

Production and Characterization of PbS Quantum Dot Thin Films

İdris CANDAN^{1,*} ¹Kocaeli University, Faculty of Arts and Science, Department of Physics, 41001, İzmit/KOCAELİ

Graphical/Tabular Abstract

Article Info:

Research article

Received: 13/11/2019

Revision: 13/12/2019

Accepted: 13/12/2019

Highlights

- PbS Quantum dot layer was successfully deposited by spin coating method.
- The fabricated QD thin film was optically active in the near-infrared (near-IR) region as expected.
- The organic legends and pin holes were removed from the structure by washing with methanol and annealing under low pressure.

Keywords

Lead sulfide quantum dots (PbS QDs)
Thin films
Photoluminescence spectroscopy (PL)
Raman spectroscopy

In this study, lead sulfide quantum dot (PbS QD) thin films have been produced onto soda lime silicate glass substrates by spin coating method. Absorption spectroscopy and photoluminescence (PL) emission spectroscopy methods were used to investigate the optical properties of quantum dot thin film samples. Spectroscopic methods indicated that the fabricated thin films were optically active in the near-infrared (near-IR) region as expected. The structural properties of quantum dot thin films were carried out by using confocal Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) measurements. The AFM analysis of the produced thin films indicated that the particle size on the surface varied in between 0.5 nm and 1.0 nm. The SEM micro images of samples also shown that the organic layer was removed from the film surface by washing with methanol and pinholes was disappeared in the film structure after annealing process under the low pressure.

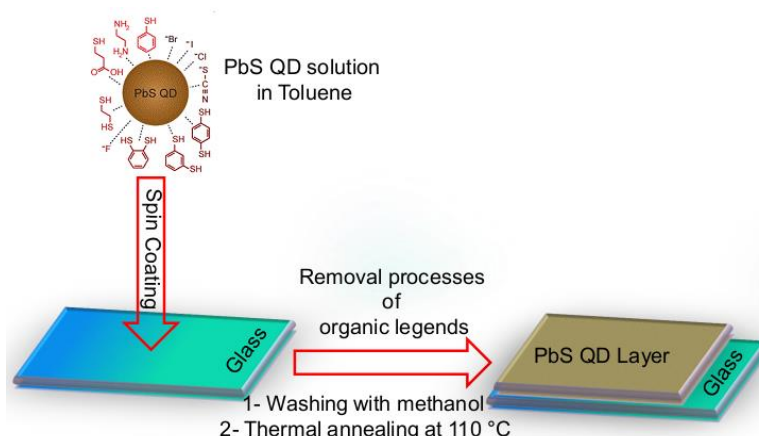


Figure A. Schematic representation of PbS quantum dot thin film layer production.

Purpose: In this study, PbS QD thin film was produced and characterized by using several characterization methods to use in the solar cell as an active layer.

Theory and Methods: PbS quantum dot thin film layer was successfully deposited by spin coating method as illustrated in **Figure A**. To solve the organic legends in the PbS QD thin film structure, two step processes were employed to thin film samples. In the first step, the samples were washed with pure methanol. In the second step, the samples were subjected to thermal annealing process at 110 °C under the low pressure.

Results: The absorption spectrum showed that is the highest peak value of absorption for thin film was at 730 nm, which was in the near-infrared (near-IR) region and the absorption coefficient was around 10^5 cm^{-1} . PbS quantum thin film gave only one PL emission peak at 1.35 eV which corresponded to wavelength value of 915 nm in the near infrared region. The root mean square (RMS) roughness value of the PbS QD thin film was computed as 2.11 nm from AFM measurement. The SEM images exhibited that oleic acid in the PbS QD solution prevents the distribution of QDs on the surface, causing pinholes. It was observed that PbS QDs were homogeneously distributed to fill the gaps on the surface and the pinholes were closed by the heat treatment.

Conclusion: The washing and heat treatment processes after film coating are vital to remove organic wastes and to ensure homogeneous distribution of QD on the surface, respectively.



PbS Kuantum Nokta İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu

 İdris CANDAN^{1,*}
¹Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 41001, İzmit/KOCAELİ

Öz

Bu çalışmada, kurşun sülfür kuantum nokta (PbS QD) ince filmler dönel kaplama yöntemi kullanılarak soda-kireç silikat cam alttaşlar üzerine üretildi. Kuantum nokta ince film numunelerinin optik özelliklerini araştırmak için soğurma spektroskopisi ve fotoluminesans (PL) emisyon spektroskopisi yöntemleri kullanıldı. Spektroskopik yöntem sonuçları, üretilen ince filmlerin beklenildiği gibi optik olarak yakın kızılötesi bölgesinde (near-IR) aktif olduğu gösterdi. Üretilen kuantum nokta ince filmlerin yapısal özelliklerinin tayini için eş odaklı Raman spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yapıldı. Raman spektroskopisi sonuçlarında, PbS yapısının enine optik modu (TO) ve boyuna optik modu (LO) gözlemlendi. Üretilen filmlerin AFM analizlerinden yüzey pürüzlülüğü 2.11 nm ve yüzeydeki partikül boyutlarının ortalama 0.5 nm ile 1.0 nm aralığında değiştiği hesaplandı. SEM görüntülerinden, üretim sonrasında metanol ile yıkama ve ısıtma işlemi yapılmamış numunelerin yüzeyinde organik bir katman ve yapıları içerisinde çok küçük deliklerin (*pinhole*) varlığı tespit edildi. Yıkama ve düşük basınç altında ısıtma işlemi yapılan numunelerin SEM görüntülerinde ise metanol yıkama ile organik tabakanın yapıdan uzaklaştığı ve düşük basınç altında ısıtma işlemi sonrasında çok küçük deliklerin kuantum noktalar tarafından kapatıldığı görüldü.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
 Başvuru: 13/11/2019
 Düzeltilme: 13/12/2019
 Kabul: 13/12/2019

Anahtar Kelimeler

Kurşun sülfür kuantum noktalar (PbS QDs)
 İnce film
 Fotoluminesans
 spektroskopisi (PL)
 Raman spektroskopisi

Keywords

Lead sulfide quantum dots (PbS QDs)
 Thin films
 Photoluminescence spectroscopy (PL)
 Raman spectroscopy

Production and Characterization of PbS Quantum Dot Thin Films

Abstract

In this study, lead sulfide quantum dot (PbS QD) thin films have been produced onto soda lime silicate glass substrates by spin coating method. Absorption spectroscopy and photoluminescence (PL) emission spectroscopy methods were used to investigate the optical properties of quantum dot thin film samples. Spectroscopic methods indicated that the fabricated thin films were optically active in the near-infrared (near-IR) region as expected. The structural properties of quantum dot thin films were carried out by using confocal Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) measurements. The transverse optical mode (TO) and the longitudinal optical mode (LO) of the PbS structure were observed in the Raman spectroscopy results. The AFM analysis of the produced thin films indicated that the surface roughness of the film was 2.11 nm and the particle size on the surface varied in between 0.5 nm and 1.0 nm. In the SEM micro images, the presence of an organic layer and pinholes were detected on the surface and in the structure of samples before washing with methanol and annealing procedures, respectively. The SEM micro images of samples also shown that the organic layer was removed from the film surface by washing with methanol and pinholes was disappeared in the film structure after annealing process under the low pressure.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kuantum noktalar (*quantum dots (QDs)*) olarak adlandırılan yarıiletken nanokristaller (*NCs*), boyutları ortalama 2 nm ile 10 nm arasında değişen ve nokta benzeri ya da sıfır boyutlu (*zero dimensional '0D'*) olarak tanımlanan parçacıklardır [1,2]. Ortalama olarak 10 ile 50 arası atom içeren kuantum noktalar, yapay atomlar (*artificial atoms*) olarak da adlandırılırlar [3]. Kuantum noktalar 1980 yılında Ekimov ve

Onushchenko tarafından keşfedilmişlerdir [4]. İnorganik yarıiletken kuantum noktalar periyodik tablonun belirli gruplardaki elementlerden ya da belirli grupların eşleştirilmesi sonucunda elde edilirler. Bileşik haldeki kuantum noktalar genel olarak periyodik tablonun gruplarının II-VI, III-V veya IV-IV şeklinde eşleştirilmesi ile oluşturulmaktadır. Dolayısıyla, kuantum noktalar silikon (Si) veya germanyum (Ge) gibi tek elementli malzemelerden veya ZnSe, ZnS (II-VI grubu), CdSe, CdTe, PbSe, PbS (IV-VI grubu) ve InP, GaAs, InAs (III-V grubu) gibi bileşik yarıiletkenlerden üretilebilmektedirler [5,6]. Elde edilen bu yapılar, atomlar ve moleküllerde olduğu gibi yapı içerisinde bulunan yük taşıyıcılar yapay bir potansiyel tarafından kuşatılmış olup kesikli enerji seviyeleri oluşturmaktadır. Kuantum noktaların elektronik özellikleri kristalleşmenin boyutu ve şekli ile ilgilidir. Nanokristalin boyutu küçüldükçe, emisyon dalga boyunun azalacağı yerde etkin bant aralığını (E_g) uyaran enerji miktarı artmaktadır. Yarıiletken kuantum noktaların en önemli avantajı olan E_g ve özgün opto-elektronik özelliklerinin partikül boyutunun kontrol edilmesi ile istenildiği gibi ayarlanabilmesi kuantum sınırlama etkisinden kaynaklanmaktadır [7,8]. Etkin bant aralığı yarıçap ile değişen küresel kuantum noktaların E_g değerlerinin teorik değişimi 1986 yılında Louis Brus tarafından hesaplanmıştır [9]. Brus denkleminde E_g değerlerinin teorik değişimi aşağıdaki denklemdeki gibidir.

$$E_g^{QD}(r) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e}{\epsilon r} \quad 1$$

Bu eşitlikte, r kuantum noktanın yarıçapı, \hbar Plank sabiti, m_e^* ve m_h^* elektronun ve boşluğun (*hole*) etkin kütlelerini, ϵ kuantum nokta materyalinin dielektrik sabitini göstermektedir.

Bu özellikleri kullanılarak, kuantum noktalar partikül boyutuna bağlı olarak görünür (*visible*) bölgeden yakın kızılötesi (*near-IR*) bölgeye kadar düzenlenebilmesi ile hücrelerin spektral duyarlılığı ayarlanabilmektedir. Ayrıca, bu yapıların opto-elektrik özellikleri dışardan uygulanan elektrik ve manyetik alanlar, sıcaklık ve basınç gibi etkenler ile de istenilen şekilde ayarlanabilmektedir [10–12]. Elektronik ve optik özellikleri boyutlarına ve dış etkenlere bağlı olarak değiştirilebildiğinden yarıiletken kuantum noktalar, güneş hücreleri [13–15], lazerler [16,17], fotodedektörler [18,19], fototransistörler [20] ve ışık yayan diyotlar [21–23] gibi opto-elektronik cihazların yapımında yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ayrıca kuantum noktalar ince film olarak, organik ve inorganik temelli güneş hücrelerinde kullanılan yarıiletkenler ile beraber ince film olarak kaplanıp güneş radyasyonundan soğurma yapılan aralıklarının geliştirilmesi (*up conversion, down conversion*) veya katkılanarak soğurma yapan tabakaların duyarlılığın artırılması ile güneş hücrelerinin verimlilik değerlerinin iyileştirilmesi için de kullanılabilmektedirler [24–27]. Bunlara ek olarak, biyoloji ve tıp alanlarındaki araştırmalarda farklı emisyon dalga boylarına sahip kuantum noktalar özellikle hastalıklı hücrelerin tayini ve teşhisi için floresan görüntüleme (*fluorescence imaging*) sistemlerinde biyo-işaretleyici (*biomarker*), ve biyosensör olarak sıkça kullanılmaktadır [28–31]. Kuantum noktaların bir diğer uygulama alanı ise su kaynaklarının, atmosferin ve yaşadığımız çevrenin evsel ve endüstriyel atıklardan kaynaklı kirlenmesini önlemek için fotokatalizör (*photocatalyst*) olarak da son yıllarda sıkça kullanılmaktadırlar [32,33].

Kuantum noktalar arasında kurşun sülfür kuantum noktalar (*lead sulfide (PbS) QDs*), boyutları kontrol edilerek ilk eksiton tepe noktasının soğurma dalga boyu kolayca yakın kızılötesine genişletilebilmelerinden dolayı bu yapılar geniş uygulama alanlarında yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. PbS kuantum noktaların E_g değerleri parçacık boyutları kontrollü olarak büyütülerek 0.7 eV ile 2.1 eV bant aralığında ayarlanabilmektedir [34]. PbS yarıiletkenlerin yığın (*bulk*) yapıları genellikle kızılötesi dedektörlerin yapımında kullanılmaktadır. Fakat, PbS yarıiletkenler kuantum nokta olarak üretildiklerinde fiziksel boyutları, Bohr eksiton yarıçapı (*Bohr exciton radius*) olarak tanımlanan elektron-boşluk (*elektron-hole*) çifti arasındaki mesafeden daha küçüktür. PbS yarıiletkenler için Bohr eksiton yarıçapı 20 nm civarında hesaplanmıştır [35]. Bohr eksiton yarıçapının büyüklüğü kuantumla sınırlı olan parçacık boyutlarının aralığını belirler. Fiziksel boyutları 10 nm'nin altından olan PbS kuantum noktalar güçlü kuantum sınırlamalar sergiler. Yığın malzemelerden kuantumla sınırlı yapılara yani kuantum noktalara geçiş ile beraber yarıiletkenlerden farklı olarak kuantum noktalar, bir foton ile birden fazla elektron-boşluk çiftinin oluşumu olarak tanımlanan çoklu eksiton üretimi (*multiple exciton generation (MEG)*)

özelliği kazanırlar [8,36]. Ayrıca, PbS yarıiletken kuantum noktalar 10^5 cm^{-1} gibi yüksek soğurma katsayısına sahiptir ve bu değer bant aralığını değerinin üzerindedir [37]. Bu özelliklerinden dolayı PbS kuantum noktaların en önemli uygulaması 3. nesil güneş hücreleri (*3rd generation solar cells*) alanındaki uygulamalarıdır.

Bu araştırmada, güneş hücre uygulamaları için kullanılabilir kurşun sülfür (*PbS*) kuantum nokta ince filmler oda sıcaklığında dönel kaplama (*spin coating*) yöntemi kullanılarak üretildi. Üretilen ince filmlerin optik karakterizasyonu soğurma spektroskopisi (*absorption spectroscopy*) ve fotoluminesans spektroskopisi (*photoluminescence spectroscopy (PL)*) kullanılarak yapıldı. İnce filmlerin yapısal özellikleri için ise Raman spektroskopisi (*Raman spectroscopy*), atomik kuvvet mikroskobu (*atomic force microscopy (AFM)*) ve taramalı elektron mikroskobu (*scanning electron microscope (SEM)*) ölçümleri kullanılarak analiz edildi.

2. DENEYSEL METODLAR (EXPERIMENTAL METHODS)

Bu çalışmada kullanılan tüm PbS kuantum nokta ince filmler, iyi temizlenmiş soda-kireç silikat camlar (*soda lime silicate glass*) alttaşlar üzerine kaplandı. Kaplama aşamasına geçilmeden önce alttaşları kirlilikten arındırmak amacıyla temizleme işlemi gerçekleştirildi. Temizlik işleminde, öncelikle istenmeyen organik kirliliği gidermek için yüksek saflıkta deiyonize su (*DI-water*) ile hazırlanan seyreltik bir deterjan çözeltisi içerisinde $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve ultrasonik banyoda 15 dakika tutulduktan sonra üzerindeki deterjan kalıntılarını gidermek için cam alttaşlar yüksek saflıktaki su ile durulandı. Temizliğin ikinci aşamasında, inorganik kirliliği gidermek için alttaşlar, yüksek saflıkta deiyonize su ile seyreltilmiş hidrojen peroksit (*hydrogen peroxide (H₂O₂)*) çözeltisi içerisinde konularak 15 dakika ultrasonik banyoda tutuldu ve ardından deiyonize su ile durulandı [38]. Kaplama aşamasından önce, soda-kireç silikat cam alttaşlar oda sıcaklığında yüksek saflıktaki azot (N_2) gazı ile kurutulmuş kuantum nokta ince film kaplama işlemine geçildi.

İnce film kaplama işleminde kullanılan ve lot numarası (Lot# 700 nm– PbS 07007-E1) olan PbS kuantum noktalar, Evident Technologies'den satın alındı. Satın alınan PbS kuantum noktalara toluen çözücü ile 1:1 oranında dispersiyon işlemi yapılarak seyreltildi. Seyreltik kuantum noktalar, dönel kaplama (*spin coating*) yöntemi kullanılarak iyi temizlenmiş cam alttaşlar üzerine kaplandı. Kaplama işlemi esnasında, $30 \text{ }\mu\text{L}$ seyreltilmiş PbS kuantum nokta miktarı ve 2500 rpm hızda 30 saniye döndürme parametreleri kullanıldı. Kaplama işlemi yapıldıktan sonra, organik kalıntıları çözerek yapıdan uzaklaştırmak ve yapıyı iyileştirmek için örnekler için iki farklı işlem uygulandı. Başlangıçta, kuantum nokta kaplı numuneler 5 dakika saf metanol içinde tutuldu. Daha sonra numuneler vakumlu fırın içerisinde yerleştirilerek $1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ 'dan daha düşük basınç değerinde $110 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 1 saat süre boyunca ısıl işlem (*annealing*) uygulandı [24,39].

Hazırlanan PbS kuantum nokta ince filmlerin optik karakterizasyonu için Ocean Optics, USB2000+UV-Vis UV-VIS sistemi kullanılarak soğurma spektroskopisi ve uyarıcı 488 nm dalga boyuna sahip bir argon iyon lazer (*Argon ion laser*) kullanılarak fotoluminesans (*PL*) emisyon spektrumu ölçümleri yapıldı. Yapısal özelliklerin tayini için oda sıcaklığında Jobin Yvon Horiba marka 532 nm dalga boyuna sahip Nd:YAG lazer uyarıcı kaynağı kullanılarak konfokal Raman (*confocal Raman*) ölçümleri yapıldı. Raman kaymalarını (*Raman shift*) belirlemek için çift monokromatör ve Peltier soğutmalı CCD dedektörü kullanıldı. Numunelerin yüzey analizleri için Multimode Veeco AFM microscope marka bir atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile ince filmlerin yüzeyleri tarandı ve elde edilen veriler Nanoscope programı kullanılarak analiz edildi. Ayrıca, üretilen kuantum nokta ince filmlerin yüzey mikro görüntüleri JEOL JSM-6700F FE-SEM marka taramalı elektron mikroskobu (*SEM*) sistemi kullanılarak elde edildi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

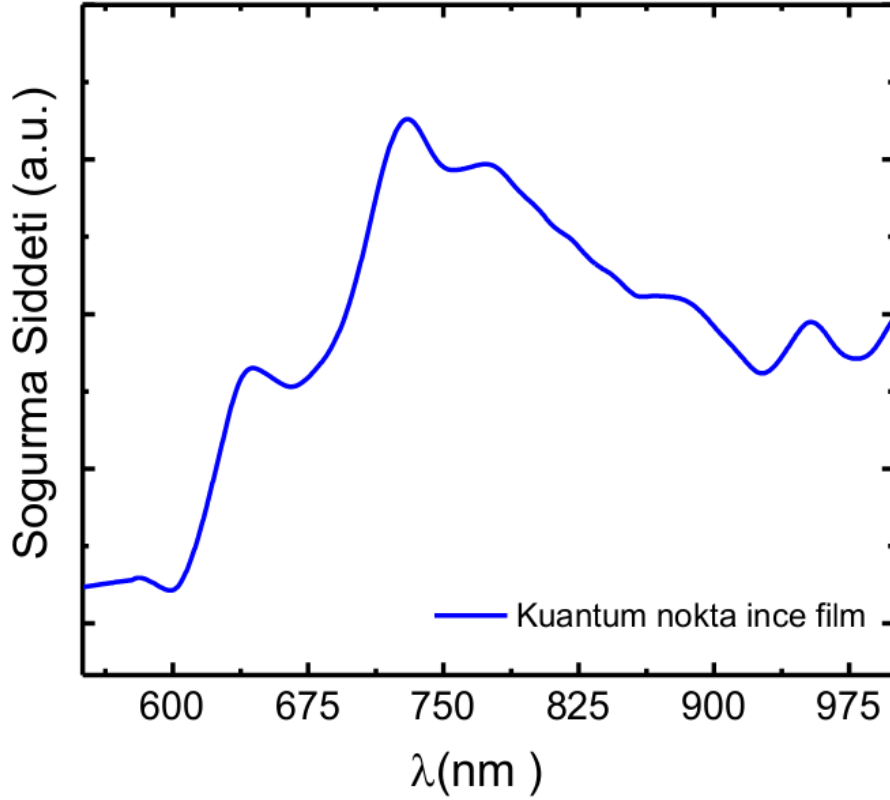
PbS kuantum nokta ince film numunelerinin optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla soğurma (absorbsiyon) spektrumu ve fotoluminesans (PL) emisyon spektrumu ölçümleri gerçekleştirildi. PbS yığın (bulk) yarıiletkenler doğal olarak doğrudan bant geçişlerine sahiptir. Soğurma katsayısı ile optik etkin bant aralığını (E_g) değeri arasındaki bağıntı Tauc eşitliği;

$$\alpha hv = (hv - E_g)^n \quad 2$$

ile verilmektedir [40]. Burada, α soğurma katsayısı, h Planck sabiti, v frekans (hv foton enerjisi) ve n ise bant geçiş türüne bağlı olarak; doğrudan geçişli ($n=1/2$), dolaylı geçişli ($n=2$), yasaklı doğrudan geçişli ($n=3/2$) ve yasaklı dolaylı geçişli ($n=3$) değerlerini alabilmektedir.

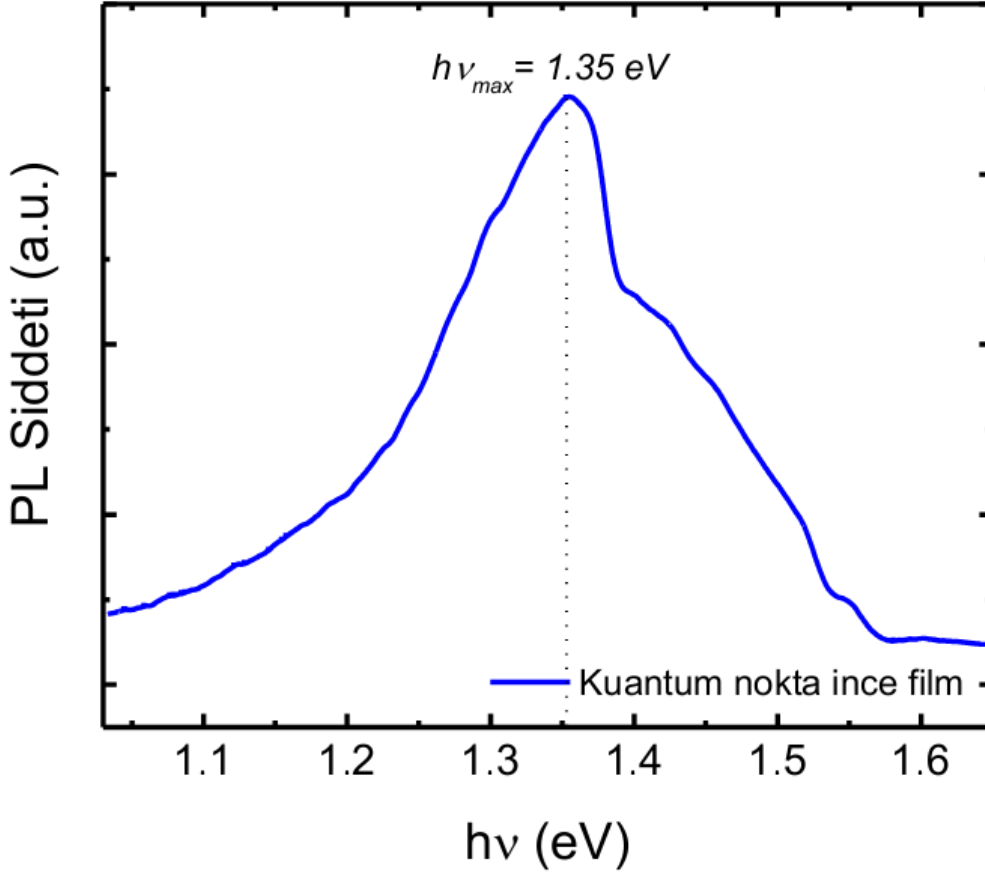
Şekil 1'de PbS kuantum nokta ince film örneğinin 550 nm ile 1000 nm aralığındaki dalga boyuna karşılık soğurma spektrumu verilmiştir. **Şekil 1**'den de görüldüğü gibi, 600 nm ile 1000 nm aralığındaki enerji değerlerine karşılık gelen fotonlar üretilen PbS kuantum nokta ince film katmanı ile etkileşmekte ve katman tarafından soğurulmaktadır. Bu etkileşim sonucunda örneğe gelen fotonlar ile örnek içerisinde diğer tarafa geçebilen fotonlar arasında soğurulmadan kaynaklanan enerji kaybı olmaktadır. Soğurma spektrumundan da görüldüğü gibi, soğurmanın en yüksek pik değeri olan 730 nm'de ince film için soğurma katsayısının (*absorption coefficient*) 10^5 cm^{-1} civarında olduğu hesaplandı.

Bu çalışmada, üretilen PbS ince filmlerin 1.24 eV ile 2.06 eV aralığındaki yakın kızılötesi (*near-IR*) bölgesinde soğurma yaptığı ve maksimum soğurmanın olduğu 730 nm pikine karşılık gelen etkin bant aralığı değerinin 1.70 eV olduğu hesaplandı (**Şekil 1**). Bu sonuçlar yapıdaki kuantum noktaların çoğunlukla 730 nm dalga boyuna karşılık gelen 1.70 eV etkin bant aralığı değerlerine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, etkin bant aralığının 1.24 eV ile 2.06 eV arasında değişen değerleri de alması, çalışmada kullanılan PbS kuantum noktaların tek bir boyuta sahip olmadığını ve yapı içerisinde boyutlarına bağlı olarak 1.24 eV ile 2.06 eV arasındaki değerlere karşılık gelen etkin bant aralığına sahip kuantum noktaların da olduğunu göstermektedir. PbS kuantum nokta ince filmler, yüksek soğurma katsayısına sahip olmaları ve etkin bant aralıklarının kızıl ötesi bölgesine karşılık gelmesinden dolayı güneş hücre yapısı içerisinde kullanılması ile güneşten gelen elektromanyetik radyasyonun kızıl ötesi bölgesindeki fotonları toplayabilen malzemelerdir. Bu özellikleri ile görünür bölgede şeffaf (*transparent*) güneş hücreleri ve/veya görünür bölgede soğurma yapan güneş hücrelerinin bant aralığını genişletecek şekilde entegre edilerek (*up conversion, down conversion*) daha yüksek verimlilik değerleri elde etmek için kullanılacak ideal malzemelerdir.



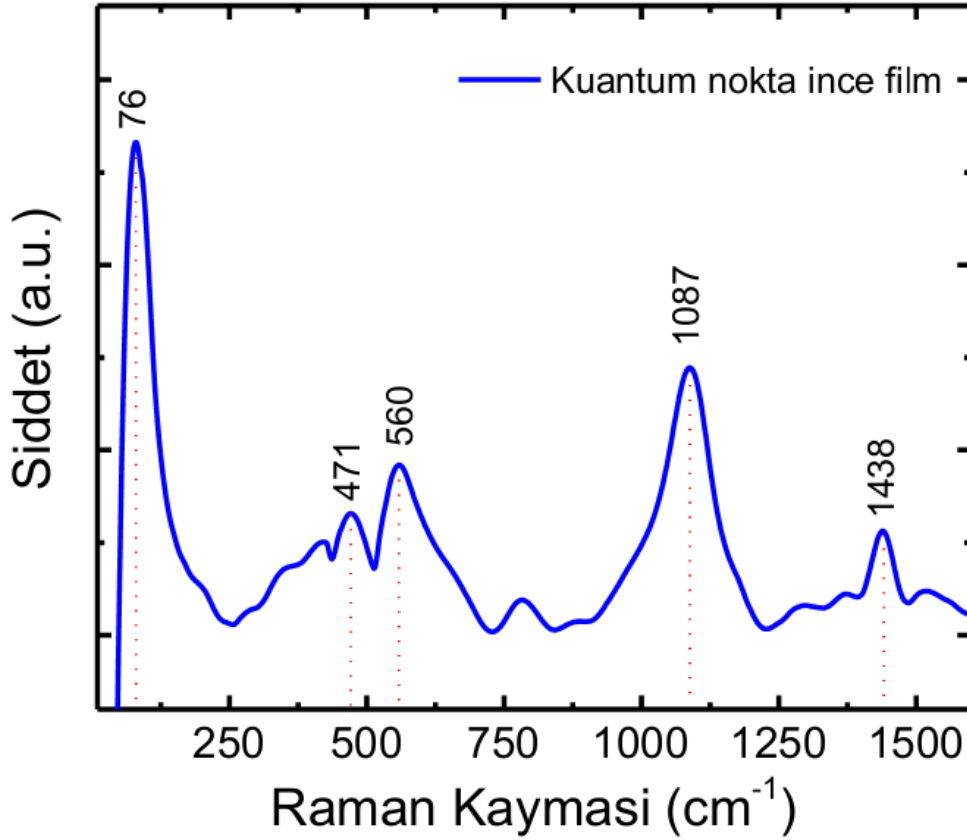
Şekil 1: Organik kalıntılardan arındırılmış PbS kuantum nokta ince filmin soğurma eğrisi.

Fotoluminesans spektroskopisi, malzemelerin opto-elektronik yapısını araştırmak için kullanılan ve araştırılan malzemeyi temas ile tahrip etmeyen bir yöntemdir. Üretilen PbS kuantum nokta ince filmlerin yapılarını fotoluminesans özelliklerini araştırmak için, 488 nm dalga boyuna sahip uyarıcı bir argon iyon lazer kaynağı kullanıldı. Üretilen kuantum nokta ince filmin fotonlar ile oda sıcaklığında uyarılması sonrasında yayınlanan ışınım bir dedektör ile takip edildi. Şekil 2’de üretilen PbS kuantum nokta ince filmlerden elde edilen foton enerjisine ($h\nu$) karşılık PL şiddeti verilmiştir. PbS kuantum ince film için yakın kızılötesi bölge içerisinde 1.35 eV enerji değerinde bir tane PL emisyon piki gözlemlendi (Şekil 2). Yüzeyinde bulunan bağlar ve diğer kusurlar kuantum noktaların luminesan özelliklerini etkileyebilmektedir. Bununla beraber, alttaş olarak kullanılan camın bileşimi yüzeye kaplanan PbS kuantum noktaların büyümesini etkileyebilmektedir. Şekil 2’de verilen, 1.35 eV enerji değerindeki PL emisyon pikinin dalga boyu 915 nm civarında bir değere karşılık gelmektedir. Gözlenen bu PL piki literatürde PbS nanokristaller için rapor edilen piklerden biri olup, PbS kuantum noktaların 850 nm ile 950 nm aralığındaki cam ile ilişkili PL bantlarından biridir [41,42].



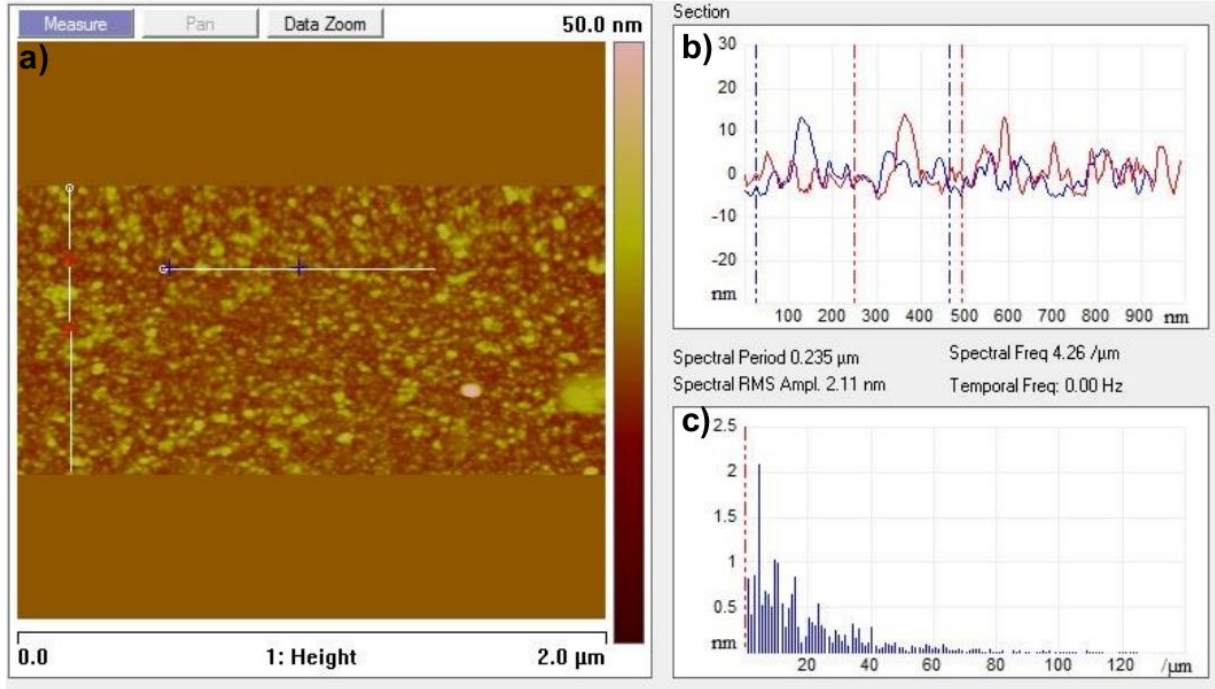
Şekil 2: Organik kalıntılardan arındırılmış PbS kuantum nokta ince filmin oda sıcaklığında ölçülen gelen foton enerjinine ($h\nu$) karşılık fotoluminesans (PL) şiddeti.

PbS kuantum nokta ince filmin yapısal özellikleri hakkında bilgi almak için oda sıcaklığında eş odaklı Raman spektrum (*Confocal Raman spectrum*) ölçümü gerçekleştirildi. İnce film için elde edilen Raman spektrumu **Şekil 3**'te gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, üretilen PbS ince filmlerin Raman spektrumunda 76 , 471 , 560 , 1087 ve 1438 cm^{-1} konumlarında Raman pikleri gözlemlendi. Kurşun sülfür, IV-VI grubundaki kurşun kalkojenitlere (*lead chalcogenides*) ait olup yüz merkezli kübik (*face-centred cubic, FCC*) ve NaCl kristal yapısına sahiptir. $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) uzay grubunda (*space group*) olan PbS'in kafes sabiti (*lattice constant*) $a=5.93$ Å değerindedir [43]. En düşük eksiton durumundaki (*the lowest exciton state*) uyardırma PbS'nin rezonant Raman saçılmasında, eksiton - fonon birleştirmesinden kaynaklanan TO, LO, 2LO ve yüzey modunda bir kaç mod Raman aktivitesi gösterir. Bu saçılmaların dalga boyları, kristal boyutuna ve yüzey pürüzlülüğüne kısmen bağlı olup yığın fononlardan farklıdır. Piklerin bağlı yoğunlukları ve temel ton yoğunlukları oranları büyük ölçüde uyardırma kullanılan ışığın dalga boyu ile değişir [43]. 76 cm^{-1} 'deki pik PbS'in enine optik modu (*transverse optical (TO) mode*) ve 471 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise PbS'in boyuna optik modudur (*longitudinal optic (LO) mode*) [43]. Raman spektrumunda ortaya çıkan diğer pikler ise, yapının hava ortamında üretilmesinden kaynaklanan oksitlenme ve kusurlar sonucunda ortaya çıkan piklerdir. 560 cm^{-1} piki PbO-PbSO₄ yapısının ve 1087 cm^{-1} piki PbSO₄ yapısının ve 1438 cm^{-1} piki ise SO₂ yapısının Raman pikleridir [44].



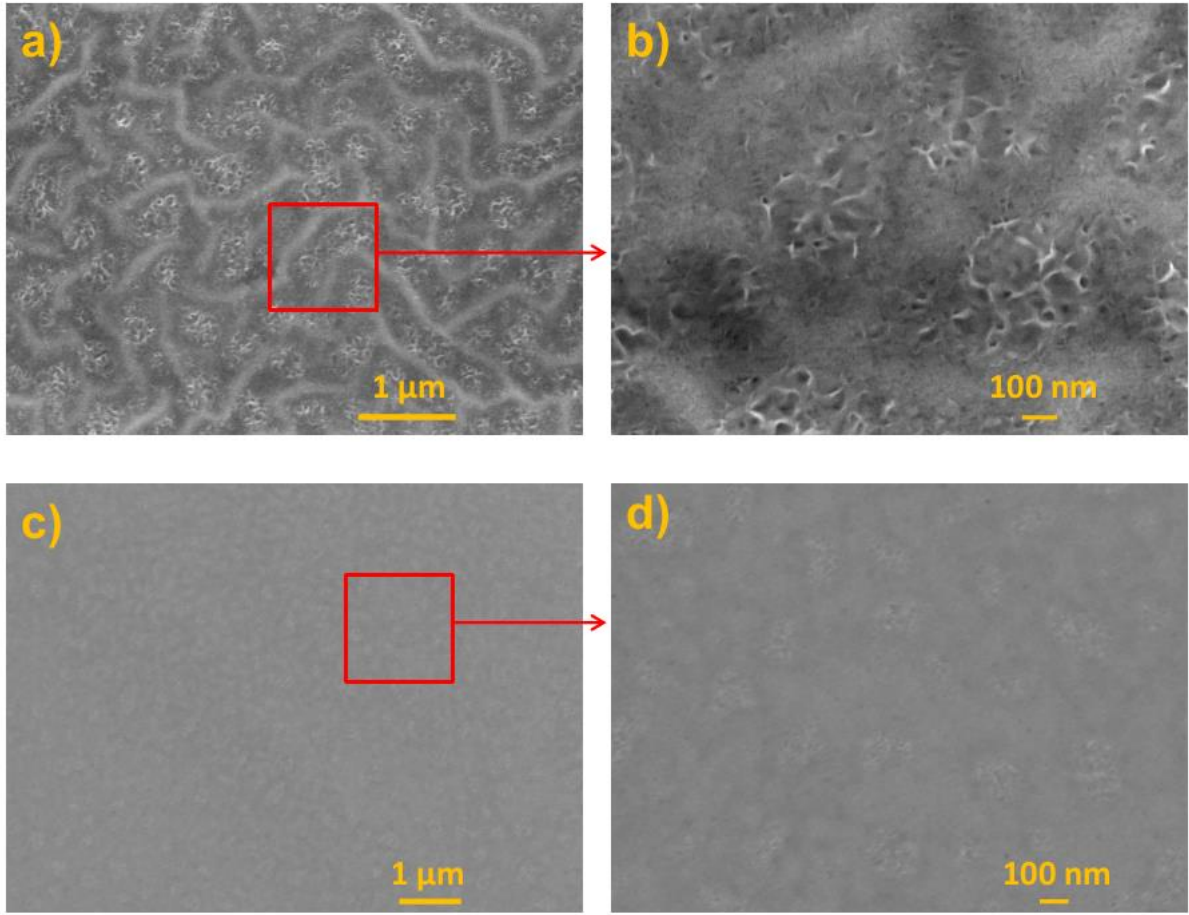
Şekil 3: Organik kalıntılardan arındırılmış PbS kuantum nokta ince film için oda sıcaklığında elde edilen Raman spektrumu.

Üretilen numunelerin yüzey topografyasını incelemek için PbS kuantum nokta ince filmin $2\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ yüzey alanı atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımı ile oda sıcaklığında tarandı. Elde edilen iki boyutlu (2D) AFM görüntüleri **Şekil 4**'te verilmiştir. Elde edilen AFM görüntüleri analiz edilerek, yüzey üzerine kaplanan PbS kuantum nokta yapılarının partikül ölçümü ve istatistikleri yapıldı. **Şekil 4**'te verilen AFM görüntüsü, alttaş yüzeyinin kuantum nokta ince film tabakası ile tamamen kaplandığını ve bu tabakanın homojen bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, topografya görüntüsünde yapılan analizler sonucunda PbS kuantum nokta ince film yapısının yüzey ortalama karekök pürüzlülüğü (*Root mean square (RMS) roughness*) değeri 2.11 nm olarak ölçüldü. Bunlara ek olarak, partikül ölçümü istatistikleri yardımıyla analiz edilen kuantum nokta ince filmin yüzeyindeki partikül boyutlarının bakılan bölgede ki ortalamasının 0.5 nm ile 1.0 nm aralığında değiştiği ve en büyük partikül büyüklüğünün yaklaşık olarak 2.0 nm olduğu hesaplandı.



Şekil 4: Organik kalıntılardan arındırılmış PbS kuantum nokta ince film için elde edilen **a)** iki boyutlu (2D) Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) görüntüsü, **b)** yüzey analizi ve **c)** partikül boyut analizi.

Şekil 5'te üretilen PbS ince filmler için elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5 (a) ve Şekil 5 (b)'de organik atıkları yapıdan uzaklaştırma işlemi yapılmadan önceki kuantum nokta ince filmlerin düşük ve yüksek büyütme SEM mikro görüntüleri ve Şekil 5 (c) ve Şekil 5 (d)'de ise kaplanan kuantum nokta ince film örneklerinin metanol ile yıkama ve ardından vakumlu fırın içerisinde 1×10^{-3} mbar'dan daha düşük basınç değerinde $110 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtma işlemi uygulandıktan sonraki düşük ve yüksek büyütme SEM mikro görüntüleri görülmektedir. Yıkama işlemi yapılmadan önce numuneler üzerindeki organik yapıların yüzey üzerinde bir tabaka oluşturduğu ve kuantum noktaların yüzey üzerinde düzgün bir şekilde dağılmasını engellediği görülmektedir. Ayrıca, PbS kuantum noktaların üretiminde kullanılan oleik asitin (*oleic acid*) ince film kaplama işlemi esnasında kuantum noktaların yüzey üzerinde dağılımını engelleyerek çok küçük delikler (*pinhole*) oluşmasına sebep olduğu görülmektedir (Şekil 5 (b)). Organik atıkları uzaklaştırma işleminde kullanılan metanol, Şekil 5 (c) ve Şekil 5 (d)'de de görüldüğü gibi üretilen ince filmler üzerinde oleik asitin oluşturduğu tabakayı çözerek yapıdan uzaklaşmasını sağlamıştır. Bununla beraber, üretilen kuantum nokta ince filmlerin metanol ile yıkanarak organik atıkların yapıdan uzaklaştırılması ve sonrasında düşük basınç altında $110 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtma işlemi maruz bırakılması PbS kuantum noktaların sıcaklık etkisi ile yüzey üzerinde boşlukları dolduracak şekilde homojen dağılmasını ve yüzeyde yıkama öncesi gözlenen çok küçük deliklerin kapanmasını sağladığı görülmektedir (Şekil 5 (d)).



Şekil 5: PbS kuantum nokta ince filmlerin; yapı içerisindeki organik kalıntıları uzaklaştırma işlemi yapılmadan önce elde edilen **a)** düşük büyütme ve **b)** yüksek büyütme ve yapıdaki organik kalıntılar uzaklaştırmak için örneklerin metanol ile yıkanıp ve ardından vakumlu fırın içerisinde 1×10^{-3} mbar'dan daha düşük basınç değerinde 110 °C sıcaklıkta 1 saat ısıtma işlemi uygulanması sonrasında elde edilen **c)** düşük büyütme ve **d)** yüksek büyütme taramalı elektron mikroskopu (SEM) mikro görüntüleri.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada, son yıllarda hızla gelişen kuantum nokta güneş hücrelerinin en önemli tabakalarından biri olan kuantum nokta ince film aktif tabakasının üretimi için dönele kaplama yöntemi ile üretilmesi ve sonrasında karakterizasyonu, kuantum nokta güneş hücreleri alanında araştırmalar yapmak isteyen bilim insanlarına yol gösterici olması için tüm aşamalar ayrıntılı bir biçimde ele alındı. PbS kuantum nokta ince filmler dönele kaplama yöntemi kullanılarak iyi temizlenmiş soda-kireç silikat camlar üzerine başarıyla üretildi. Üretilen ince filmlerin optik özellikleri soğurma (*absorbsiyon*) spektroskopisi ve fotoluminesans (*PL*) emisyon spektroskopisi kullanılarak analiz edildi. Soğurma spektroskopisi sonuçlarına göre, PbS kuantum noktalar kullanılarak üretilen ince filmlerin elektromanyetik spektrumun yakın kızılötesi (*near-IR*) bölgesinde ve 1.24 eV ile 2.06 eV arasındaki geniş bir aralıkta soğurma yaptığı görüldü. En yüksek soğurmanın olduğu dalga boyu değerinin 730 nm olduğu tespit edildi. *PL* emisyon spektroskopisi ile ince filmlerin emisyon yaptığı enerji değerinin dalga boyu 915 nm civarında bir değere karşılık gelen 1.35 eV değerinde olduğu gözlemlendi. PbS kuantum nokta ince filmlerin yapısal yüzey karakterizasyonu için Raman spektroskopisi, AFM ve SEM teknikleri kullanıldı. Eş odaklı Raman spektroskopisi sonucunda, PbS yapısındaki 76 cm^{-1} ve 471 cm^{-1} 'de sırayla PbS yapısının enine optik modu (*TO*) ve boyuna optik modu (*LO*) gözlemlendi. AFM kullanılarak analiz edilen kuantum nokta ince filmlerin yüzey ortalama kare kök pürüzlülüğü değeri 2.11 nm ve partükül boyutlarının ortalamasının 0.5 nm ile 1.0 nm aralığında değiştiği

hesaplandı. SEM mikro görüntülerinde ise, üretilen kuantum nokta ince filmlerin metanol ile yıkama işlemi yapılmadan önce yüzeyinde gözlenen organik tabak ve çok küçük deliklerin (*pinhole*), yıkama işlemi ve ısıl işlem sonrası tabakanın uzaklaştığı ve kuantum noktaların yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağılarak kaybolduğu görülmüştür. AFM yüzey analizi ile SEM mikro görüntüleri beraber incelendiğinde, her iki analizden elde edilen sonuçların birbirini desteklediği görülmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] A.P. Alivisatos, Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13226–13239. <https://doi.org/10.1021/jp9535506>.
- [2] S.I. Pokutnyi, Exciton states in quasi-zero-dimensional semiconductor nanosystems, *Semiconductors.* 46 (2012) 165–170. <https://doi.org/10.1134/S1063782612020194>.
- [3] T. Chakraborty, *Quantum Dots: A survey of the properties of artificial atoms*, Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [4] O.A.A. Ekimov A. I., Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals, *JETP Lett.* 34 (1981) 345–348.
- [5] L. Chen, Y. Jiang, C. Wang, X. Liu, Y. Chen, J. Jie, Green chemical approaches to ZnSe quantum dots: preparation, characterisation and formation mechanism, *J. Exp. Nanosci.* 5 (2010) 106–117. <https://doi.org/10.1080/17458080903314022>.
- [6] U. Serincan, H.K. Mutlu, K. Mustafa, Kuantum Nokta Ara Bant Oluşumlu Güneş Hücresinin Büyütülmesi, Fabrikasyonu ve Karakterizasyonu, *J. Polytech.* 20 (2017) 565–569. <http://dergipark.gov.tr/politeknik/issue/33116/339365>.
- [7] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8706–8715. <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>.
- [8] O.E. Semonin, J.M. Luther, S. Choi, H.-Y. Chen, J. Gao, A.J. Nozik, M.C. Beard, Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100% via MEG in a Quantum Dot Solar Cell, *Science* (80-). 334 (2011) 1530–1533. <https://doi.org/10.1126/science.1209845>.
- [9] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2555–2560. <https://doi.org/10.1021/j100403a003>.
- [10] G. Bester, A. Zunger, Electric field control and optical signature of entanglement in quantum dot molecules, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 165334. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.165334>.
- [11] E. Muñoz, Z. Barticevic, M. Pacheco, Electronic spectrum of a two-dimensional quantum dot array in the presence of electric and magnetic fields in the Hall configuration, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 165301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.165301>.
- [12] S.M.B. Albahrani, T. Seoudi, D. Philippon, L. Lafarge, P. Reiss, H. Hajjaji, G. Guillot, M. Querry, J.-M. Bluet, P. Vergne, Quantum dots to probe temperature and pressure in highly confined liquids, *RSC Adv.* 8 (2018) 22897–22908. <https://doi.org/10.1039/C8RA03652G>.
- [13] A.J. Nozik, Quantum dot solar cells, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 14 (2002) 115–120. [https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(02\)00374-0](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00374-0).
- [14] R.D. Schaller, V.I. Klimov, High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: Implications for solar energy conversion, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 186601–1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.186601>.
- [15] a. J. Nozik, M.C. Beard, J.M. Luther, M. Law, R.J. Ellingson, J.C. Johnson, Semiconductor quantum

- dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6873–6890. <https://doi.org/10.1021/cr900289f>.
- [16] S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond, M. Dion, J. McCaffrey, Y. Feng, S. Charbonneau, Red-Emitting Semiconductor Quantum Dot Lasers, *Science* (80-.). 274 (1996) 1350–1353. <https://doi.org/10.1126/science.274.5291.1350>.
- [17] M. Grundmann, U. Richter, V.M. Ustinov, P.S. Kop'ev, N. Kirstaedter, D. Bimberg, P. Werner, S.S. Ruvimov, N.N. Ledentsov, U. Gösele, Z.I. Alferov, J. Heydenreich, M.V. Maximov, Low threshold, large To injection laser emission from (InGa) as quantum dots, *Electron. Lett.* 30 (1994) 1416–1417. <https://doi.org/10.1049/el:19940939>.
- [18] S.A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P.W. Cyr, E.J.D. Klem, L. Levina, E.H. Sargent, Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics., *Nat. Mater.* 4 (2005) 138–142. <https://doi.org/10.1038/nmat1299>.
- [19] G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, E.H. Sargent, Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors., *Nature.* 442 (2006) 180–183. <https://doi.org/10.1038/nature04855>.
- [20] C. Hu, D. Dong, X. Yang, K. Qiao, D. Yang, H. Deng, S. Yuan, J. Khan, Y. Lan, H. Song, J. Tang, Synergistic Effect of Hybrid PbS Quantum Dots/2D-WSe₂ Toward High Performance and Broadband Phototransistors, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1603605. <https://doi.org/10.1002/adfm.201603605>.
- [21] K.-S. Cho, E.K. Lee, W.-J. Joo, E. Jang, T.-H. Kim, S.J. Lee, S.-J. Kwon, J.Y. Han, B.-K. Kim, B.L. Choi, J.M. Kim, High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes, *Nat. Photonics.* 3 (2009) 341–345. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.92>.
- [22] L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, P.H. Holloway, Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures, *Nat. Photonics.* 5 (2011) 543–548. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.171>.
- [23] K.-H. Lee, J.-H. Lee, W.-S. Song, H. Ko, C. Lee, J.-H. Lee, H. Yang, Highly Efficient, Color-Pure, Color-Stable Blue Quantum Dot Light-Emitting Devices, *ACS Nano.* 7 (2013) 7295–7302. <https://doi.org/10.1021/nn402870e>.
- [24] İ. Candan, Investigation on the incorporation of quantum dot thin film layers in the organic and inorganic solar cell structures, (PhD. Thesis), Middle East Technical University (METU), 2016. <http://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12619853/index.pdf>.
- [25] B.J. Moon, S. Cho, K.S. Lee, S. Bae, S. Lee, J.Y. Hwang, B. Angadi, Y. Yi, M. Park, D.I. Son, Quantum Dots: Enhanced Photovoltaic Performance of Inverted Polymer Solar Cells Utilizing Multifunctional Quantum-Dot Monolayers, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201570011>.
- [26] L. Yu, Z. Li, Y. Liu, F. Cheng, S. Sun, Mn-doped CdS quantum dots sensitized hierarchical TiO₂ flower-rod for solar cell application, *Appl. Surf. Sci.* 305 (2014) 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.090>.
- [27] S. Horoz, Cr Katkılı ZnS KuantumNoktalarının Karakterizasyonu ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi, *İğdır Univ. J. Inst. Sci. Technol.* (2018) 89–97. <https://doi.org/10.21597/jist.428315>.
- [28] Ç. Özada, Nükleer Görüntüleme Sistemlerinde Kuantum Noktaların Kullanılması, *Mühendis Beyinler Derg.* 1 (2016) 6–11. <http://dergipark.gov.tr/muhendis-beyinler/issue/17300/281347>.
- [29] C.E. Rowland, K. Susumu, M.H. Stewart, E. Oh, A.J. Mäkinen, T.J. O'Shaughnessy, G. Kushto, M.A. Wolak, J.S. Erickson, A. L. Efros, A.L. Huston, J.B. Delehanty, Electric Field Modulation of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence: Insights Into the Design of Robust Voltage-Sensitive Cellular Imaging Probes, *Nano Lett.* 15 (2015) 6848–6854. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02725>.

- [30] M. V. Yezhelyev, A. Al-Hajj, C. Morris, A.I. Marcus, T. Liu, M. Lewis, C. Cohen, P. Zrazhevskiy, J.W. Simons, A. Rogatko, S. Nie, X. Gao, R.M. O'Regan, In Situ Molecular Profiling of Breast Cancer Biomarkers with Multicolor Quantum Dots, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3146–3151. <https://doi.org/10.1002/adma.200701983>.
- [31] T. Jin, Y. Imamura, Applications of Highly Bright PbS Quantum Dots to Non-Invasive Near-Infrared Fluorescence Imaging in the Second Optical Window, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5 (2016) R3138–R3145. <https://doi.org/10.1149/2.0171601jss>.
- [32] J. Huang, S. Liu, L. Kuang, Y. Zhao, T. Jiang, S. Liu, X. Xu, Enhanced photocatalytic activity of quantum-dot-sensitized one-dimensionally-ordered ZnO nanorod photocatalyst, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 2487–2491. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60330-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60330-1).
- [33] X.-F. Shi, X.-Y. Xia, G.-W. Cui, N. Deng, Y.-Q. Zhao, L.-H. Zhuo, B. Tang, Multiple exciton generation application of PbS quantum dots in ZnO@PbS/graphene oxide for enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.054>.
- [34] P.R. Brown, D. Kim, R.R. Lunt, N. Zhao, M.G. Bawendi, J.C. Grossman, V. Bulović, Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange, *ACS Nano.* 8 (2014) 5863–5872. <https://doi.org/10.1021/nn500897c>.
- [35] F.W. Wise, Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 773–780. <https://doi.org/10.1021/ar970220q>.
- [36] R.J. Ellingson, M.C. Beard, J.C. Johnson, P. Yu, O.I. Micic, A.J. Nozik, A. Shabaev, A.L. Efros, Highly Efficient Multiple Exciton Generation in Colloidal PbSe and PbS Quantum Dots, *Nano Lett.* 5 (2005) 865–871. <https://doi.org/10.1021/nl0502672>.
- [37] I. Moreels, D. Kruschke, P. Glas, J.W. Tomm, The dielectric function of PbS quantum dots in a glass matrix, *Opt. Mater. Express.* 2 (2012) 496. <https://doi.org/10.1364/ome.2.000496>.
- [38] H.İ. Yavuz, Design of High-Efficiency Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells, (PhD. Thesis), Middle East Technical University (METU), 2014. <http://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12618106/index.pdf>.
- [39] İ. Candan, M. Parlak, Ç. Erçelebi, PbS quantum dot enhanced p-CIGS/n-Si heterojunction diode, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 2127–2135. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0484-0>.
- [40] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 37–46. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8).
- [41] C. Liu, J. Heo, X. Zhang, J.-L. Adam, Photoluminescence of PbS quantum dots embedded in glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 618–623. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.069>.
- [42] Z. Remes, T. Novak, J. Stuchlik, T. Stuchlikova, V. Dřínek, R. Fajgar, K. Zhuravlev, Infrared photoluminescence spectra of PBS nanoparticles prepared by the Langmuir-Blodgett and laser ablation methods, *Acta Polytech.* 54 (2014) 426–429. <https://doi.org/10.14311/AP.2014.54.0426>.
- [43] Y. Batonneau, C. Brémard, J. Laureyns, J.C. Merlin, Microscopic and imaging Raman scattering study of PbS and its photo-oxidation products, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 1113–1119. [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200012\)31:12<1113::AID-JRS653>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200012)31:12<1113::AID-JRS653>3.0.CO;2-E).
- [44] G. De Guidici, P. Ricco, P. Lattanzi, A. Anedda, Dissolution of the (001) surface of galena: An in situ assessment of surface speciation by fluid-cell micro-Raman spectroscopy, *Am. Mineral.* 92 (2007) 518–524. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2181>.