi avantajı vardır. Bu modda, karakteristik bir frekansta rezonans eden çok sert bir konsol kullanılır. AC bağlaşma ucu tarafından yaşanan küçük kuvvet nedeniyle titreşim frekansındaki küçük sapmaları ölçmek için kullanılır. Tipik olarak, dokular gibi yumuşak numuneler temassız

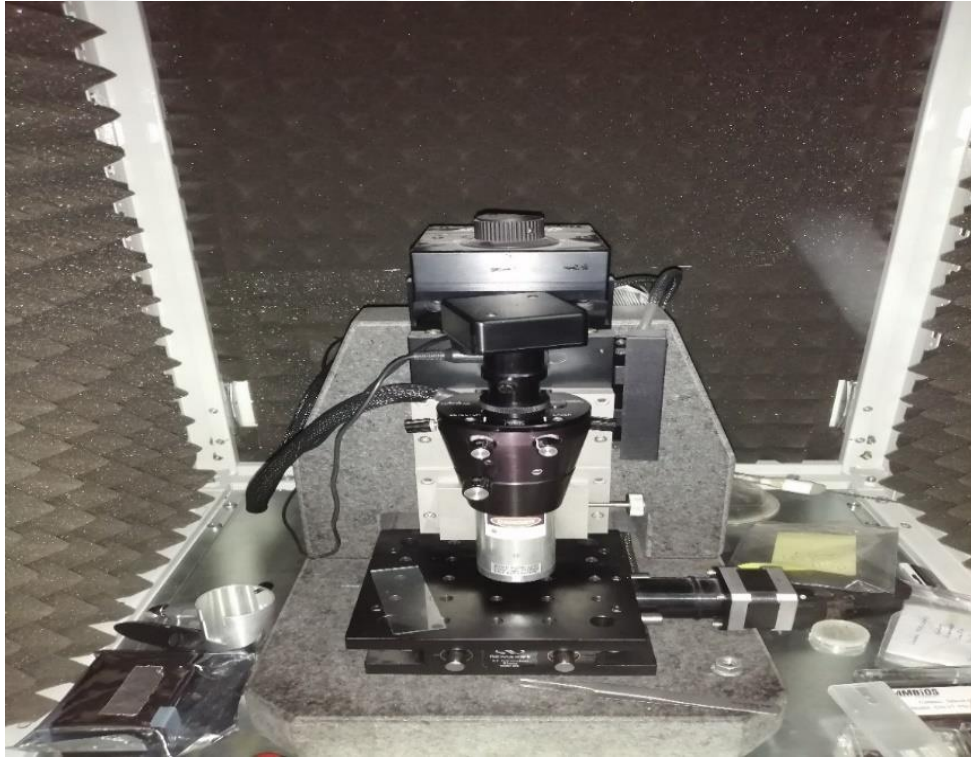


mod kullanılarak görüntülenmektedir, Şekil 4.27’de kuvvet eğrisi içerisindeki farklı rejimler gösterilmiştir [79].



Şekil 4.27 Kuvvet eğrisi içindeki farklı rejimler[80]

Bu tez çalışması sırasında üretilen ZnS AFM ölçümleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik bölümü Yarıiletken Analiz Laboratuvarı’nda bulunan Ambios Q-Scope atomik kuvvet mikroskop ile gerçekleştirilmiştir.



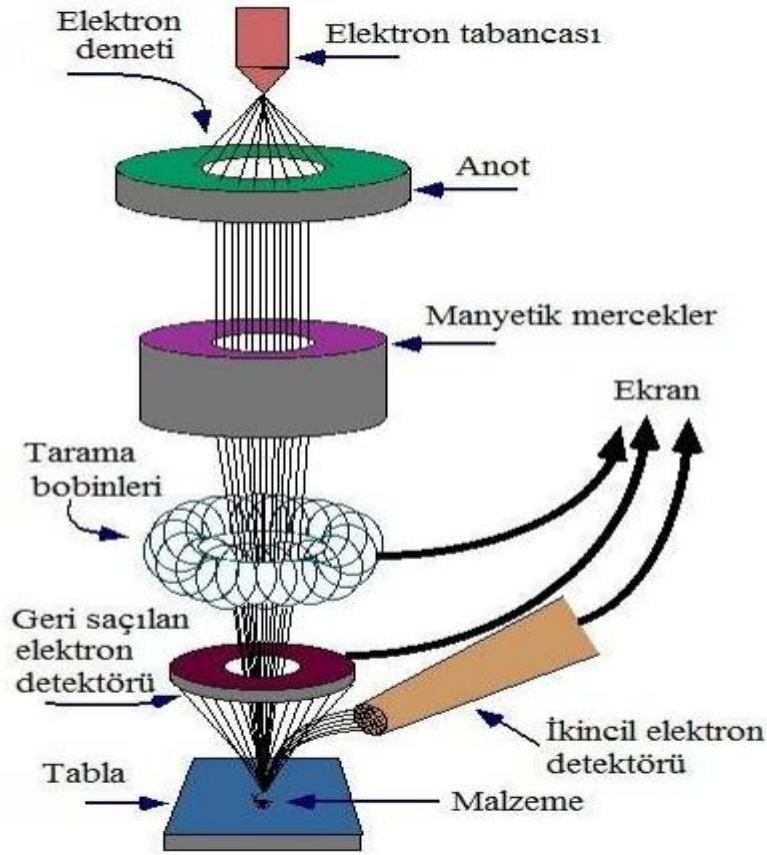
Şekil 4.28 Kullanılan AFM cihazının fotoğrafı

#### 4.4.7 Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu

Günümüz teknolojisinde mikro ve nano yapıları malzemeleri görüntülemek, yüzey durumlarını incelemek, analiz etmek ve açıklamak için kullanılan cihazlardan biri taramalı elektron mikroskobudur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile malzemelerin faz dağılımları, tanelerin varlığı, homojenlikleri, gözenekli yapıları ve tabana tutunmaları hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), 1942'de Zworykin tarafından geliştirilmiştir. İlk olarak ikincil elektronların (SE), toplayıcıyı numuneye göre pozitif bakılarının topografik kontrast sağladığını göstermiş, daha sonra SE emisyon akımının ön yükselticisi olarak bir elektron çoğaltıcı tüp kullanmış ve 50 nm çözünürlüğe ulaşmıştır [80]. 1960 yılında Everhart ve Thronley tarafından bulunan Everhart-Thornley dedektörü (ETD) kullanılarak mükemmel SE tespiti sağlanmıştır [81]. İlk yıllarda geliştirilen SEM cihazlarında, termiyonik yayıcı olarak bilinen elektron kaynağı ısıtılmış tungsten firkete veya filament katodu kullanmıştır. 1975 yılında tungsten yerine geçen lanthanum hexaboride ( $\text{LaB}_6$ ) katotlarının gelişimi, SEM cihazlarının performansında en büyük gelişme sağlamıştır ve bugün hala birçok SEM cihazı üzerinde kullanılmaktadır [82].

Genel olarak bir SEM cihazında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif mercek, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunur Şekil 4.29. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır [83].

Yüksek çözünürlüklü görüntüleme için tasarlanmış ve çeşitli malzemeler için uygun olan tek elektron kaynağı, alan yayıcı tabancayı (FEG) kullanan alan emisyonudur. Yayıcı tipi olarak FEG kullanan SEM, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) olarak adlandırılır. Bu nedenle yayıcı tipi, klasik SEM'den ayırmak için adının bir parçası olarak kullanılır. FEG, yaklaşık 100 nm çapa sahip tungsten telinden, tercihen 310 düzlemin elektron optik eksenine dik olacak şekilde tasarlanmış tek bir kristal tipinden oluşur.



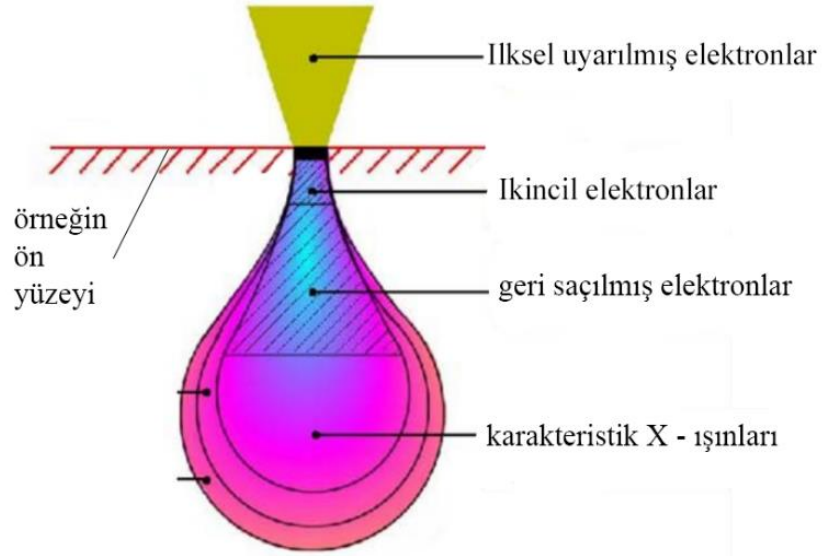
Şekil 4.29 Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik gösterimi [84]

Tabanca ucu, 2–6 kV'da tutulan bir anotun yanına yerleştirilir, noktanın keskinliği, yüzeyinin yakınında  $\sim 10^{10}$  V/m'lik alanlar üretir. Bu ise çok odaklı bir ışında ( $\sim 2$  nm) elektronların vakumda bariyer boyunca tünellemesine neden olur. Yayılan akım nadiren 5-10  $\mu$ A'dan fazladır, ancak termiyonik yayıcıdan çok daha yüksek bir parlaklığa sahiptir. İlk güvenilir FESEM, 1968 yılında Argonne Ulusal Laboratuvarı'ndaki Prof. Crewe tarafından geliştirilmiştir [84].

Numune üzerine gelen elektronlarının numuneye etkisinin bir sonucu olarak çeşitli sinyaller üretilir. Bu sinyaller esas olarak düşük enerjili ikincil elektronlar (50 eV enerji altında), yüksek enerjili geri saçılmış elektronlar (BSE) (50 eV enerji üstünde) ve karakteristik x – ışınlarıdır. Üretilen sinyaller Şekil 4.30'de gösterilmiştir [85].

Bu sinyaller, bir görüntü oluşturmak veya numunelerin yüzeyini analiz etmek için detektörler kullanılarak toplanır. Bu elektronların doğru tespiti, numuneler hakkında detaylı bilgi verir. Yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için yüzeylerden gelen yeterli sinyaller çok önemlidir. Bu sinyaller, yüzeylerden gelen elektronlardan dönüştürülür. Algılama konsepti, SE ve BSE elektronlarını paralel olarak tespit ederek

verimli sinyal algılamasını sağlar. Lens içi detektörleri, optik eksen üzerinde düzenlenmiş olup yeniden hizalama ihtiyacını azaltır ve böylece görüntülenme süresini en aza indirir. Daha yüksek sinyaller, görüntüleri en kısa sürede elde ederek avantaj sağlar ve bu, özellikle numunelerin zarar görmesini önlemek için düşük akım görüntüleme ile çalışırken çok kullanışlıdır.



Şekil 4.30 FESEM görüntüleme sırasında elektronlar numunenin yüzeyini bombaladığında üretilen sinyaller [86]

Bu tez aşamasında üretilen ZnS ince filmlerin FESEM ölçümleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Laboratuvarı'nda alınmıştır. Şekil 4.31.



Şekil 4.31 Kullanılan alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında TVA yöntemi ile elde edilen ZnS ince filmlerin yüzeysel, optiksel ve morfolojik özelliklerinin analizleri yapılmıştır. X ışınımı kırınım cihazı ile ZnS filmlerin yapısal özellikleri, spektroskopik yansıma yöntemi ile ZnS ince filmlerin kalınlık ölçümü ve kırılma indisi, spektroskopik elipsometre ile kırılma indisi ve sönüm katsayısı, UV-vis ile geçirgenlik, absorbans ve sönüm katsayısı, Tauc metodu ve fotoluminesans ile yasak enerji aralığı değerleri, AFM ve FESEM ile yüzeylerinin pürüzlülüğü ve görüntüleri incelenmiştir.

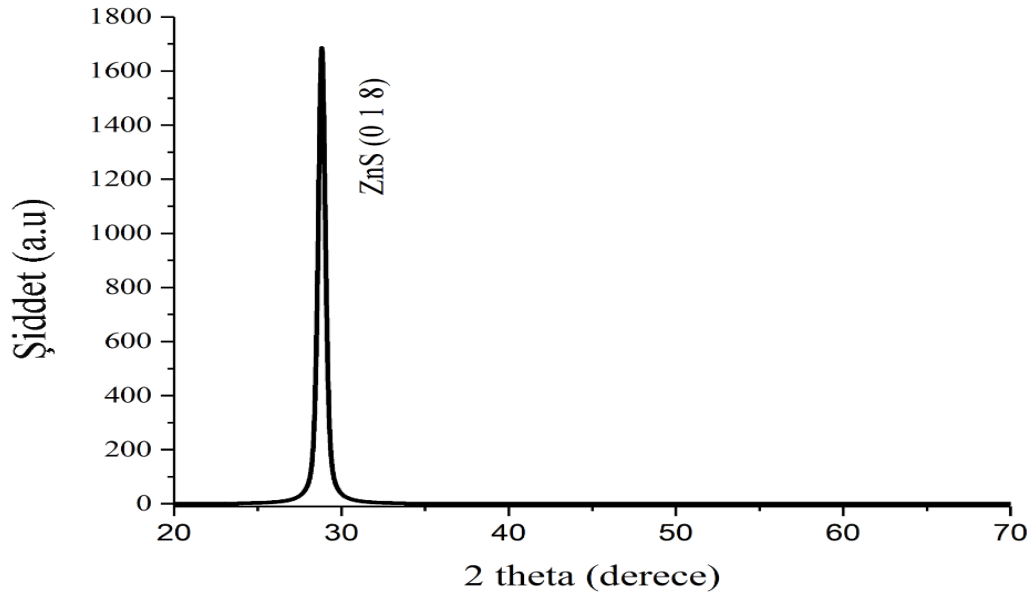
### 5.1 Yapısal Özellikler

TVA metodu ile mikroskop cam ve FTO kaplı cam alttaş üzerinde üretilen ZnS ince filmlerin yapısal analizleri, x-ışını kırınım spektroskopisi ile yapılmıştır. ZnS filmlerin tanecik büyüklüğü ( $D$ ), tercihli yönelim ( $TC$ ), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ), microstrain ( $\epsilon$ ) ve stress ( $\zeta$ ) gibi yapısal özellikleri incelenmiştir.

#### 5.1.1 X-Işını kırınım ölçümleri

FTO cam ve mikroskop cam alttaşlar üzerinde termiyonik vakum ark metodu ile üretilen ZnS ince filmlerin x - ışını kırınım desenleri  $20^{\circ}$ – $70^{\circ}$  aralığında ve oda sıcaklığında elde edilmiştir.

TVA yöntemiyle mikroskop cam alttaş üzerine kaplanan ZnS ince filmine ait XRD kırınım deseni Şekil 5.1’de verilmiştir. XRD spektrumuna göre mikroskop cam alttaş üzerine elde edilen filmde,  $28,7^{\circ}$   $2\theta$  değerinde (0 1 8) düzlemine ait pik gözlenmiştir. Tek bir pikin varlığı ve JCPDS kart No: 01-089-2143’e göre ZnS filmin tek kristal ve hegzagonal yapıya sahiptir. Denklem 4.2 kullanılarak alttaş üzerinde üretilen ZnS filmin TC değeri 1 olarak hesaplanmıştır. Bu değer tercihli yönelimin (0 1 8) düzlemi boyunca olduğunu gösterir. XRD desenlerinde gözlenen pik şiddetlerinin büyük ve genişliklerinin dar olması üretilen filmlerin kristal kalitesinin iyi olduğunu gösterir [56]. (0 1 8) düzlemine ait yarı pik genişliği (FWHM)  $4,8 \times 10^{-3}$  radyan olarak hesaplanmıştır.

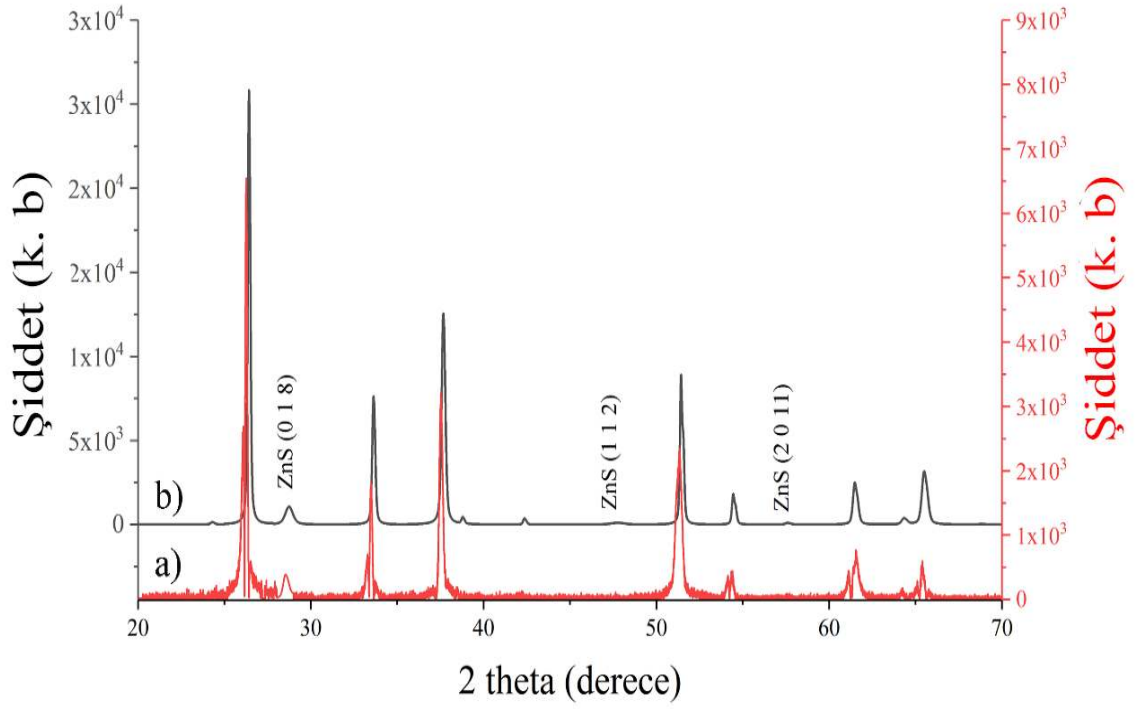


**Şekil 5.1** Mikroskop cam alttaş üzerinde üretilen ZnS ince filmlerin xrd desenleri

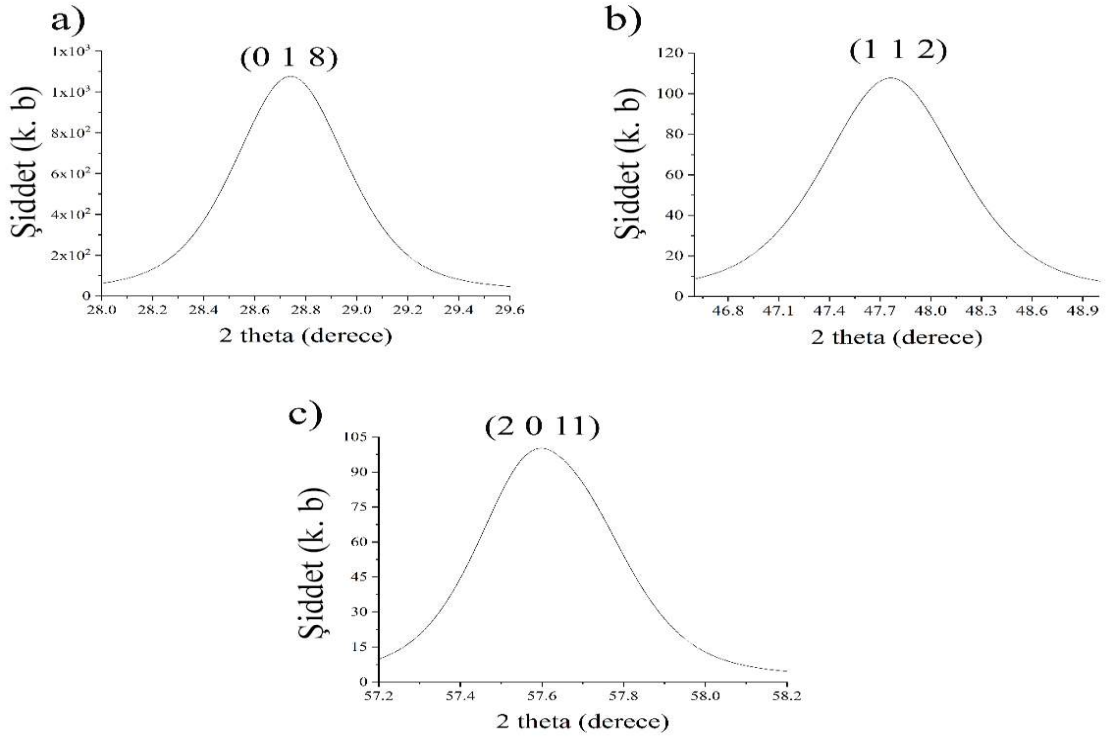
Numunelerin, tanecik büyüklüğü ( $D$ ), Denklem 4.3'te verilen Scherrer denklemi kullanılarak 30,3 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer TVA yöntemi ile mikroskop cam alttaş üzerine üretilen ZnS filmin nanoyapılı olduğunu gösterir. Bu değer N.Tajik'in glancing angle deposition (GLAD) tekniği ile elde ettiği numunelerin 20,8 nm'lik tanecik büyüklüğü değeri ile uyumludur [86].

Denklem 4.4 kullanılarak, dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ),  $1,09 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  olarak elde edilmiştir. Mikrostrain ( $\epsilon$ ) değeri Denklem 4.5 yardımıyla  $1,11 \times 10^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değer Haque'nin bulduğu  $1,16 \times 10^{-3}$  değeri ile uyumludur [87]. Ayrıca, stress ( $\xi$ ) değeri  $4,7 \times 10^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.2'de FTO kaplı cam alttaş üzerinde elde edilen ZnS filmin x ışını kırınım deseni ve boş FTO kaplı cam'ın x ışını kırınım deseni birlikte gösterilmiştir. İki kırınım deseni karşılaştırıldığında aradaki fark ZnS'ye ait olan piklerdir. Şekildeki desenlere göre FTO üzerine üretilen ZnS filmlerin  $28,7^\circ$ ,  $47,8^\circ$  ve  $57,6^\circ$   $2\theta$  değerlerinde gözlemlenen pikleri sırası ile (0 1 8), (1 1 2) ve (2 0 11) yansıma düzlemlerine aittir. Bu pikler yakınlaştırılmış olarak Şekil 5.3' te gösterilmiştir. Birden fazla pikin varlığı ve JCPDS kart No: 01 – 089 – 2143e göre ZnS filminin polikristal ve hegzagonal yapıya sahip olduğunu gösterir. XRD desenlerinde gözlenen pik şiddetlerinin büyük ve genişliklerinin dar olması üretilen filmlerin kristal kalitesinin iyi olduğunun bir göstergesidir. [56]. Elde edilen piklerin yarı pik genişliği (FWHM) olarak ifade edilen değerleri üç pik için sırası ile  $4,8 \times 10^{-3}$ ,  $8,4 \times 10^{-3}$  ve  $3,5 \times 10^{-3}$  radyan olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.2 a) FTO kaplı camın XRD deseni b) FTO kaplı cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin XRD deseni



Şekil 5.3 FTO kaplı cam alttaş üzerindeki a) (0 1 8), b) (1 1 2) ve c) (2 0 11) ZnS pikleri

Denklem 4.2 kullanılarak FTO alttaş üzerine kaplanan ZnS filminde tercihli yönelim (0 1 8) piki için 0,126 , (1 1 2) piki için 0,009 ve (2 0 11) piki için 2,863 olarak



hesaplanmıştır. Bu sonuca göre FTO alttaş üzerine üretilen ZnS ince filminde TC değeri (2 0 11) düzlemi için 1'den büyük olduğundan tercihli yönelim bu düzlem boyuncadır.

ZnS filminin, tanecik büyüklüğü ( $D$ ), Denklem 4.3'te verilen Scherrer formülü ile (0 1 8) piki için 30,6, (1 1 2) piki için 18,4, ve (2 0 11) piki için 46,7 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değerler N. Tajik'in elde ettiği 28 nm değerine yakındır [86]. Hesaplanan ortalama tanecik boyutu 32 nm dir. Ortalama tanecik büyüklüğü yaklaşık 100 nm'yi aşmayan malzemeler genellikle nanokristal veya nanoyapılı olarak adlandırılır [88].

Dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ), Denklem 4.4 kullanılarak (0 1 8) piki için  $1,06 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ , (1 1 2) piki için  $2,94 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ , (2 0 11) piki için  $0,46 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Haque ve Sarma'nın bulduğu 0,38 ile  $1,91 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  arasında çıkan sonuçları ile uyumludur [87, 89]. Mikrostrain ( $\varepsilon$ ) değerleri Denklem 4.5 kullanılarak, elde edilen üç pik için sırası ile  $1,15 \times 10^{-3}$ ,  $1,92 \times 10^{-3}$ ,  $0,76 \times 10^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. Stress değerleri Denklem 4.6 kullanılarak üç pik için sırayla  $4,6 \times 10^{-3}$ ,  $4,7 \times 10^{-3}$ ,  $1,6 \times 10^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. Düşük stress değerleri, üretilen ZnS filminin örgü kusurlarının azlığına işaret eder. Kusurların azlığı da elde edilen filmin daha iyi kristalleşmesi anlamına gelir.

Kristal yapılarda a, c örgü sabiti değerleri Miller indislerinin örgü bağıntıları ile ilgilidir, Denklem 4.8 kullanılarak örgü sabitleri,  $a = 3,812 \text{ Å}$  ve  $c = 70,718 \text{ Å}$  olarak hesaplanmıştır. Elde edilen a ve c değerleri ASTM kartında belirlenen  $a = 3,823 \text{ Å}$ ,  $c = 68,728 \text{ Å}$  standart değerlerine çok yakındır. Elde edilen filmlerin örgü sabitleri a boyutunda daralırken c boyutunda artış göstermiştir.

## 5.2 Optiksel Özellikler

ZnS filmlerin kırılma indisi ( $n$ ), yansımaya ( $R$ ), sönüm sabiti ( $K$ ), yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) absorpsiyon ( $A$ ) ve geçirgenlik ( $T$ ) gibi optik özellikleri incelenmiş ve optiksel yöntem aracılığı ile kalınlıkları belirlenmiştir.

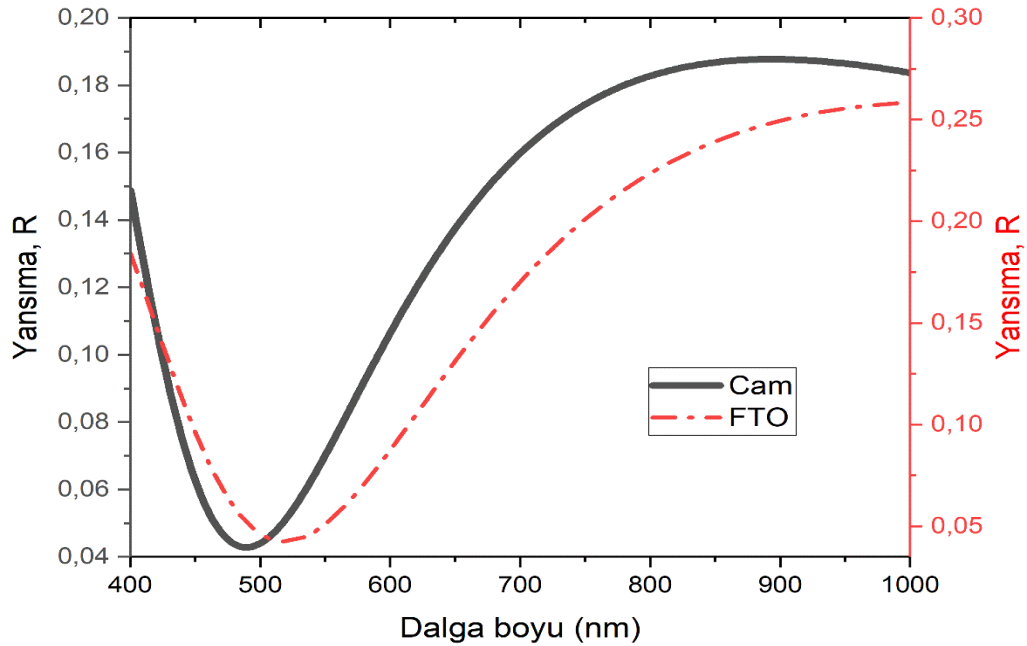
### 5.2.1 ZnS filmlerin 400-1000nm dalga boyu aralığında yansımaya, kırılma indisi ve kalınlıklarının belirlenmesi

ZnS filmlerin yansımaya, kırılma indisi ve kalınlıkları 400–1000 nm dalga boyu aralığında spektroskopik yansımaya yöntemi ile filmetrics F20 cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Spektroskopik yansımaya ölçümü, ince filmlerin kalınlıklarını ve optik sabitlerini belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. ZnS filmlerinin yansımaya karşı



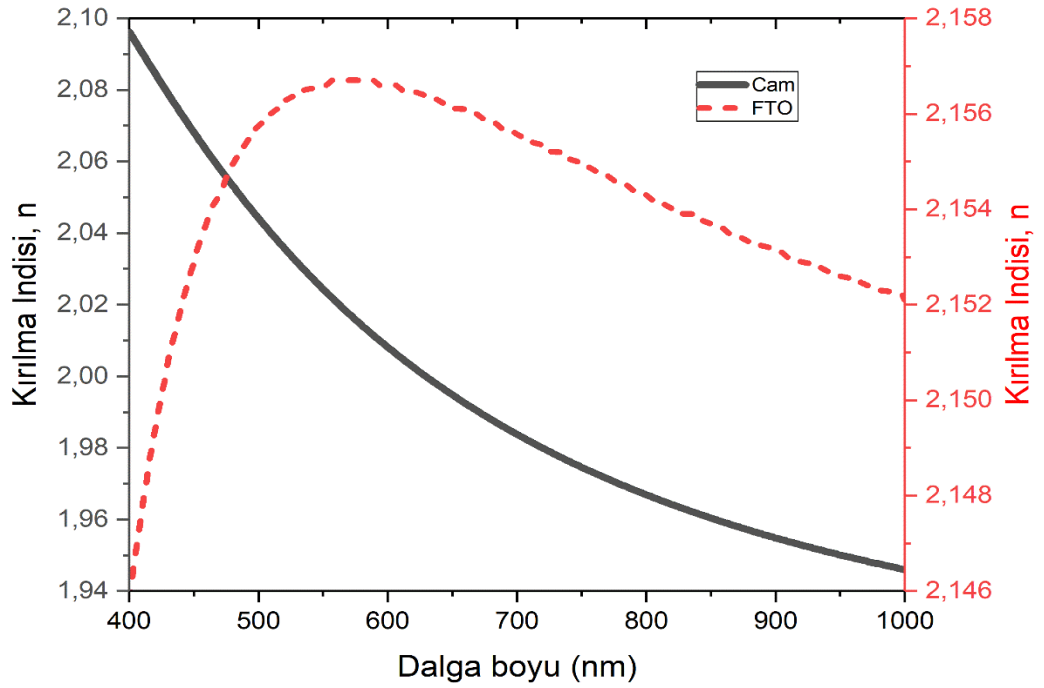
dalga boyu grafikleri Şekil 5.4'te verilmiştir. Yansımaya değerlerinin görünür bölge içerisinde mikroskop cam alttaşı üzerindeki ZnS filmi için 400–500 nm aralığında artan dalga boyu ile azaldığı, 500 nm'den büyük dalga boylarında dalga boyu ile beraber arttığı görülmektedir. FTO kaplı cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS filminde görünür bölgede 400–535 nm aralığında artan dalga boyu ile yansımaya da azalış, 535 nm den itibaren artan dalga boyu ile yansımada artış görülmektedir. Her iki ZnS filmi için de yansımının düşük olduğu görülmektedir. Örgü kusurları, tane sınırları, küçük tanecikler ve diğer kristal oluşumundan kaynaklanan kusurlar düşük yansımaya değerinin sebebi olarak görülmektedir. Mikroskop cam alttaşı üzerine üretilen ZnS filminde olduğu gibi küçük tanecik boyutuna sahip materyaller düşük yansımaya özelliği gösterirler [90, 91]. Sonuç olarak optik yansımaya spektrumu xrd analizi sonucunda bulunan küçük tanecik boyutu sonucu ile uyumludur.



**Şekil 5.4** ZnS filmlerin mikroskop cam ve FTO kaplı cam alttaşı üzerine yansımaya eğrileri

Mikroskop cam alttaşı üzerine üretilen ZnS ince filminin 400–1000 nm aralığındaki kırılma indisine karşı dalga boyu grafiği Şekil 5.5'te verilmiştir. Mikroskop cam alttaşı üzerine üretilen ZnS filminin görünür bölgedeki kırılma indisleri artan dalga boyuna karşılık 2,09 değerinden 1,99 değerine azalmıştır ve bu değerler literatürde S.Lindroos [92] tarafından bulunan 2,19 – 2,07 aralığındaki değerler ile uyumludur. Artan dalga boyuna bağlı olarak kırılma indisindeki azalma normal dispersiyona karşılık gelir [93].

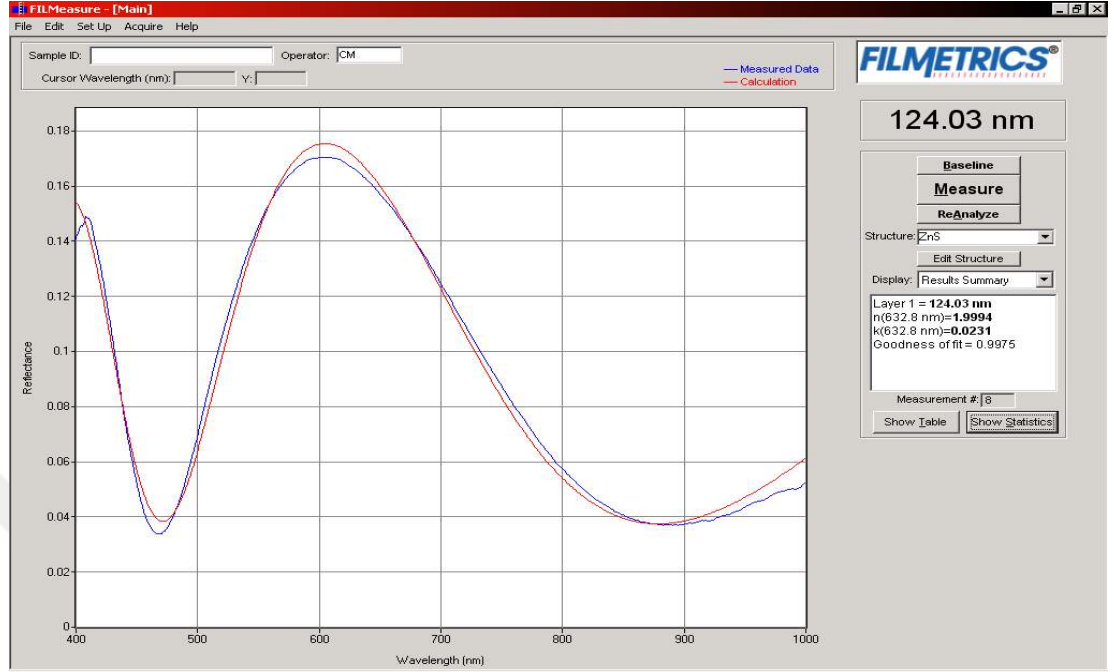
FTO kaplı cam alttaşı üzerine üretilen ZnS ince filmin 400–1000 nm dalga boyu aralığındaki kırılma indisine karşı dalga boyu grafiği de Şekil 5.5’te verilmiştir. FTO kaplı cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS ince film için kırılma indisi 400– 600 nm dalga boyu aralığında, artan dalga boyu ile beraber 2,146’dan 2,157’ye artmıştır. Daha sonra 600–1000 nm dalga boyu aralığında dalga boyu arttıkça 2,157 değerinden 2,152 değerine doğru azalmıştır. 400– 600 nm dalga boyları aralığındaki kırılma indisindeki artış normal olmayan dispersiyon, 600–1000 nm dalga boyları aralığındaki kırılma indisindeki azalış normal dispersiyona karşılık gelir. FTO alttaşı için elde edilen bu değerlerin S. Ben Ameer’in rapor edilen 2,15 değeri ile uyum sağladığı görülmüştür [94]. Belirlenen kırılma indisleri kullanılan alttaşa göre farklılık göstermektedir-



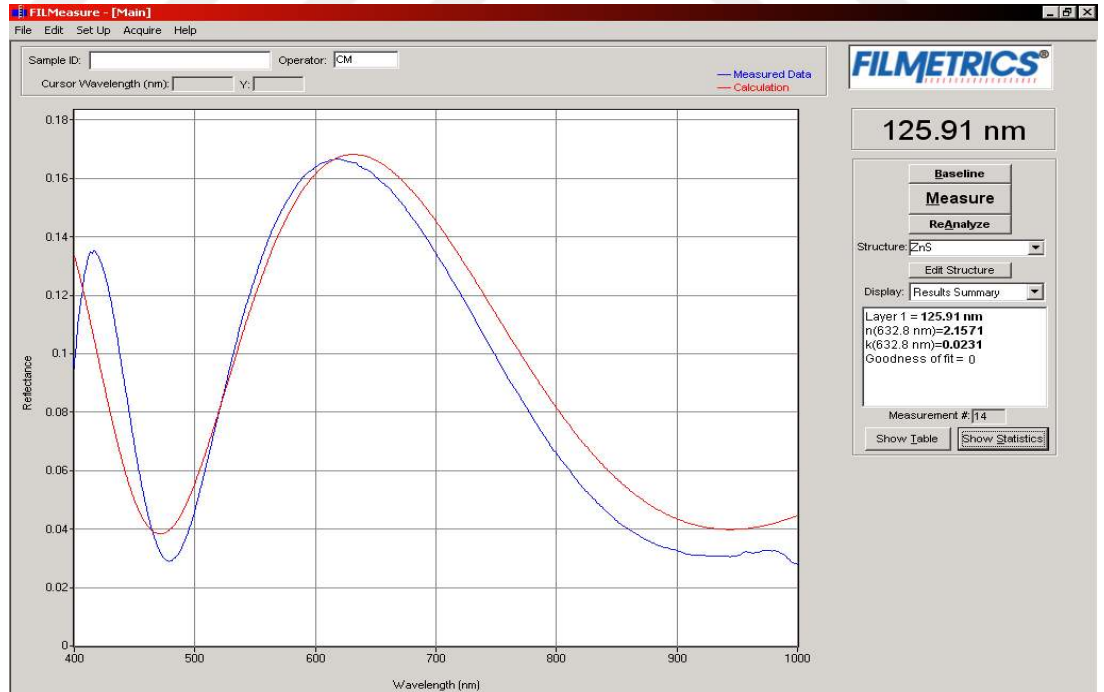
Şekil 5.5 Mikroskop cam ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen ZnS filmlerin dalga boyuna karşı kırılma indisleri

ZnS filmlerin kalınlığını spektroskopik yansımaya yöntemi ile belirlemek mümkündür. 400–1000 nm dalga boyu aralığında ZnS filminin kalınlığını belirlemek için yapılan çalışmada, Şekil 5.6 ‘da görüldüğü gibi goodness of fit (GOF) değeri mikroskop cam alttaşı için 0,99 olarak saptanmış ve ZnS filminin kalınlığı 124 nm olarak belirlenmiştir. FTO kaplı cam alttaşı üzerine üretilen ZnS filminin kalınlığının

belirlenmesinde ölçülen ve hesaplanan veriler Şekil 5.7'de görüldüğü gibi tam olarak örtüşmemesine rağmen film kalınlığı yaklaşık 126 nm olarak belirlenmiştir.



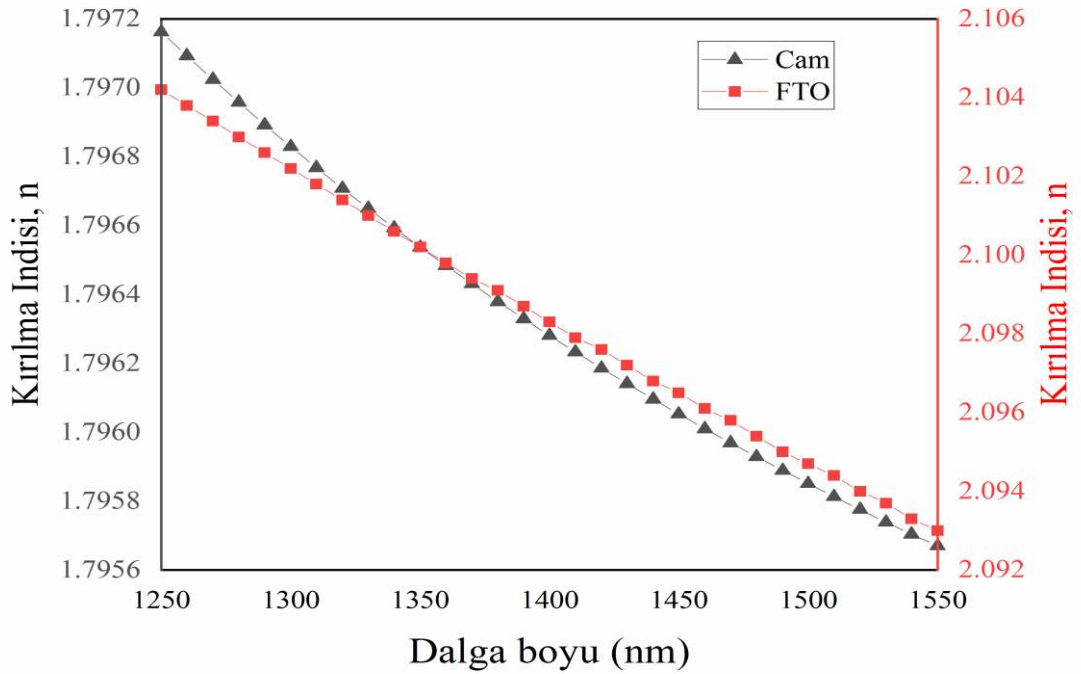
Şekil 5.6 Mikroskop cam alttaş üzerinde üretilen ZnS film kalınlığının spektroskopik yansıma yöntemi ile belirlenmesi



Şekil 5.7 FTO kaplı cam alttaş üzerinde üretilen ZnS film kalınlığının spektroskopik yansıma yöntemi ile belirlenmesi

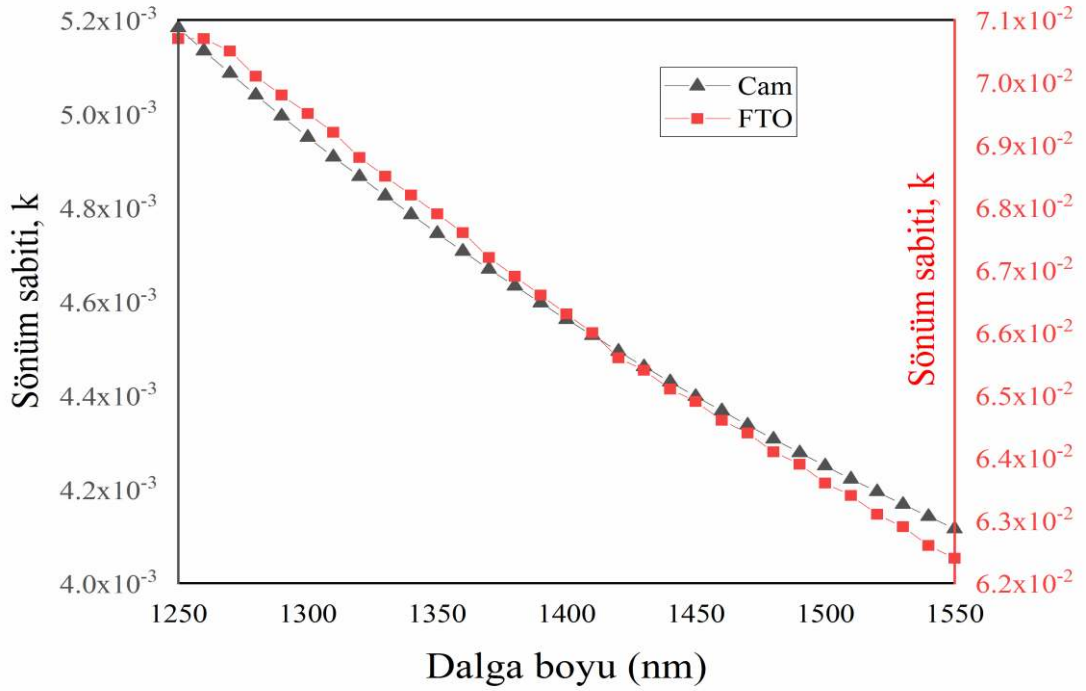
### 5.2.2 ZnS filmlerin 1250 – 1550 nm dalga boyu aralığında kırılma indisi ve sönüm katsayısının belirlenmesi

ZnS ince filmlerin kırılma indisleri ve sönüm sabitleri ile kalınlıkları 1250–1550 nm dalga boyu aralığında spektroskopik elipsometre ile belirlenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında ve  $75^\circ$  geliş açısı ile gerçekleştirilmiştir. Kırılma indisinin dalga boyuna göre değişim grafiği Şekil 5.8’de verilmiştir. Her iki alttaş içinde artan dalga boyu ile kırılma indisi değerinin azaldığı görülmektedir. Dalga boyunun artmasına karşılık kırılma indisindeki azalış spektroskopik yansıma ölçümlerinde de gözleendiği gibi normal dispersiyona karşılık gelir [93].



Şekil 5.8 Mikrooskop cam ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen ZnS filmlerin dalga boyuna karşı kırılma indislerinin değişimi

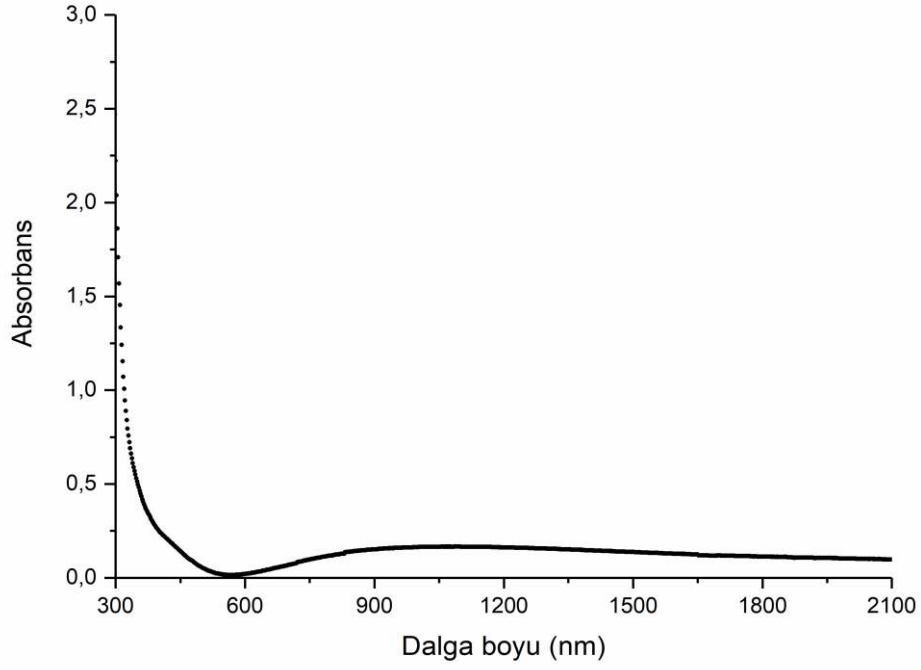
Sönüm katsayısının dalga boyuna göre değişim grafiği Şekil 5.9’da verilmiştir. Sönüm katsayıları mikrooskop cam alttaş üzerindeki ZnS ince film için 1250–1550 nm artan dalga boyu aralığında yaklaşık  $5,2 \times 10^{-3}$ ’ten  $4,1 \times 10^{-3}$  değerine azalırken, FTO kaplı cam alttaş için yaklaşık  $7,1 \times 10^{-3}$ ’ten  $6,24 \times 10^{-3}$  değerine azalmıştır. ZnS ince filmleri için yapılan spektroskopik elipsometre ölçümlerinde mikrooskop cam ve FTO kaplı cam alttaşlar için belirlenen ortalama karekök hata payı sırası ile 0,03 ve 0,05 olarak bulunmuştur.



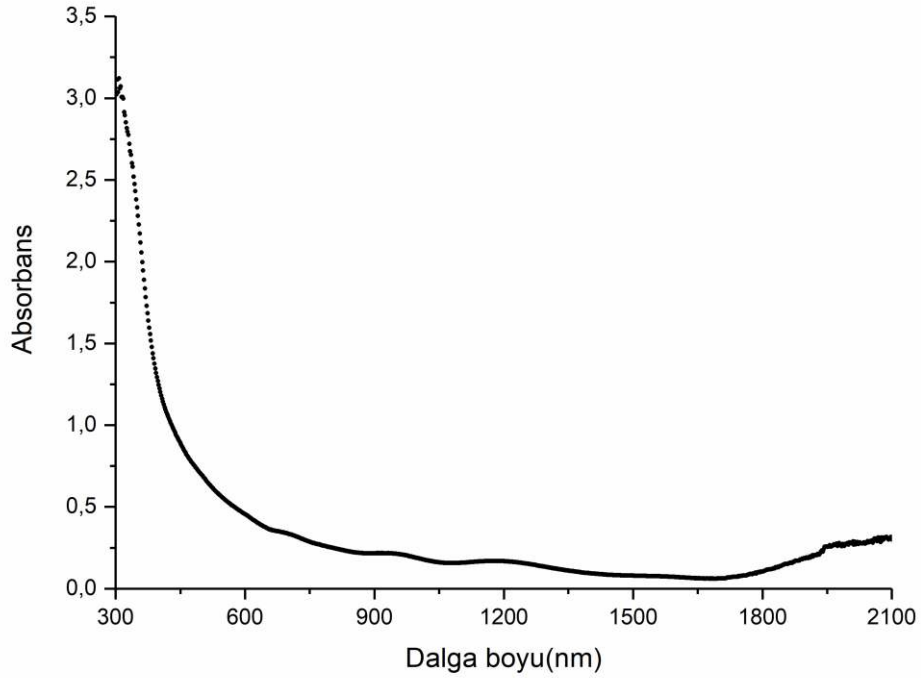
Şekil 5.9 Mikroskop cam ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen ZnS filmlerin dalga boyuna karşı sönüm sabitleri

### 5.2.3 Yasak enerji aralığının belirlenmesi

ZnS filmlerin yasak enerji aralığını belirlemek için optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Mikroskop ve FTO kaplı cam alttaşları üzerinde üretilen ZnS ince filmlerin absorpsiyon ve geçirgenlik özellikleri, 300–2100 nm dalga boyu aralığında Shimadzu Solid Spec – 3700 DUV spektrofotometre ölçüm cihazı ile araştırılmıştır. ZnS filmlerin absorpsiyona karşı dalga boyu değişim grafikleri mikroskop cam alttaş için Şekil 5.10'da ve FTO kaplı cam alttaş için Şekil 5.11'de verilmiştir. Mikroskop cam alttaş üzerinde üretilen ZnS ince filmin absorbans-dalga boyu değişim grafiğine göre absorbans, dalga boyu 560 nm'den itibaren artmaya başlamış ve yaklaşık 350 nm'den itibaren hızlı bir artış göstermiştir. FTO kaplı cam alttaş üzerine üretilen ZnS filmi için absorbans, yaklaşık 650 nm'den itibaren artmaya başlamış ve yaklaşık 400 nm'den itibaren hızlı bir artış göstermiştir.



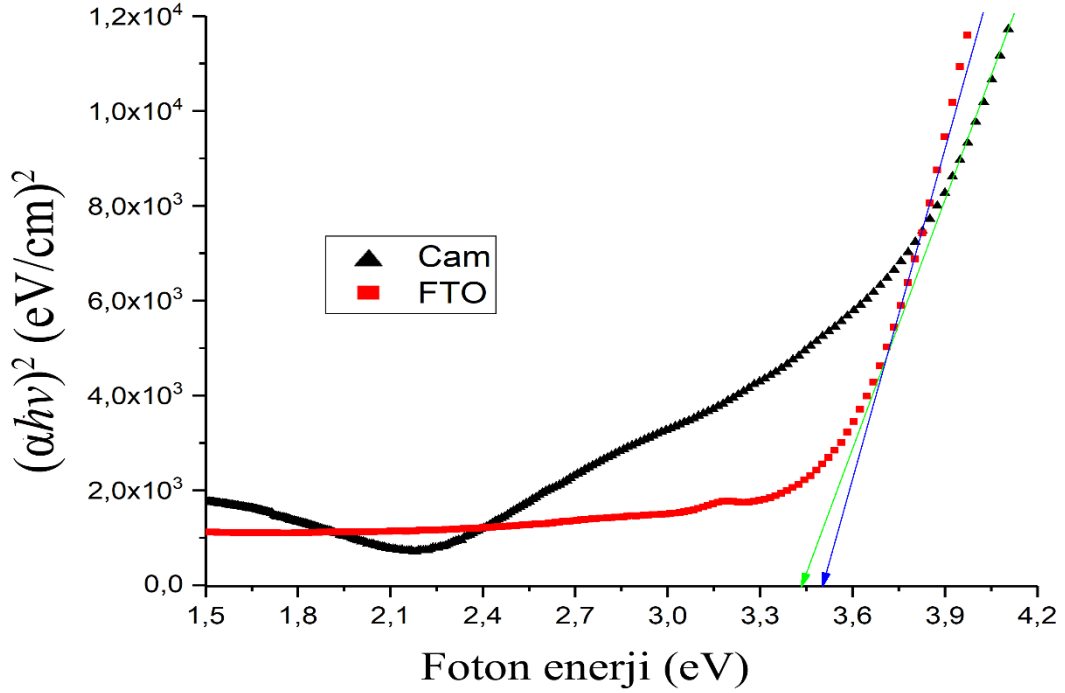
**Şekil 5.10** Mikroskop cam alttaş üzerine kaplanmış ZnS ince filmlerin absorbans spektrumu



**Şekil 5.11** FTO kaplı cam alttaş üzerine kaplanmış ZnS ince filmlerin absorbans spektrumu

Yasak enerji aralığı, filmlerin temel absorbans spektrumları kullanılarak çizilen  $(ah\nu)^{1/n} \sim h\nu$  değişim grafiğinden belirlenir. Bu değişimin lineer kısmının doğrultusunun

$h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir [95]. ZnS ince filmlerin  $h\nu$  ye karşı  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  grafikleri  $n$ 'nin direkt ve indirekt geçişlerine karşılık gelen (1/2, 3/2, 2, 3) değerleri için ayrı ayrı çizilmiştir.  $n$  yerine 1/2 konulduğunda en iyi doğrusallık elde edilmiştir. Bu sonuç bize filmlerin izinli direkt geçişe sahip olduğunu gösterir.

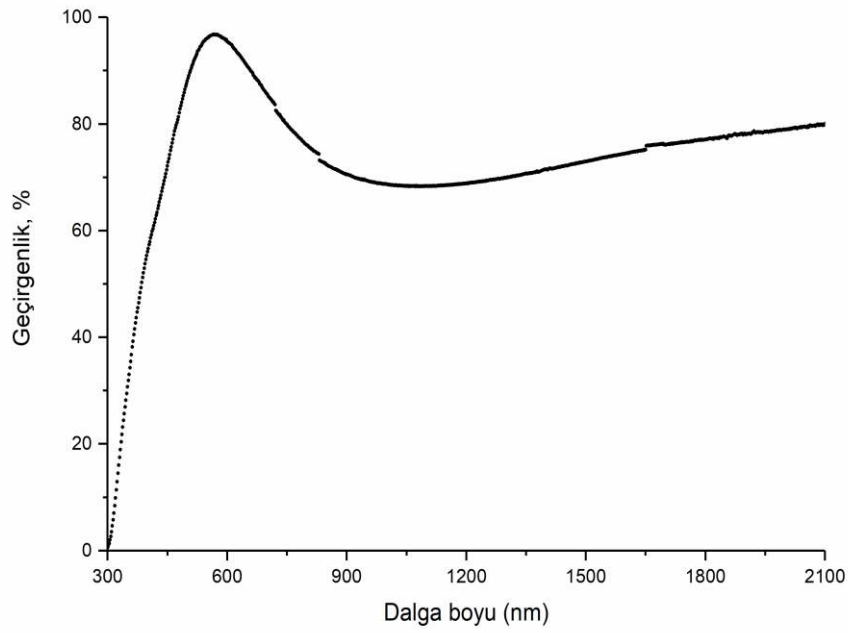


Şekil 5.12 Mikroskop ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine kaplanmış ZnS filmlerin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri

ZnS filmlerin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafiği Şekil 5.12' de verilmiştir. ZnS filmlerin yasak enerji aralığı değerleri FTO kaplı cam alttaş ve mikroskop cam alttaşta için sırası ile 3,5 ve 3,44 eV olarak belirlenmiştir. Bu değerler J. Hong [96] tarafından 3,4–3,49 eV, N. Rahimzadeh [97] tarafından 3,2–3,56 eV, Md. A. Shakil [98] tarafından 3,49–3,8 eV ve F. Haque [87] tarafından 3,22–3,44 eV olarak rapor edilen değerler ile uyum içerisindedir.

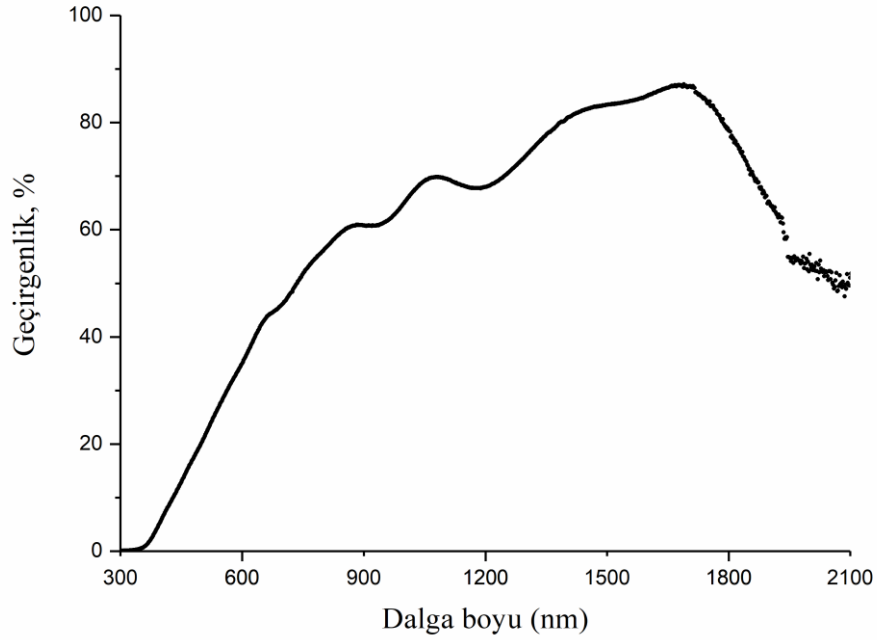
ZnS ince filmlerin geçirgenlik – dalga boyu değişim grafiği mikroskop cam ve FTO kaplı cam alttaş filmler için sırası ile Şekil 5.13 ve 5.14'te verilmiştir. Elde edilen geçirgenlik spektrumlarına göre mikroskop camı üzerinde üretilen ZnS filminde geçirgenlik değerleri, 300–600 nm dalga boyu aralığında keskin bir artış göstererek yaklaşık 600 nm dalga boyu civarında %98 pik değerine ulaşmıştır. 600 nm'den sonra azalmaya başlamış ve 1000 nm civarında yaklaşık %68'e düşmüştür. 1000 nm'den sonra geçirgenlikte artan dalga boyu ile beraber yavaş bir artış göstermiştir.

FTO kaplı cam alttaş üzerine üretilen ZnS filminin geçirgenlik değerleri, görünür dalga boyu aralığında düşüktür. Geçirgenlik yaklaşık 1700 nm dalga boyunda %88'lik en yüksek değerine ulaşıp 1800 nm den sonra hızla azalmıştır. Spektrumda görülen girişim saçakları ZnS filmlerinin pürüzsüzlüğünün bir göstergesidir [60]. Elde edilen geçirgenlik verileri literatür de bulunan yaklaşık %85 lik geçirgenlik değerleri ile uyum sağladığı görülmüştür [99-101].



**şekil 5.13** Mikroskop camı üzerinde üretilen ZnS ince filmin geçirgenlik spektrumu



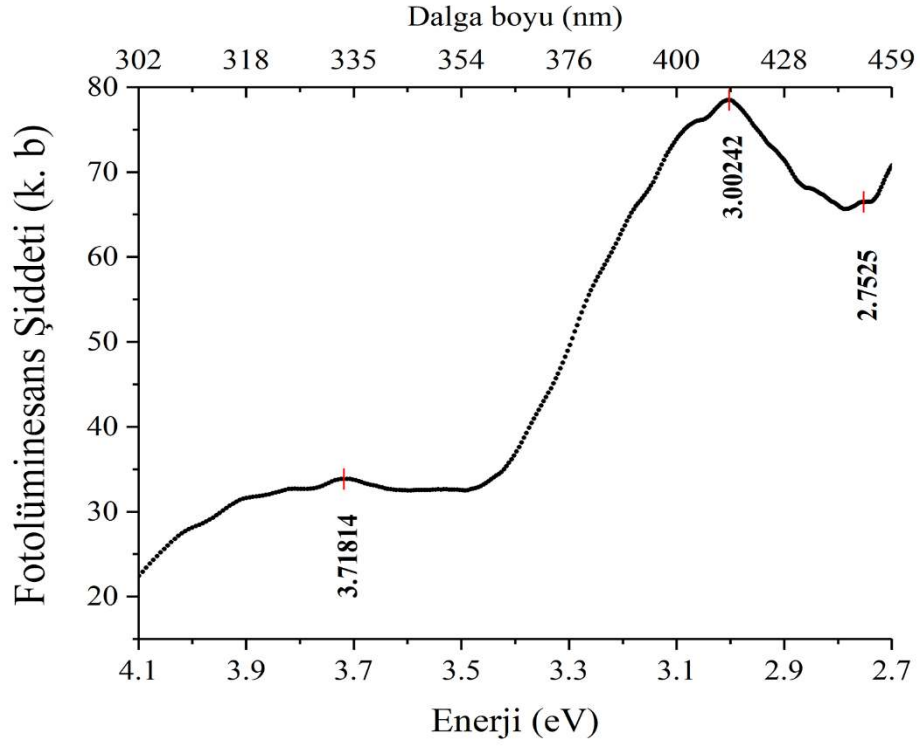


Şekil 5.14 FTO kaplı cam üzerinde üretilen ZnS ince filmin geçirgenlik spektrumu

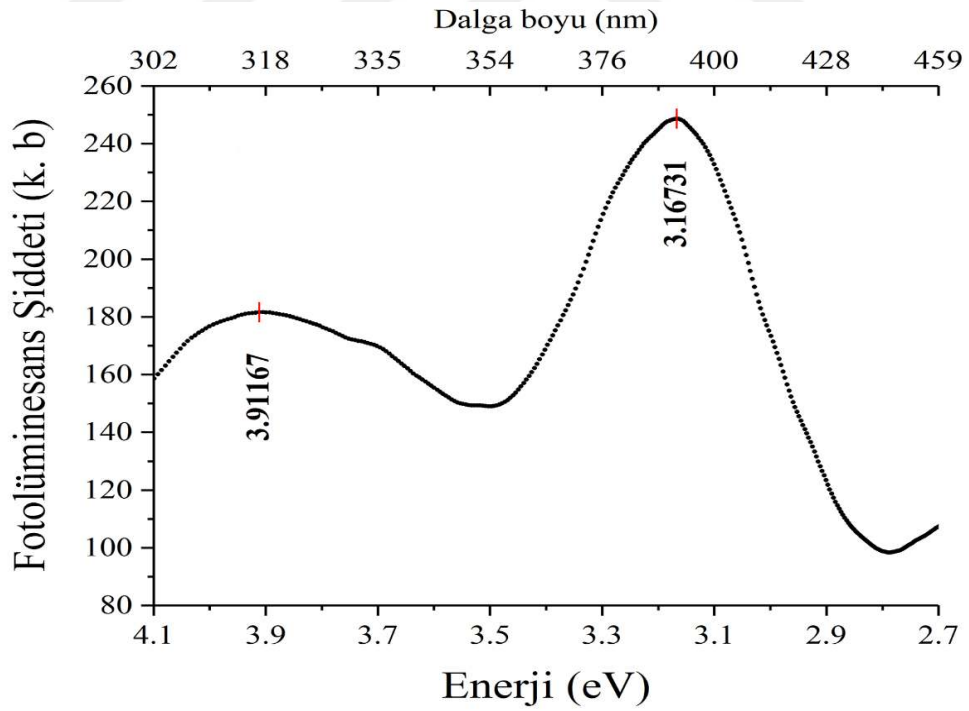
#### 5.2.4 Fotolüminesans ölçümleri

Fotolüminesans farklı malzemelerin kristal kalitesini, kristalleşme kusurlarını ve optiksel yasak enerji aralığını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Fotolüminesans ölçümleri 300–460 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.15'te mikroskop cam alttaş üzerinde üretilen ZnS ince filmin fotolüminesans şiddetine karşı enerji ve dalga boyu grafiği verilmiştir. ZnS ince filmi sırasıyla 2,75 eV, 3 eV ve 3,72 eV'da üç farklı pik göstermektedir. Fotolüminesans spektrumunda birden fazla pikin olması üretilen filmde çeşitli doğal kusur seviyelerinden kaynaklanabilir [97]. Yaklaşık 450 nm deki emisyon piki için Xu ve arkadaşlarına [102] göre iletim bandı ile yasak enerji aralığında yer alan t enerji seviyesi arasındaki geçişe bağlıdır. Bu nedenle, yaklaşık 450 nm'deki pikin doğal kusurlardan kaynaklanması gerektiği öngörülmüştür. 414 nm civarındaki pik kükürt boşluğundan kaynaklanan donör ile valans bandı arasındaki rekombinasyondan dolayı oluşmaktadır [103]. Üçüncüsü yaklaşık 333 nm'ye karşılık gelen 3,7 eV piki ise serbest taşıyıcıların ZnS'nin iletim bandının alt sınırına değil de, daha üst seviyelerine çıkmış olmasından kaynaklanabilir [104].



**Şekil 5.15** Mikroskop camı üzerine kaplanmış ZnS filmlerin Fotolüminesans şiddetine karşı enerji ve dalga boyu grafiği



**Şekil 5.16** FTO kaplı cam üzerindeki ZnS filmlerin Fotolüminesans şiddetine karşı enerji ve dalga boyu grafiği

Şekil 5.16’da FTO alttaş üzerinde üretilen ZnS ince filmin fotolüminesans şiddetine karşı enerji ve dalga boyu grafiği verilmiştir. ZnS film sırasıyla 3,17 eV ve 3,9 eV’da iki

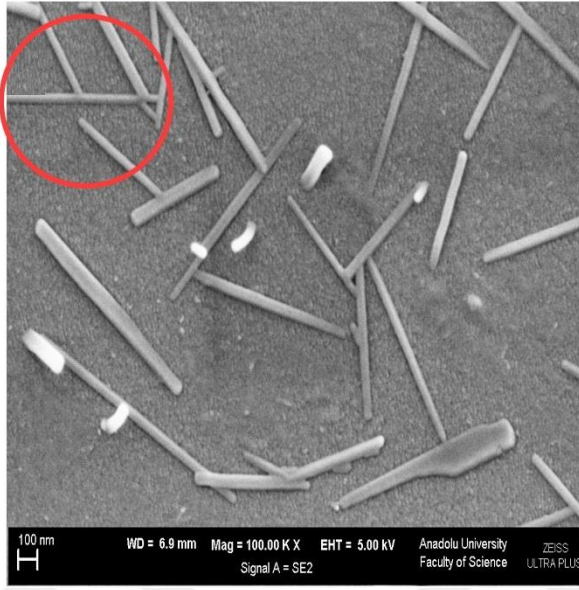
farklı pik göstermektedir. 3,17 eV'da olan pik yaklaşık 392 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir ve elde edilen yapıdaki çinko atomlarının sülfür atomlarından fazla olduğunu göstermektedir [97]. Bu durum sülfür boşluğu ve sülfür kafes kusurlarından kaynaklanabilir [105]. 316 nm dalgaboyu civarındaki 3,9 eV'a karşılık gelen pik bulk ZnS'de gözlenenden pikin enerji değerinden daha büyüktür. Yasak enerji aralığının ZnS'nin bulk değerine göre kayma göstermesi kuantum boyut etkisinden kaynaklanabilir [104]. Bu etki yarıiletkenin tanecik boyutu yaklaşık bulk Bohr exciton yarıçapına eşit veya daha küçükse gözlenir. XRD analizleri sonucunda FTO kaplı cam alttaş üzerinde üretilmiş ZnS ince filminin tanecik boyutu (32 nm) Bohr excitonic yarıçapından (2,5 nm) [30] büyük olduğu için yasak enerji aralığındaki kaymanın sebebi olamaz. Bu sebeple, yasak enerji aralığındaki kayma film kalınlığı, tanecik boyutu, kusurlar ve morfolojik özelliklerden kaynaklı olabilir [105, 106].

### **5.3 Morfolojik Özellikler**

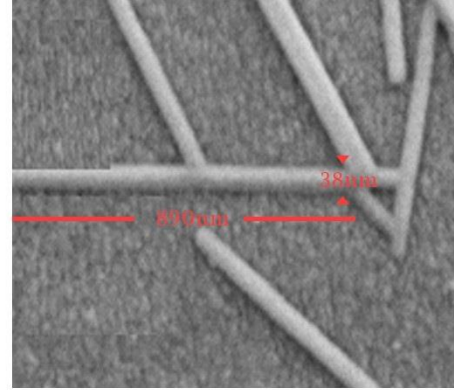
TVA metodu ile mikroskop cam ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerinde üretilen ZnS ince filmlerin morfolojik özellikleri Atomik Kuvvet Mikroskobu ve Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ile yapılmıştır.

#### **5.3.1 Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ölçümleri**

Mikroskop cam alttaş üzerine kaplanan ZnS ince filmin 100 kX büyütmede FESEM görüntüsü Şekil 5.17'de verilmiştir. FESEM görüntüsünde, filmin düzgün olduğunu ve nanometre boyutundaki kristalciklerin homojen dağılımından oluştuğu söylenebilir. FESEM görüntüsünde üstte farklı çap ve uzunluğa sahip nano-tellerden ve altta nano kristalciklerden oluşan çift tabakalı büyüme açıkça görülmektedir. Şekil 5.17.a'daki seçilen kırmızı daireli kısımdaki nanotellerin boyutları Şekil 5.17.b'de görüldüğü gibi çapı yaklaşık 38 nm ve uzunluğu yaklaşık 890 nm civarındadır. Nanotellerin bir araya gelerek oluşturdukları nanoçubuklar materyalin yüzeyine paralel olarak büyümüşlerdir. XRD analizleri sonucunda elde edilen ortalama tanecik boyutu (30.2 nm) sonuçları dikkate alındığında ortalama 30 adet ZnS taneciği bir araya gelerek bir nanotel oluşturmuştur. Bu nanoçubukların altında yer alan nanokristalciklerin alttaşın üzerini homojen şekilde kapladığı görülmektedir. Film yüzeyinde çatlaklara rastlanmamıştır.



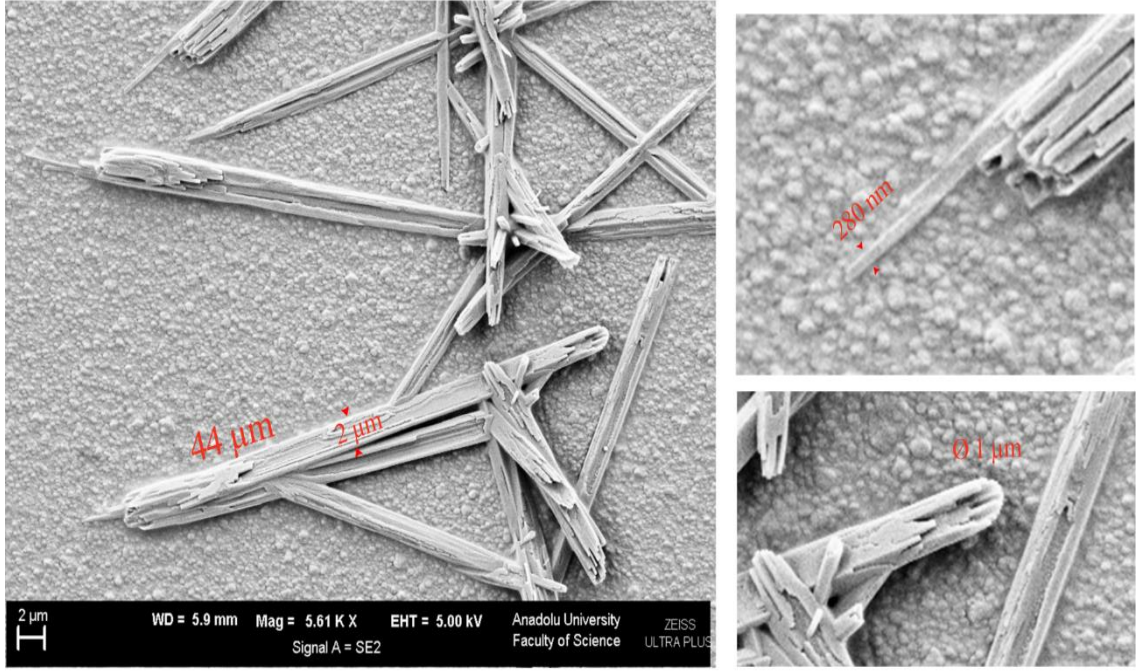
a)



b)

**Şekil 5.17** Mikroskop cam alttaş üzerinde üretilen ZnS ince filmin a) FESEM görüntüsü, b) nanotelin boyutları

FTO kaplı cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin 5.6 kX büyütmede FESEM görüntüsü Şekil 5.18’de gösterilmiştir. FESEM görüntüsü, filmin düzgün olduğunu ve nanometre boyutundaki kristalciklerin homojen dağılımından oluştuğunu göstermektedir. FESEM görüntüsünde, üstte yüzeye paralel ve rastgele dağılmış, farklı çap ve uzunluğa sahip ağzı açık nano tüplerin bir araya gelerek oluşturdukları farklı çaplardaki nanotüp yapılardan ve altta homojen dağılıma sahip nanokristalciklerden oluşan çift tabakalı büyüme açıkça görülmektedir. Çapları yaklaşık 280 nm olan nano tüpler bir araya gelerek uzunlukları yaklaşık 4,8  $\mu\text{m}$  ve çapı yaklaşık 2  $\mu\text{m}$  olan nanotüp yapıları oluşturmuşlardır [105, 107]. FTO kaplı cam alttaş üzerinde oluşturulan filmin yüzeyinde çatlaklara rastlanmamıştır.



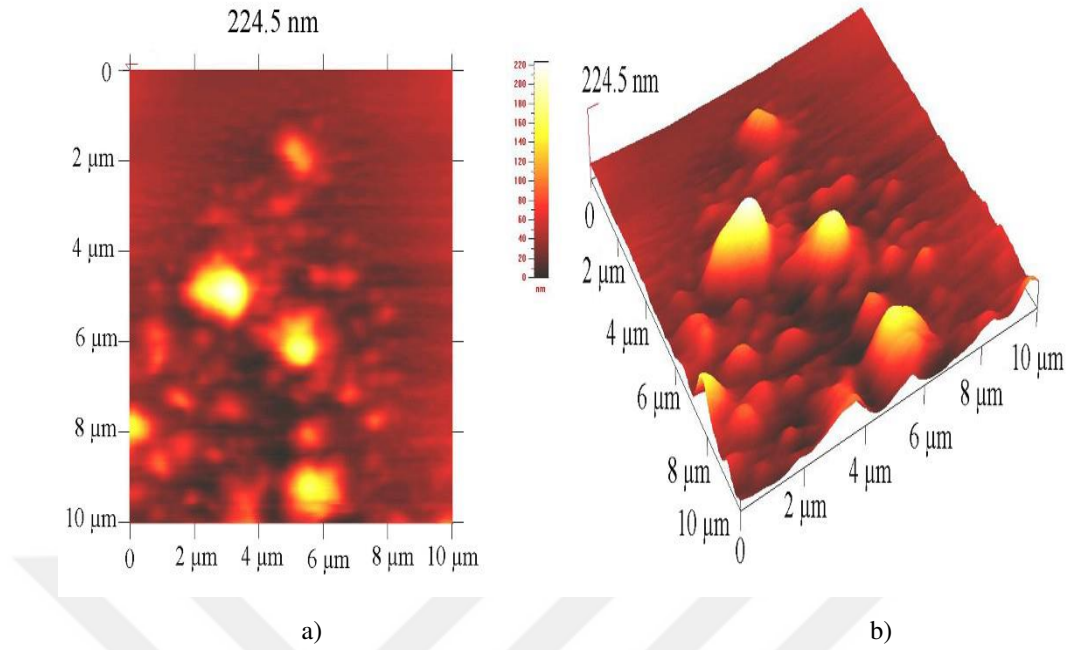
Şekil 5.18 FTO kaplı cam alttaş üzerinde üretilen ZnS ince filmin FESEM görüntüsü

### 5.3.2 Atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri

Termiyonik vakum ark tekniği ile farklı alttaşlar üzerinde üretilen ZnS ince filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Uygulama tarama açısı  $0^\circ$  ve tarama hızı 6 Hz'dir. ZnS ince filmlerinin 2 ve 3 boyutlu görüntüleri  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  ebatlarında alınmıştır.

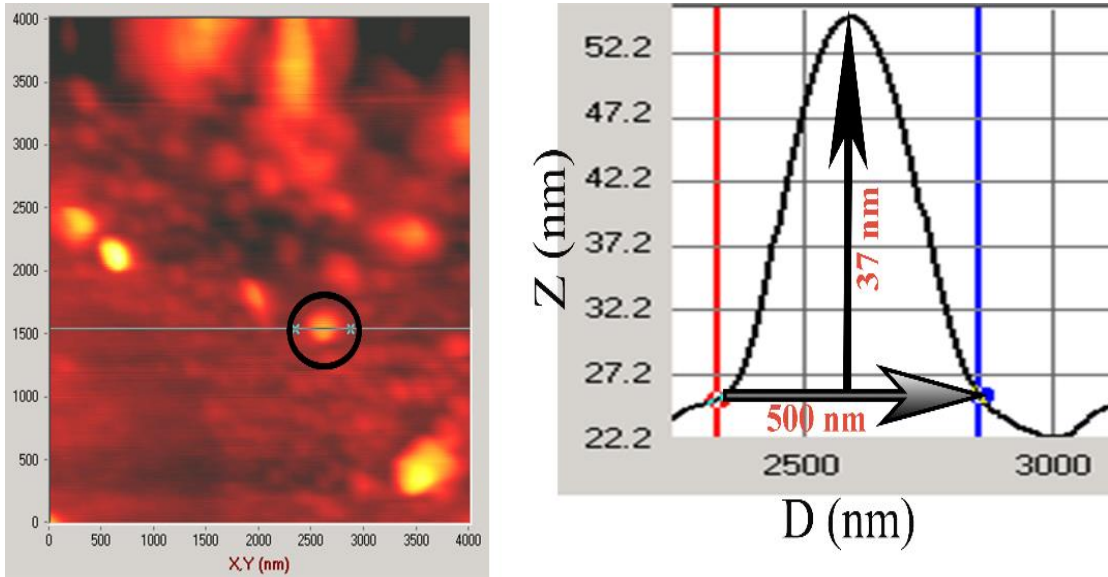
Şekil 5.19'da mikroskop cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsü verilmiştir. AFM görüntülerine bakıldığında koyu ve açık renkli bölgeler görülmektedir. Koyu renkli bölgeler çukurları temsil ederken, parlak bölgelerdeki kırmızıdan sarı renge doğru geçiş, tanecik yığılma yüksekliğinin arttığını ve en açık renkte pik yaptığını gösterir. 3 boyutlu görüntüde sarı bölge yoğunluğunun azlığı filmin pürüzsüz bir yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. Mikroskop cam alttaş üzerine elde edilen ZnS filminin AFM sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir.





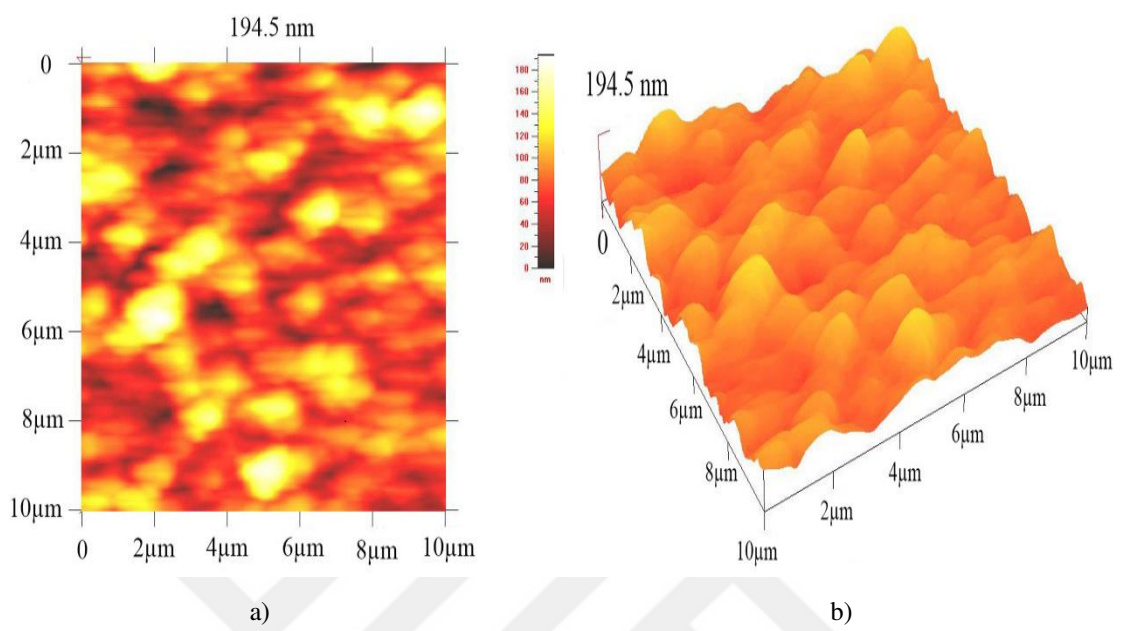
**Şekil 5.19** Mikroskop cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüsü

Şekil 5.20 ile mikroskop cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmlerin iki boyutlu AFM görüntüsü ve tanecik boyut analizi grafiği verilmiştir. Boyut analizi sonucunda, ince filmin ortalama karekök yüzey genişliği yaklaşık 37 nm olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç xrd analizinde 30,3 nm olarak elde edilen ortalama tanecik büyüklüğü değerine yakındır.



**Şekil 5.20** Mikroskop cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin iki boyutlu AFM görüntüsü ve tanecik boyut analiz grafiği

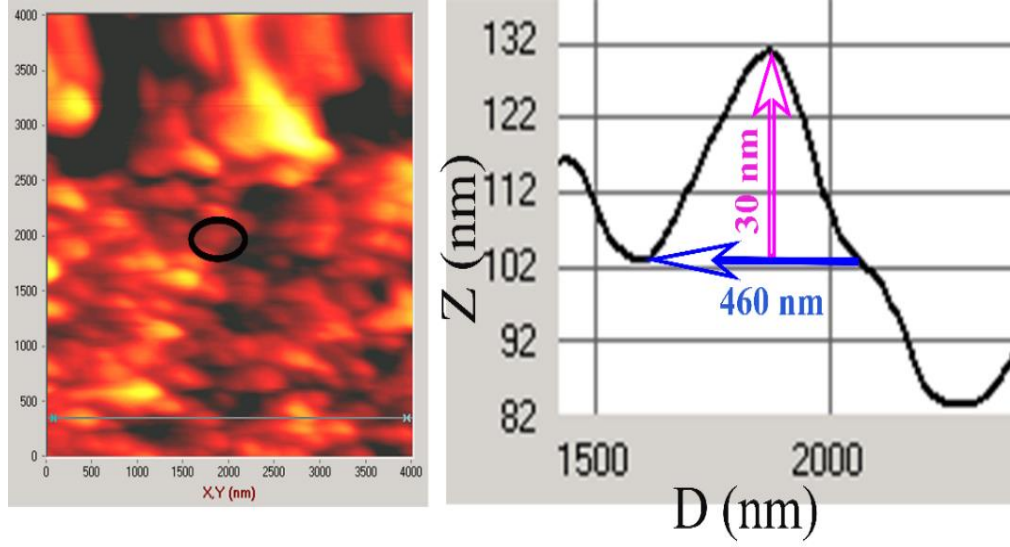
FTO alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüleri şekil 5.21’de verilmiştir. Üretilen ZnS ince filmlerinin taranan alandaki en dip nokta ile en yüksek nokta arasındaki mesafe 194.5 nm olarak llmştir.



**şekil 5.21** FTO kaplı cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin a) iki boyutlu b)  boyutlu AFM görüntüsü

FTO alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin iki boyutlu AFM görüntüsü ve tane boyut analizi grafiği şekil 5.22’de verilmiştir. Boyut analizi sonucunda, ince filmin ortalama karekök yüzey genişliği yaklaşık 190 nm olarak tespit edilmiştir. Bu değer xrd analizinde 32 nm olarak bulunan ortalama tanecik büyüklüğü değerinden büyüktür.

Üretilen ince filmlerin yüzey analizinden elde edilen ortalama yüzey pürüzlülüğü ile ortalama karekök pürüzlülük değerlerinin birbirine oranı her iki alttaş için 1,25 olarak hesaplanmıştır. Bu değer J. M. Baurah ve arkadaşlarının sonuçları (1,3) ile uyum içerisindedir [108]. Elde edilen sonuçlara göre, filmlerin yüzeyi homojen ve pürüzlülüğü düşüktür. Üretilen numunelerin yüzeylerinde boşluk ve çatlak gözükmemektedir. Her iki numunedeki ortalama yüzey pürüzlülüğü ve ortalama karekök pürüzlülük değerleri ZnS ince film yüzeyinde nano boyutlu yapıların varlığını ortaya koymakta ve mevcut araştırmalar ile uyumaktadır [16, 39, 108].



**Şekil 5.22** FTO kaplı cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin iki boyutlu AFM görüntüsü ve tanecik boyut analiz grafiği

**Tablo 5.1** ZnS ince filmlerin AFM sonuçları

| AFM data                           |          |                                    |          |
|------------------------------------|----------|------------------------------------|----------|
| ZnS – Mikroskop Cam                |          | ZnS – FTO kaplı cam                |          |
| Ortalama yükseklik                 | 43,09 nm | Ortalama yükseklik                 | 81,56 nm |
| Ortalama yüzey pürüzlülüğü         | 20,8     | Ortalama yüzey pürüzlülüğü         | 24,4 nm  |
| Ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü | 26,09    | Ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü | 30,54    |
| Ortalama karekök yüzey genişliği   | 37 nm    | Ortalama karekök yüzey genişliği   | 190 nm   |
| Skewness                           | 2,806    | Skewness                           | 0,587    |
| Kurtosis                           | 10,626   | Kurtosis                           | 0,418    |
| Tepe değer                         | 181,4 nm | Tepe değer                         | 113 nm   |
| Tepe çukur                         | 224,5    | Tepe çukur                         | 194,5    |



Microskop cam alttaş ve FTO kaplı cam alttaş üzerinde elde edilen ZnS filmlerin ortalama karekök yüzey genişliğindeki değerleri arasındaki fark (sırası ile 37 nm – 190 nm) büyüktür. FESEM görüntülerinde mikroskop cam alttaş üzerinde üretilen ZnS filmler nanotel oluşumu gözlenmiştir. FTO kaplı cam alttaş üzerinde üretilen filmlerde ise nanotüp oluşumları gözlenmiştir. Bilindiği gibi, nanotüpler genellikle daha aktif alanlar sağlayabilen geniş yüzey alanına sahiptir [105]. Dolayısı ile nanotüplerin ortalama karekök yüzey genişliği nano tellere göre daha büyüktür.



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, flor katkılı kalay oksit kaplı cam (FTO) ve mikroskop cam alttaşı üzerine termiyonik vakum ark (TVA) tekniği ile ZnS ince filmler üretilmiştir.

ZnS ince filmlerin elde edilen yapısal ölçüm sonucunda mikroskop cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS filmi tek kristal ve hegzagonal yapıda, FTO kaplı cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS ince filmi polikristal ve hegzagonaldir. FTO kaplı cam alttaşı üzerine üretilen ZnS filminin indekslenen piklerine ait tanecik büyüklüğü Scherrer formülü kullanarak (0 1 8) düzlemi için 30,6 nm, (1 1 2) düzlemi için 18,4 nm ve (2 0 11) düzlemi için 46,7 nm ve ortalama tanecik boyutu 32 nm olarak hesaplanmıştır. Mikroskop cam alttaşı üzerine üretilen ZnS filmine ait (0 1 8) düzlemi için tanecik boyutu 30,3 nm olarak hesaplanmıştır. Tanecik boyutu sonuçlarına bakıldığında her iki alttaşı üzerinde üretilen ZnS ince filmler nanoboyuta sahiptirler.

Dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ), FTO kaplı cam alttaşı üzerine kaplanan ZnS filmi için  $0,458 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  -  $2,938 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  aralığında ve mikroskop cam alttaşı üzerine kaplanan ZnS filmi için  $1,089 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. Mikrostrain ( $\epsilon$ ) değerleri FTO kaplı cam alttaşı için  $0,756 \times 10^{-3}$ - $1,916 \times 10^{-3}$  değerleri arasında ve mikroskop cam için  $1,166 \times 10^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. Tercihli yönelim FTO kaplı cam üzerine üretilen ZnS filmin için (2 0 11) ve mikroskop cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS ince filmi için (0 1 8) düzlemi boyuncadır. Ayrıca xrd desenlerinde gözlenen pik şiddetlerinin büyük ve genişliklerinin dar olması üretilen filmlerin kristal kalitesinin iyi olduğu anlamına gelmektedir.

400–1000 nm aralığındaki yansıma ölçümlerine göre FTO kaplı cam üzerinde üretilen ZnS film için görünür bölgede 400–535 nm aralığında artan dalgaboyu ile yansıma da azalış, 635 nm den itibaren artan dalgaboyu ile yansımada artış görülmektedir. Yansıma değerlerinin mikroskop cam alttaşı üzerindeki ZnS film için 400–490 nm aralığında artan dalga boyu ile azaldığı, 490 nm’den büyük dalga boylarında dalga boyu ile beraber arttığı görülmektedir. TVA yöntemi kullanılarak farklı alttaşlar üzerinde üretilen ZnS filmlerin yansıma değerleri düşüktür. Düşük yansıma değerinin örgü kusurları, tane sınırları ve küçük taneciklerden kaynaklandığı söylenebilir.

Spektroskopik yansıma yöntemi ile yapılan kırılma indisi ölçümlerine göre FTO kaplı cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS ince filminde, artan dalga boyu ile beraber kırılma indisi 400– 600 nm dalga boyu aralığında artarken 600–1000 nm dalga boyu aralığında azalmıştır. 400–600 nm dalga boyları aralığındaki kırılma indisindeki artış normal

olmayan dispersiyon ve 600–1000 nm dalga boyları aralığındaki kırılma indisindeki azalış normal dispersiyona karşılık gelir. Mikroskop cam alttaşı üzerine üretilen ZnS filminin görünür bölgedeki kırılma indisleri artan dalga boyuna karşılık 2,09 değerinden 1,99 değerine azalmıştır. Artan dalga boyuna bağlı olarak kırılma indisindeki azalma normal dispersiyona karşılık gelir.

1250–1550 nm dalga boyu aralığındaki elipsometrik ölçümlerde, her iki alttaşı üzerinde üretilen ZnS ince filmlerin, artan dalga boyu ile kırılma indisi değerinin azaldığı görülmüştür. Kırılma indisindeki bu azalma spektroskopik yansıma ölçümlerinde de belirlendiği gibi normal dispersiyona karşılık gelir.

TVA yöntemi ile üretilen ZnS ince filmlerin kalınlıkları 400–1000 nm dalga boyu arasında spektroskopik yasama yöntemi ile FTO kaplı cam alttaşı üzerindeki ZnS film için 126 nm ve mikroskop cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS film için 124 nm olarak belirlenmiştir.

ZnS ince filmlerin yasak enerji aralıklarını belirlemek için  $h\nu$  ye karşı  $(ah\nu)^{1/n}$  grafikleri çizilmiş ve filmlerin izinli direkt geçişe sahip olduğu saptanmıştır. ZnS filmlerin yasak enerji aralığı değerleri FTO kaplı cam alttaşı ve mikroskop cam alttaşı sırası ile 3,5 ve 3,44 eV olarak hesaplanmıştır.

Yapılan geçirgenlik spektroskopisi analizinde, FTO cam kaplı alttaşı üzerinde üretilen ZnS filmin geçirgenlik değerleri 1800 nm dalga boyunda en yüksek % 88 değerine ulaştıktan sonra hızla azalmıştır. Geçirgenlik-dalgaboyu grafiğinde görülen girişim saçakları ZnS filmlerinin pürüzsüzlüğünün az olduğunu göstermiştir. Mikroskop camı üzerinde üretilen ZnS filminde geçirgenlik, 300–600 nm dalga boyu aralığında hızla artmış 600 nm dalga boyunda % 98 değerine ulaştıktan sonra azalıp % 68 ‘e kadar düşmüştür. 1000 nm’den sonra artan dalga boyu ile beraber yavaşça artış göstermiştir. Bu sonuçlara göre geçirgenlik hem 300-2100 nm dalga boyu aralığında hem de görünür bölgede iki alttaşı için farklılık göstermiştir. Mikroskop cam alttaşı üzerinde TVA yöntemi ile üretilen ZnS filmlerin görünür dalga boyu aralığında yüksek geçirgenlik göstermesi ZnS filmlerin güneş pili uygulamalarında kullanılabilmesi açısından önemlidir. Ayrıca TVA yöntemi ile FTO kaplı cam alttaşı üzerinde üretilen ZnS ince filmlerin en yüksek geçirgenliğe kızıl ötesi dalga boylarında sahip olması onları kızıl ötesi dalga boyunda çalışan optik cihazlarda kullanılabilir hale getirmektedir.

FTO alttaşı üzerine kaplanan ZnS ince filminin fotoluminesans spektrumunda sırasıyla 3,17 eV ve 3,9 eV’da iki farklı pik görülmektedir. Fotoluminesans spektrumunda

birden fazla pikin olması üretilen filmde çeşitli doğal kusur seviyelerinden kaynaklanabilir. 3,17 eV'da olan pik yaklaşık 392 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir ve elde edilen yapıdaki çinko atomlarının sülfür atomlarından fazla olmasının göstergesi olabilir. 316 nm civarındaki pike karşılık gelen 3,9 eV'luk enerji değeri bulk ZnS'nin yasak enerji aralığı değerinden daha büyüktür. Yasak enerji aralığının ZnS'nin bulk değerine göre kayma göstermesi kuantum boyut etkisinden kaynaklanabilir. Bu etki yarıiletkenin tanecik boyutu yaklaşık bulk Bohr exciton yarıçapına eşit veya daha küçükse gözlenir. XRD analizleri sonucunda FTO kaplı cam alttaş üzerinde üretilmiş ZnS ince filminin tanecik boyutu (32 nm) ZnS'nin Bohr excitonic yarıçapından (2,5 nm) büyük olduğu için yasak enerji aralığındaki kaymanın sebebi olamaz. Yasak enerji aralığındaki kayma film kalınlığı, kristalit boyutu, kusurlar, şekil değiştirme ve morfolojik özelliklerinden kaynaklanabilir.

Mikroskop cam alttaş üzerine kaplanan ZnS ince filminin fotoluminesans spektrumunda sırasıyla 2,75 eV, 3 eV ve 3,72 eV'da üç farklı pik görülmektedir. Yaklaşık 450 nm'deki 2,75 eV'a karşılık gelen pik doğal kusurlardan kaynaklandığı öngörülmüştür. 414 nm civarındaki pik kükürt boşluğundan kaynaklanan donör ile valans bandı arasındaki rekombinasyondan dolayı oluşmaktadır. Üçüncüsü, yaklaşık 333 nm ye karşılık gelen 3,7 eV piki serbest taşıyıcıların ZnS'nin iletim bandının alt sınırına değil de daha üst seviyelerine çıkmış olmasından kaynaklanabilir.

Mikroskop cam alttaş üzerinde üretilen ZnS ince filmin FESEM görüntüsünde üstte farklı çap ve uzunluğa sahip nano-tellerden ve altta nano kristalciklerden oluşan çift tabakalı büyüme açıkça görülmektedir. Nanotellerin çapları yaklaşık 38 nm ve uzunluğu yaklaşık 890 nm civarındadır. Nanotellerin bir araya gelerek oluşturdukları nano-çubuklar materyalin yüzeyine paralel olarak büyümüşlerdir. XRD analizlerinden elde edilen ortalama tanecik boyutu (30.2 nm) sonucu dikkate alındığında ortalama 30 adet ZnS taneciği bir araya gelerek bir nanotel oluşturmuştur. Nanoçubukların altında yer alan nanokristalciklerin alttaşın üzerini homojen şekilde kapladığı görülmektedir. Film yüzeyinde çatlaklara rastlanmamıştır. FTO kaplı cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmin FESEM görüntüsü, filmin düzgün olduğunu ve nanometre boyutundaki kristalciklerin homojen dağılımından oluştuğunu göstermektedir. FESEM görüntüsünde, üstte yüzeye paralel ve rastgele dağılmış, farklı çap ve uzunluğa sahip nanoçubukların bir araya gelerek oluşturdukları farklı çaplardaki nanotüpler ve altta homojen dağılıma sahip nanokristalciklerden oluşan çift tabakalı büyüme açıkça görülmektedir. Çapları yaklaşık

280 nm olan nanotüpler bir araya gelerek uzunlukları yaklaşık 4,8 µm ve çapı yaklaşık 2 µm olan nanotüp çubukları oluşturmuşlardır. FTO kaplı cam alttaş üzerinde oluşturulan filmin yüzeyinde çatlaklara rastlanmamıştır.

FTO kaplı cam alttaş ve mikroskop cam alttaş üzerine üretilen ZnS ince filmlerin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntü sonuçlarına göre, belirlenen alandaki en dip nokta ile en yüksek nokta arasındaki mesafe (tepe-çukur) mikroskop cam alttaş üzerine kaplanan ZnS ince film için 194,5 nm FTO kaplı cam alttaş üzerinde üretilen ZnS film için 224,5 nm olarak ölçülmüştür. FTO kaplı cam alttaş üzerinde üretilen ZnS film için ortalama yüzey pürüzlülüğü 24,4 nm, mikroskop cam alttaş üzerinde üretilen ZnS film için, ortalama yüzey pürüzlülüğü 20,8 nm olarak bulunmuştur. Yüzey analizinden belirlenen sonuçlara göre FTO kaplı cam alttaş üzerine kaplanan ZnS ince filmin ortalama yüzey pürüzlülüğü mikroskop cam alttaş üzerindeki kaplanan ZnS filminden daha büyüktür. FTO kaplı cam üzerine kaplanan ZnS ince filmin ortalama karekök yüzey genişliği 190 nm mikroskop cam alttaş üzerine üretilen filmin karekök yüzey genişliği 37 nm olarak bulunmuştur. Farklı iki alttaş üzerinde TVA yöntemi ile üretilen ZnS filmlerinin ortalama karekök yüzey genişliği değerlerinin arasındaki bu farkın FTO kaplı cam alttaş üzerinde üretilen filmlerin nanotüp yapıya sahip olmalarından kaynaklandığı söylenebilir. Bu sonucu FESEM görüntüleri de desteklemektedir.

TVA yöntemi ile mikroskop cam alttaş üzerinde elde edilen ZnS nanoçubuklar, transistörler, p tipi yarıiletkenler, katalizörler, UV ışık sensörleri, gaz sensörleri dahil olmak üzere kimyasal sensörler ve biyosensörler de kullanım alanı bulmaktadır. TVA yöntemi ile FTO kaplı cam alttaş üzerine elde edilen ZnS nanotüpler geniş yüzey alanına sahip olması sebebi ile boya temizleyici ve kirli suların arındırılmasında absorblayıcı madde olarak kullanım alanı bulmaktadır. Kullanım alanına göre ZnS ince filmleri uygun alttaşlar üzerinde üretilmelidir.

## KAYNAKÇA

- [1] Haverkamp, R. and A. Marshall, *The mechanism of metal nanoparticle formation in plants: limits on accumulation*. Journal of Nanoparticle Research, 2009. **11**(6): p. 1453-1463.
- [2] Asztemborska, M., R. Steborowski, J. Kowalska, and G. Bystrzejewska-Piotrowska, *Accumulation of platinum nanoparticles by Sinapis alba and Lepidium sativum plants*. Water, Air, & Soil Pollution, 2015. **226**(4): p. 126.
- [3] Siripattanakul-Ratpukdi, S., C. Ploychankul, T. Limpiyakorn, A.S. Vangnai, C. Rongsayamanont, and E. Khan, *Mitigation of nitrification inhibition by silver nanoparticles using cell entrapment technique*. Journal of nanoparticle research, 2014. **16**(2): p. 2218.
- [4] Yanez-Sedeno, P. and J. Pingarron, *Gold nanoparticle-based electrochemical biosensors*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2005. **382**(4): p. 884-886.
- [5] Sun, H., X. Zhang, Z. Zhang, Y. Chen, and J.C. Crittenden, *Influence of titanium dioxide nanoparticles on speciation and bioavailability of arsenite*. Environmental Pollution, 2009. **157**(4): p. 1165-1170.
- [6] Andreotti, F., A.P. Mucha, C. Caetano, P. Rodrigues, C.R. Gomes, and C.M.R. Almeida, *Interactions between salt marsh plants and Cu nanoparticles—effects on metal uptake and phytoremediation processes*. Ecotoxicology and environmental safety, 2015. **120**: p. 303-309.
- [7] Ma, X. and C. Wang, *Fullerene nanoparticles affect the fate and uptake of trichloroethylene in phytoremediation systems*. Environmental Engineering Science, 2010. **27**(11): p. 989-992.
- [8] Üçüncü, E., A.D. Özkan, T.T. Ölmez, and E. Tunca, *Phytoremediation of multiply metal-contaminated environments: Synergistic and competitive effects between heavy metals during uptake and transport*. 2014, Nova Science Publishers, Inc.
- [9] Oláh, V., A. Hepp, and I. Mészáros, *Comparative study on the sensitivity of turions and active fronds of giant duckweed (Spirodela polyrhiza (L.) Schleiden) to heavy metal treatments*. Chemosphere, 2015. **132**: p. 40-46.
- [10] Snyder, R.L., *The use of reference intensity ratios in X-ray quantitative analysis*. Powder Diffraction, 1992. **7**(4): p. 186-193.

- [11] Chung, F.H., *Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis*. Journal of Applied Crystallography, 1974. **7**(6): p. 519-525.
- [12] Grahn, H.T. (1999). Introduction to semiconductor physics.). World Scientific Publishing Company.
- [13] Kittel, C. (1996). Katıhal Fiziğine Giriş, Güven Yay.). İstanbul.
- [14] McKelvey, J.P., *Solid state and semiconductor physics*. Harper and Row, 1966.
- [15] Omar, M.A. (1975). Elementary solid state physics: principles and applications.). Pearson Education India.
- [16] Şenay, V., S. Pat, Ş. Korkmaz, T. Aydoğmuş, S. Elmas, S. Özen, N. Ekem, and M.Z. Balbağ, *ZnO thin film synthesis by reactive radio frequency magnetron sputtering*. Applied Surface Science, 2014. **318**: p. 2-5.
- [17] Otman, M.S., *Bazı Yarı İletkenlerin Elektronik, Elastik Ve Optik Özelliklerinin Ab İnitlio Metodu İle İncelenmesi*, in *Physics*. 2009, Gazi Univesity.
- [18] Fahrenbruch, A.L., *II–VI compounds in solar energy conversion*. Journal of Crystal Growth, 1977. **39**(1): p. 73-91.
- [19] Basu, P. and B. Nag, *Lattice scattering mobility of a two-dimensional electron gas in GaAs*. Physical Review B, 1980. **22**(10): p. 4849.
- [20] Rodriguez-Viejo, J., K. Jensen, H. Mattoussi, J. Michel, B. Dabbousi, and M. Bawendi, *Cathodoluminescence and photoluminescence of highly luminescent CdSe/ZnS quantum dot composites*. Applied Physics Letters, 1997. **70**(16): p. 2132-2134.
- [21] Zhou, X., P.-S. Kim, T. Sham, and S. Lee, *Fabrication, morphology, structure, and photoluminescence of ZnS and CdS nanoribbons*. Journal of applied physics, 2005. **98**(2): p. 024312.
- [22] Yeh, C.-Y., Z. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors*. Physical Review B, 1992. **46**(16): p. 10086.
- [23] Moore, D.F., *Novel ZnS nanostructures: Synthesis, growth mechanism, and applications*. 2006, Georgia Institute of Technology.
- [24] Ray, B. (2013). II–VI Compounds: International Series of Monographs in The Science of The Solid State.). Elsevier.

- [25] Shao, L.-X., K.-H. Chang, and H.-L. Hwang, *Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications*. Applied Surface Science, 2003. **212-213**: p. 305-310.
- [26] Antony, A., K.V. Murali, R. Manoj, and M.K. Jayaraj, *The effect of the pH value on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **90**(1): p. 106-110.
- [27] Ghosh, P.K., S. Jana, S. Nandy, and K.K. Chattopadhyay, *Size-dependent optical and dielectric properties of nanocrystalline ZnS thin films synthesized via rf-magnetron sputtering technique*. Materials Research Bulletin, 2007. **42**(3): p. 505-514.
- [28] Ates, A., M.A. Yildirim, M. Kundakci, and A. Astam, *Annealing and light effect on optical and electrical properties of ZnS thin films grown with the SILAR method*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2007. **10**(6): p. 281-286.
- [29] Kumar, V., S. M.K, G. J, and S. T.P, *Polycrystalline Zns Thin Films By Screen Printing Method And Its Characterization*. Chalcogenide Letters, 2008. **5**(2): p. 289-295.
- [30] J.P, B. and S. K.C, *Optical and Optoelectronic Properties of ZnS Nanostructured Thin Film*. Acta Physica Polonica, 2008. **114**(4): p. 713-720.
- [31] Huang, C.-M., L.-C. Chen, G.-T. Pan, T.C.K. Yang, W.-S. Chang, and K.-W. Cheng, *Effect of Ni on the growth and photoelectrochemical properties of ZnS thin films*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **117**(1): p. 156-162.
- [32] M. Ruhul Amin Bhuiyan, M. Monjarul Alam, and M.A. Momin, *Effect of substrate temperature on the optical properties of thermally evaporated ZnS thin films*. Turk J Phys, 2009. **34**: p. 43-49.
- [33] Ashraf, M., S.M.J. Akhtar, Z. Ali, and A. Qayyum, *The influence of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnS thin films*. Semiconductors, 2011. **45**(5): p. 699-702.
- [34] Goktas, A., F. Aslan, E. Yasar, and I.H. Mutlu, *Preparation and characterisation of thickness dependent nano-structured ZnS thin films by sol-gel technique*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2011. **23**(7): p. 1361-1366.
- [35] Benyahia, K., A. Benhaya, and M.S. Aida, *ZnS thin films deposition by thermal evaporation for photovoltaic applications*. Journal of Semiconductors, 2015. **36**(10): p. 103001.



- [36] Bacha, K.B., A. Timoumi, N. Bitri, and H. Bouzouita, *Structural, morphological and optical properties of sprayed ZnS thin films on various substrate natures*. Optik, 2015. **126**(21): p. 3020-3024.
- [37] Pathak, T.K., V. Kumar, L.P. Purohit, H.C. Swart, and R.E. Kroon, *Substrate dependent structural, optical and electrical properties of ZnS thin films grown by RF sputtering*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2016. **84**: p. 530-536.
- [38] SÖNMEZOĞLU, S., K. Mehmed, and A. Seçkin, *İnce film üretim teknikleri*. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi, 2012. **28**(5): p. 389-404.
- [39] Korkmaz, Ş., S. Elmas, N. Ekem, S. Pat, and M.Z. Balbağ, *Deposition of MgF<sub>2</sub> thin films for antireflection coating by using thermionic vacuum arc (TVA)*. Optics Communications, 2012. **285**(9): p. 2373-2376.
- [40] Musa, G., I. Mustata, V. Ciupina, R. Vladioiu, G. Prodan, E. Vasile, and H. Ehrich, *Diamond-like nanostructured carbon film deposition using thermionic vacuum arc*. Diamond and Related Materials, 2004. **13**(4-8): p. 1398-1401.
- [41] Ekem, N., T. Akan, S. Pat, M. Balbag, M. Cenik, E. Karakas, R. Vladioiu, and G. Musa. *Investigation of Properties of Boron Thin Film Deposited By Thermionic Vacuum Arc Technology*. in *AIP Conference Proceedings*. 2007. AIP.
- [42] Pat, Ş., M. Özmumcu, N. Ekem, M. Özkan, Ş. Korkmaz, and M.Z. Balbağ, *Antireflective coating on polyethylene terephthalate by thermionic vacuum arc*. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2010. **26**(3): p. 259-270.
- [43] M.Z.Balbağ, *Production of Magnesium, Boron and Magnesium Diboride Thin Films Using Thermionic Vacuum Arc (TVA) Technique and Investigation of Some Physical Properties*, in *Department of Physics*. 2010, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi: 2009.
- [44] Pat, S., S. Temel, N. Ekem, Ş. Korkmaz, M. Özkan, and M.Z. Balbağ, *Diamond-like carbon coated on polyethylene terephthalate by thermionic vacuum arc*. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2011. **27**(1-2): p. 127-137.
- [45] Özkan, M., N. Ekem, S. Pat, and M. Balbağ, *ZnS thin film deposition on Silicon and glass substrates by Thermionic vacuum Arc*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2012. **15**(2): p. 113-119.

- [46] Ehrich, H., J. Schuhmann, G. Musa, A. Popescu, and I. Mustata, *Adhesive metal films obtained by thermionic vacuum arc (TVA) deposition*. Thin Solid Films, 1998. **333**(1-2): p. 95-102.
- [47] Jenkins, R. and R.L. Snyder. (1996). Introduction to X-ray powder diffractometry.).
- [48] Waseda, Y., E. Matsubara, and K. Shinoda. (2011). X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems.). Springer Science & Business Media.
- [49] Mohammadigharehbagh, R., S. Özen, H.H. Yudar, S. Pat, and Ş. Korkmaz, *The electrical, elemental, optical, and surface properties of Si-doped ZnO thin films prepared by thermionic vacuum arc*. Materials Research Express, 2017. **4**(9): p. 096404.
- [50] Wang, Y., W. Tang, and L. Zhang, *Crystalline size effects on texture coefficient, electrical and optical properties of sputter-deposited Ga-doped ZnO thin films*. Journal of Materials Science & Technology, 2015. **31**(2): p. 175-181.
- [51] Şenay, V., *Preparation of Depod and Undoped GaAs Thin Films and Investigation of Their Soma properties*, in *Physics*. 2016, Eskişehir Osmangazi University.
- [52] Derbali, A., A. Attaf, H. Saidi, H. Benamra, M. Nouadji, M. Aida, N. Attaf, and H. Ezzaouia, *Investigation of structural, optical and electrical properties of ZnS thin films prepared by ultrasonic spray technique for photovoltaic applications*. Optik, 2018. **154**: p. 286-293.
- [53] Williamson, G. and R. Smallman, *III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum*. Philosophical Magazine, 1956. **1**(1): p. 34-46.
- [54] Mohammadigharehbagh, R., S. Özen, H.H. Yudar, V. Şenay, S. Pat, and Ş. Korkmaz, *Investigation on the physical properties of C-doped ZnO thin films deposited by the thermionic vacuum arc*. The European Physical Journal Plus, 2017. **132**(1): p. 28.
- [55] Drits, V.A., D.D. Eberl, and J. Środoń, *XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite-smectite crystallites by the Bertaut-Warren-Averbach technique*. Clays and Clay Minerals, 1998. **46**(1): p. 38-50.

- [56] Ashokkumar, M. and A. Boopathyrāja, *Structural and optical properties of Mg doped ZnS quantum dots and biological applications*. Superlattices and Microstructures, 2018. **113**: p. 236-243.
- [57] Fultz, B. and J.M. Howe, *Diffraction and the X-ray powder diffractometer*, in *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. 2001, Springer. p. 1-61.
- [58] Swinehart, D., *The beer-lambert law*. Journal of chemical education, 1962. **39**(7): p. 333.
- [59] Karar, N., F. Singh, and B. Mehta, *Structure and photoluminescence studies on ZnS: Mn nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(2): p. 656-660.
- [60] Sathishkumar, M., M. Saroja, and M. Venkatachalam, *Influence of (Cu, Al) doping concentration on the structural, optical and antimicrobial activity of ZnS thin films prepared by Sol-Gel dip coating techniques*. Optik, 2019. **182**: p. 774-785.
- [61] Passaglia, E., R. Stronberg, J. Kruger, and M. Cohen, *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*. Journal of The Electrochemical Society, 1965. **112**(4): p. 109C-109C.
- [62] Bhat, J., A. Patil, N. Swami, B. Mulimani, B. Gayathri, N. Deshpande, G. Kim, M. Seo, and Y. Lee, *Electron irradiation effects on electrical and optical properties of sol-gel prepared ZnO films*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**(4): p. 043513.
- [63] Vafaei, M. and M.S. Ghamsari, *Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route*. Materials Letters, 2007. **61**(14-15): p. 3265-3268.
- [64] Smith, D., M. Inokuti, and W. Karstens, *A generalized Cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001. **13**(17): p. 3883.
- [65] Kozma, I.Z., P. Krok, and E. Riedle, *Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet*. JOSA B, 2005. **22**(7): p. 1479-1485.
- [66] Ghosh, G. and H. Yajima, *Pressure-dependent Sellmeier coefficients and material dispersions for silica fiber glass*. Journal of lightwave technology, 1998. **16**(11): p. 2002.

- [67] Abdel-Baki, M., F.A.A. Wahab, and F. El-Diasty, *Optical characterization of  $x\text{TiO}_2-(60-x)\text{SiO}_2-40\text{Na}_2\text{O}$  glasses: I. Linear and nonlinear dispersion properties*. Materials chemistry and physics, 2006. **96**(2-3): p. 201-210.
- [68] Dogariu, A., A. Kuzmich, and L. Wang, *Transparent anomalous dispersion and superluminal light-pulse propagation at a negative group velocity*. Physical Review A, 2001. **63**(5): p. 053806.
- [69] Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. physica status solidi (b), 1966. **15**(2): p. 627-637.
- [70] Filmetrics. *Operations Manual for the FILMETRICS F20 Thin-Film Analyzer*. 2011.
- [71] Özen, S., *The Doped Gallium Nitride Compound Deposition and Investigation of Some Physical properties*, in *Physics*. 2017, Eskisehir Osmangazi University.
- [72] Taya, S.A. and T.M. El-Agez, *Ellipsometry of anisotropic materials: a new efficient polynomial approach*. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2011. **122**(8): p. 666-670.
- [73] Tompkins, H.G. and W.A. McGahan. (1999). *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*. Wiley.
- [74] El-Agez, T.M. and S.A. Taya, *Development and construction of rotating polarizer analyzer ellipsometer*. Optics and lasers in engineering, 2011. **49**(4): p. 507-513.
- [75] Binnig, G., C.F. Quate, and C. Gerber, *Atomic force microscope*. Physical review letters, 1986. **56**(9): p. 930.
- [76] Rabe, U., K. Janser, and W. Arnold, *Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment*. Review of scientific instruments, 1996. **67**(9): p. 3281-3293.
- [77] Weisenhorn, A., P. Maivald, H.-J. Butt, and P. Hansma, *Measuring adhesion, attraction, and repulsion between surfaces in liquids with an atomic-force microscope*. Physical Review B, 1992. **45**(19): p. 11226.
- [78] San Paulo, A. and R. Garcia, *Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy*. Physical Review B, 2002. **66**(4): p. 041406.
- [79] Martin, Y., Y. Martin, C.C. Williams, and H.K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.* **61**, 4723 (1987). J. Appl. Phys., 1987. **61**: p. 4723.

- [80] Wood, J., D. Williams, and J. Goldstein, *Experimental and theoretical determination of kAFe factors for quantitative X-ray microanalysis in the analytical electron microscope*. Journal of Microscopy, 1984. **133**(3): p. 255-274.
- [81] Breton, P., *From microns to nanometers: early landmarks in the science of scanning electron microscope imaging*. Scanning Microsc, 1999. **13**(1): p. 1-6.
- [82] Broers, A., *Recent advances in SEM with lanthanum hexaboride cathodes*. Scanning Electron Microscopy 1974 (Eds. Johari O, Corvin I). IITRI, Chicago I, 1974: p. 10-18.
- [83] Söyleyici, M., *Ir Katkılı ZnO filmlerinin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi*. 2011, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [84] Crewe, A.V., *V Production of Electron Probes Using a Field Emission Source*, in *Progress in Optics*. 1973, Elsevier. p. 223-246.
- [85] Cık, R.C.H., C.T. Foo, and A.F.O. Nor, *Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) Facility in BTI*.
- [86] Tajik, N., M.H. Ehsani, R.Z. Moghadam, and H.R. Dizaji, *Effect of GLAD technique on optical properties of ZnS multilayer antireflection coatings*. Materials Research Bulletin, 2018. **100**: p. 265-274.
- [87] Haque, F., K.S. Rahman, M. Akhtaruzzaman, H. Abdullah, T.S. Kiong, and N. Amin, *Properties of sputtered ZnS thin films for photovoltaic application*. Materials Research Express, 2018. **5**(9): p. 096409.
- [88] Sadovnikov, S.I., A.I. Gusev, and A.A. Rempel, *Nanostructured lead sulfide: synthesis, structure and properties*. Russian Chemical Reviews, 2016. **85**(7): p. 731.
- [89] Sarma, M., J. Kalita, and G. Wary, *Chemically deposited ZnS thin film as potential X-ray radiation sensor*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017. **61**: p. 131-136.
- [90] Azmand, A. and H. Kafashan, *Al-doped ZnS thin films: Physical and electrochemical characterizations*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **779**: p. 301-313.
- [91] Azmand, A. and H. Kafashan, *Physical and electrochemical properties of electrodeposited undoped and Se-doped ZnS thin films*. Ceramics International, 2018. **44**(14): p. 17124-17137.

- [92] Lindroos, S., T. Kaniainen, and M. Leskela, *Growth of ZnS thin films by liquid-phase atomic layer epitaxy (LPALE)*. Applied Surface Science, 1994. **75**: p. 70-74.
- [93] Subbaiah, Y.P.V., P. Prathap, and K.T.R. Reddy, *Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation*. Applied Surface Science, 2006. **253**(5): p. 2409-2415.
- [94] Ameer, S.B., A. Barhoumi, H. Bel hadjtaief, R. Mimouni, B. Duponchel, G. Leroy, M. Amlouk, and H. Guermazi, *Physical investigations on undoped and Fluorine doped SnO<sub>2</sub> nanofilms on flexible substrate along with wettability and photocatalytic activity tests*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017. **61**: p. 17-26.
- [95] Pankove, J.I., in *Optical Processes in Semiconductors*. 1975: Dover Publications. p. 412-413.
- [96] Hong, J., D. Lim, Y.-J. Eo, and C. Choi, *Chemical bath deposited ZnS buffer layer for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cell*. Applied Surface Science, 2018. **432**: p. 250-254.
- [97] Rahimzadeh, N., F.E. Ghodsi, and J. Mazloom, *Effects of Starting Precursor Ratio on Optoelectrical Properties and Blue Emission of Nanostructured C-ZnS Thin Films Prepared by Spin Coating*. Journal of Electronic Materials, 2017. **47**(2): p. 1107-1116.
- [98] Shakil, M.A., S. Das, M.A. Rahman, U.S. Akther, M.K. Hassan, and M.K. Rahman, *A Review on Zinc Sulphide Thin Film Fabrication for Various Applications Based on Doping Elements*. Materials Sciences and Applications, 2018. **09**(09): p. 751-778.
- [99] Li, Y., Z. Liu, S. Duo, R. Zhong, and T. Liu, *Structural, optical, photocurrent and mechanism-induced photocatalytic properties of surface-modified ZnS thin films by chemical bath deposition*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. **28**(1): p. 28-42.
- [100] Yusoff, Y., P. Chelvanathan, N. Kamaruddin, M. Akhtaruzzaman, and N. Amin, *A low cost and single source atmospheric pressure vapor phase epitaxy of ZnS for thin film photovoltaic applications*. Materials Letters, 2018. **221**: p. 216-219.
- [101] Muhammad Saeed Akhtar, Saira Riaz, Rana Farhat Mehmood, Khuram Shahzad Ahmad, Yousef Alghamdi, M.A. Malik, and Shahzad Naseem, *Surfactant and*

- template free synthesis of porous ZnS nanoparticles*. Materials Chemistry and Physics, 2016: p. 6,17,18.
- [102] Xu, S.J., S.J. Chua, B. Liu, L.M. Gan, C.H. Chew, and G.Q. Xu, *Luminescence characteristics of impurities-activated ZnS nanocrystals prepared in microemulsion with hydrothermal treatment*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(4): p. 478-480.
- [103] Lee, S., D. Song, D. Kim, J. Lee, S. Kim, I.Y. Park, and Y.D. Choi, *Effects of synthesis temperature on particle size/shape and photoluminescence characteristics of ZnS:Cu nanocrystals*. Materials Letters, 2004. **58**(3-4): p. 342-346.
- [104] D.D, P., H. J, and L. P, *Photoluminescence of ZnS nanoparticles doped with europium ions in a polymer matrix*. Materials Science Letters, 1998. **17**: p. 1572.
- [105] Guo, M., M. Song, S. Li, Z. Yin, X. Song, and Y. Bu, *Facile and economical synthesis of ZnS nanotubes and their superior adsorption performance for organic dyes*. CrystEngComm, 2017. **19**(17): p. 2380-2393.
- [106] Kul, M., *Characterization Of Pbs Film Produced By Chemical Bath Deposition At Room Temperature*. Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi - B Teorik Bilimler, 2019.
- [107] Zeng, X., S.S. Pramana, S.K. Batabyal, S.G. Mhaisalkar, X. Chen, and K.B. Jinesh, *Low temperature synthesis of wurtzite zinc sulfide (ZnS) thin films by chemical spray pyrolysis*. Phys Chem Chem Phys, 2013. **15**(18): p. 6763-8.
- [108] Baruah, J.M., S. Kalita, and J. Narayan, *Green chemistry synthesis of biocompatible ZnS quantum dots (QDs): their application as potential thin films and antibacterial agent*. International Nano Letters, 2019. **9**(2): p. 149-159.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ersin KAYA  
Yabancı Dil : İngilizce  
Doğum Yeri ve Yılı : Almanya / 1982  
E-Posta : ersinkaya@anadolu.edu.tr

### Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2011 - ..... , Sistem Yöneticisi, Anadolu Üniversitesi BAUM
- 2007 - 2011, Sistem Yöneticisi, SAVRONİK A.Ş
- 2001 - 2005, Fizik Bölümü, Anadolu Üniversitesi
- 2000 - 2001, Fizik Bölümü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
- 1996 - 1999, Eskişehir Atatürk Lisesi