

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**Emine GÜNERİ**

**KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMİŞ SnS İNCE  
FİLMLERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2009**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMİŞ SnS İNCE  
FİLMLERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Emine GÜNERİ  
DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**Bu tez 06/02/2009 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu  
İle Kabul Edilmiştir.**

|                                      |                                  |                                  |
|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| İmza.....                            | İmza.....                        | İmza.....                        |
| Yrd.Doç.Dr.Cebrail GÜMÜŞ<br>DANIŞMAN | Prof.Dr.Metin ÖZDEMİR<br>ÜYE     | Yrd.Doç.Dr.Süleyman ÇABUK<br>ÜYE |
| İmza.....                            | İmza.....                        |                                  |
| Doç.Dr.Kasım KURT<br>ÜYE             | Yrd.Doç.Dr.Ramazan BİLGİN<br>ÜYE |                                  |

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

**Kod No:**

**Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ  
Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

**Proje No: FEF2008D18**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**ÖZ**  
**DOKTORA TEZİ**

**KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMİŞ SnS İNCE  
FİLMLERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Emine GÜNERİ**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Danışman :** Yrd. Doç. Dr. Cebail GÜMÜŞ  
**Yıl :** 2009 **Sayfa:**139  
**Jüri :** Yrd.Doç. Dr. Cebail GÜMÜŞ  
Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR  
Yrd.Doç. Dr. Süleyman ÇABUK  
Doç. Dr. Kasım KURT  
Yrd.Doç. Dr. Ramazan BİLGİN

Kalay monosülfür (SnS) ince filmler diğer depolama parametreleri sabit tutularak 24 saatte 25-27-30 °C depolama sıcaklığında ve 2-4-6-8-10 saatte 60 °C lik depolama sıcaklığında Corning 7059 cam alttaban üzerine kimyasal depolama yöntemi kullanılarak depo edildiler. Filmler; yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini belirlemek için karakterize edildiler. XRD verilerinden ince filmlerin hepsinin ortorombik kristal yapıya sahip olduğu ve polikristal oldukları belirlendi. Hall ölçümlerinden SnS ince filmlerin iletkenlik tipi ve direnç değerleri sırasıyla p-tipi ve  $2-12 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  olarak bulundu. Aktivasyon enerji değerleri 0.527, 0.529, 0.531 eV olarak hesaplandı. Optik geçişlerin tipi ve enerji bant aralığı değerleri geçirgenlik spektrumundan belirlendi ve optik bant aralığı değerleri dolaylı geçişler için 1.06-1.12 eV ve direk geçişler için 1.3-1.5 eV olarak belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Kimyasal Depolama Yöntemi, SnS Yarıiletken İnce Film, Yapısal Özellikler, Elektriksel Özellikler, Optiksel Özellikler.

## ABSTRACT

### Ph.D. THESIS

# STRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF SnS THIN FILMS GROWN WITH THE CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD

Emine GÜNERİ

DEPARTMENT OF PHYSICS

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY of CUKUROVA

**Supervisor :** Assist.Prof. Cebail GÜMÜŞ

**Year :** 2009 **Pages:**139

**Jury :** Assist.Prof. Cebail GÜMÜŞ  
Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR  
Assist.Prof. Süleyman ÇABUK  
Assoc.Prof.Dr. Kasım KURT  
Assist.Prof. Ramazan BİLGİN

Thin films of tin monosulfide (SnS) have been deposited by using chemical bath deposition method on Corning 7059 glass substrates with the deposition temperatures of 25-27-30 °C at 24 hours and the deposition temperature of 60 °C at 2-4-6-8-10 hours, keeping the other deposition parameters constant. The films were characterised to evaluate properties of structural, electrical and optical. It determined that all of thin films from XRD data have ortorombic structure and were polycrystalline. According to Hall effect measurement conductive type and resistivity values of SnS thin films were p-type and  $2-12 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  respectively. Activation energy values were calculated as 0.527, 0.529, 0.531 eV. The band gap energy values and type of optical transitions were determined from transmission spectra and an optical band gap of 1.06-1.12 eV for indirect transitions and 1.3-1.5 eV for direct transitions were determined.

**KeyWords:** Chemical Bath Deposition, SnS Semiconductor Thin Film, Optical Properties, Electrical Properties, Structural Properties.

## TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim süresince beni daima destekleyen, yönlendiren ve her konuda yardımcı olan tez Hocam Yrd. Doç. Dr. Cebail GÜMÜŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım esnasında Arkeometri Laboratuvarını kullanmamda yardımcı olan Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL'e ve öğrencileri Semra SOLAK'a, Tamer DOĞAN'a ve Halime TUĞAY'a teşekkür ederim.

Kimya malzemelerinin sağlanmasında ve malzeme üretimi esnasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e ve uzman Serkan KARACA'ya teşekkür ederim.

Deney sonuçlarını analiz etmek için yararlandığım Plazma Destekli Üretim Laboratuvarındaki aletlerin nasıl kullanacağını öğreten Prof. Dr. Ramazan ESEN'e, Prof. Dr. Hamide KAVAK'a, Yrd. Doç. Dr. Ebru TÜZEMEN'e, Necdet ERDOĞAN'a ve Kamuran KARA'ya teşekkür ederim.

X-ışını verilerinin analizi esnasında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde bulunan Amorf Laboratuvarını kullanmamda yardımcı olan Doç. Dr. Mehmet ARI'ya, öğrencisi Semra DURMUŞ'a ve X-ışını verilerinin yorumlanmasında görüş alışverişinde bulunduğum Erciyes Üniversitesi Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Mehmet AKKURT'ta teşekkür ederim.

Tezimin redaksiyon kısmında yardımcı olan Ayten GÜNERİ YILMAZ'a teşekkür ederim.

Her zaman desteklerini hissettiğim biricik anneme ve babama, ERDOĞAN, YILMAZ, GÜNGÖR ve KAYGISIZ ailelerine teşekkür ederim.

| <b>İÇİNDEKİLER</b>                                            | <b>SAYFA</b> |
|---------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZ.....                                                       | I            |
| ABSTRACT.....                                                 | II           |
| TEŞEKKÜR.....                                                 | III          |
| İÇİNDEKİLER.....                                              | IV           |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                  | VII          |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                                        | IX           |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                          | X            |
| 1. GİRİŞ.....                                                 | 1            |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....                                     | 4            |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                    | 19           |
| 3.1. Kristaller.....                                          | 19           |
| 3.1.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri.....            | 20           |
| 3.1.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri.....            | 22           |
| 3.2. X-Işını Kırınımı.....                                    | 24           |
| 3.2.1. Elektron, Atom ve Örgüden Saçılma.....                 | 28           |
| 3.2.2. Örgüdeki Difraksiyon Geometrisi.....                   | 29           |
| 3.2.3. Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri.....               | 31           |
| 3.3. Yarıiletkenlerin Özellikleri.....                        | 34           |
| 3.3.1. Bant Teorisi.....                                      | 34           |
| 3.3.1.1. Enerji Bantları.....                                 | 34           |
| 3.3.2. Katkısız Yarıiletkenler.....                           | 36           |
| 3.3.3. Katkılı Yarıiletkenler.....                            | 40           |
| 3.4. İletkenlik.....                                          | 42           |
| 3.5. Elektronlar ve Holler.....                               | 42           |
| 3.6. İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı.....                    | 43           |
| 3.7. Yük taşıyıcıların mobilitesi.....                        | 45           |
| 3.8. İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....              | 48           |
| 3.9. Akımın Sıcaklık ile Değişimi ve Aktivasyon Enerjisi..... | 59           |
| 3.10. Işığın Yarıiletkenle Etkileşmesi.....                   | 61           |
| 3.10.1. Optik Soğurma.....                                    | 62           |

|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.10.1.1. Temel Soğurma.....                                                         | 63  |
| 3.10.1.2. İzinli Direk Geçişler.....                                                 | 64  |
| 3.10.1.3. Yasaklı Doğrudan Geçişler.....                                             | 65  |
| 3.10.1.4. Dolaylı Bantlar Arasında Dolaylı Geçişler.....                             | 66  |
| 3.10.1.5. Direk Bantlar Arasındaki Dolaylı Geçişler.....                             | 69  |
| 3.11.İnce Film Optiği.....                                                           | 70  |
| 3.12. Kimyasal Depolamaya Teknik Bakış.....                                          | 74  |
| 3.12.1. Kimyasal Depolama Mekanizmaları.....                                         | 75  |
| 3.12.2. İyon – İyon Mekanizması.....                                                 | 76  |
| 3.12.3.Hidroksit Küme Mekanizması.....                                               | 76  |
| 3.12.4. Kompleks - Çözünme Mekanizması.....                                          | 77  |
| 3.12.5. Çekirdekleşme, Yapışma ve Film Büyütme.....                                  | 78  |
| 3.12.6. İyon – İyon Büyütme.....                                                     | 78  |
| 3.12.7. Hidroksit Mekanizması.....                                                   | 79  |
| 3.12.8. Depolama Kinetikleri.....                                                    | 79  |
| 3.12.9. Alttabanlar.....                                                             | 81  |
| 3.13. Kimyasal Depolama Yöntemi Kullanılarak SnS İnce Filmlerinin Elde Edilmesi..... | 82  |
| 3.14. Kimyasal Reaksiyon.....                                                        | 83  |
| 3.15. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıklarının Hesaplanması.....                        | 84  |
| 3.15.1. Basit Ağırlık Metodu.....                                                    | 84  |
| 3.15.2. Filmetrik Ölçümü.....                                                        | 85  |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....                                                          | 87  |
| 4.1. SnS İnce Filmlerin X-Işını Çalışmaları.....                                     | 87  |
| 4.1.1 Kristoğrafik Düzlemlerde Depolama Zamanının Etkisi.....                        | 98  |
| 4.2. SnS İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri.....                                  | 102 |
| 4.2.1. Filmin Morfolojik Özelliklerinde Depolama Zamanının Etkisi.....               | 106 |
| 4.3. SnS İnce Filmin EDX Analizi.....                                                | 107 |
| 4.4. SnS İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....                                 | 107 |
| 4.5. SnS İnce Filmlerin Oda Sıcaklığındaki Optik Özellikleri.....                    | 114 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                                         | 129 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 5.1.Öneriler..... | 132 |
| KAYNAKLAR.....    | 133 |
| ÖZGEÇMİŞ.....     | 139 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR:

|              |                                                         |
|--------------|---------------------------------------------------------|
| $r$          | : Özdirenç                                              |
| $s$          | : İletkenlik                                            |
| $m$          | : Mobilite                                              |
| $T$          | : Mutlak sıcaklık                                       |
| $F(E)$       | : Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu                        |
| $N_v$        | : İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu |
| $N_c$        | : Valans bandındaki deşiklerin etkin durum yoğunluğu    |
| $n$          | : Elektron konsantrasyonu                               |
| $p$          | : Deşik konsantrasyonu                                  |
| $m_n^*$      | : Elektronların etkin kütlesi                           |
| $m_p^*$      | : Deşiklerin etkin kütlesi                              |
| $a$          | : Soğurma katsayısı                                     |
| $\lambda$    | : Dalgaboyu                                             |
| $\vec{J}$    | : Akım yoğunluğu                                        |
| $\Phi$       | : İş fonksiyonu                                         |
| $E_a$        | : Aktivasyon enerjisi                                   |
| $E_g$        | : Yasak enerji aralığı                                  |
| $E_c$        | : İletim bandının en düşük enerjisi                     |
| $E_v$        | : Valans bandının en büyük enerjisi                     |
| $\epsilon$   | : Elektrik alan                                         |
| $B$          | : Manyetik alan                                         |
| <b>PDF</b>   | : Powder diffraction file                               |
| <b>JCPDS</b> | :                                                       |
| <b>CBD</b>   | : Chemical bath deposition                              |
| <b>XRD</b>   | : X-ray diffraction                                     |
| <b>SEM</b>   | : Scanning electron microscope                          |
| <b>EDX</b>   | : Energy dispersive x-ray                               |
| <b>PECVD</b> | : Plasma-enhanced chemical vapor deposition             |
| <b>ECD</b>   | : Electrochemical deposition                            |

**SCLC** : Space charge-limited conduction

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

|                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 3.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüler.....                                                                     | 22  |
| Çizelge 3.2. Kristal yapı, örnek ve alet parametrelerinin bir fonksiyonu olarak toz difraksiyon deseni .....                | 32  |
| Çizelge 4.1. SnS' nin PDF=39-0354 standart kartı.....                                                                       | 88  |
| Çizelge 4.2. SnS ince filmin mikro yapısal parametreleri .....                                                              | 90  |
| Çizelge 4.3. SnS ince filmin mikro yapısal parametreleri.....                                                               | 91  |
| Çizelge 4.4. SnS ince filmin mikro yapısal parametreleri.....                                                               | 93  |
| Çizelge 4.5. SnS ince filmin mikro yapısal parametreleri.....                                                               | 94  |
| Çizelge 4.6. Depolama zamanının ( $t_d$ ) bir fonksiyonu olarak SnS ince filminin pik şiddet ve (hkl) Miller indisleri..... | 101 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

|                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.1. Bir örgü örneği .....                                                                                                                                                                                                                                                           | 19 |
| Şekil 3.2. Bravais örgüleri .....                                                                                                                                                                                                                                                          | 21 |
| Şekil 3.3. Miller indisleriyle birlikte bir birim hücredeki bazı kristal yüzeylerin gösterimi.....                                                                                                                                                                                         | 23 |
| Şekil 3.4. Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak molibdenin X-ışını spektrumu.                                                                                                                                                                                                          | 25 |
| Şekil 3.5. Bir atomdaki elektronik geçişler.....                                                                                                                                                                                                                                           | 26 |
| Şekil 3.6. Bir nokta objeye gelen dalganın elastik saçılmasının sonucu olarak üretilen küresel bir dalganın gösterimi.....                                                                                                                                                                 | 28 |
| Şekil 3.7. Paralel iki dalga vektörü arasındaki etkileşmenin iki sınır durumu: aynı fazdaki iki dalganın üst üste binmesiyle üstte gösterildiği gibi yeni bir dalga oluşur, zıt fazlı iki dalga yıkıcı interferans yaptığında altta gösterildiği gibi sıfır genlikli bir dalga oluşur..... | 29 |
| Şekil 3.8. Bragg kanunun geometrik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                          | 31 |
| Şekil 3.9. Atomların kristoğrafik yönelimlerden kaynaklanan enerji dağılımı.....                                                                                                                                                                                                           | 35 |
| Şekil 3.10. Silisyum kristali için [100] yönelimi boyunca iletkenlik bandının tabanı ve valans bandının üstünde izinli enerjilerin değişimi.....                                                                                                                                           | 36 |
| Şekil 3.11. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuyla yarıiletken band aralığı ilişkisi.....                                                                                                                                                                                                       | 38 |
| Şekil 3.12. Sıcaklığın tersinin bir fonksiyonu olarak $\ln n$ grafiği.....                                                                                                                                                                                                                 | 39 |
| Şekil 3.13. Yasak enerji aralığında a) V. grup bir safsızlığın izinli enerji düzeyi, b) III. grup bir safsızlığın izinli enerji düzeyi.....                                                                                                                                                | 41 |
| Şekil 3.14. Uygulanan bir elektrik alan altında hollerin ve elektronların hareketi...                                                                                                                                                                                                      | 43 |
| Şekil 3.15. Safsızlık içeren tipik bir yarıiletken için $1/T$ nin fonksiyonu olarak $\ln \sigma$ nın şematik grafiği.....                                                                                                                                                                  | 45 |
| Şekil 3.16. Elektrik alanın etkisi altında serbest bir elektron ve holün hareketini şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                 | 46 |
| Şekil 3.17. Uygulanan elektrik alan $\epsilon$ ve manyetik alan $B$ arasındaki ilişki.....                                                                                                                                                                                                 | 47 |
| Şekil 3.18. $\Phi_m > \Phi_s$ kontaklı metal-n-tipi yarıiletkenin enerji diyagramları.<br>A.Kontak yapılmadan önce, B.Kontak yapıldıktan sonra.....                                                                                                                                        | 49 |

|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 3.19. $\Phi_m > \Phi_s$ olan metal-p-tipi yarıiletkenin enerji diyagramları    |     |
| A. Kontakta önce, B. Kontakta sonra.....                                             | 50  |
| Şekil 3.20. Bir atomun veya parçacığın yüksek enerjili bir durumdan geçerek          |     |
| yarı kararlı bir durumdan daha kararlı duruma hareketi.....                          | 59  |
| Şekil 3.21. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....                                    | 60  |
| Şekil 3.22. $\ln I$ nın $(1/T)$ ye karşı grafiği.....                                | 61  |
| Şekil 3.23. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım.....                 | 62  |
| Şekil 3.24. Parabolik bant yapısında doğrudan geçiş.....                             | 64  |
| Şekil 3.25. Dolaylı geçişler.....                                                    | 66  |
| Şekil 3.26. Soğurmanın sıcaklığa bağlılığı.....                                      | 68  |
| Şekil 3.27. Bir $E_i$ ilk durumdan iletkenlik bandına mümkün dolaylı geçişlerden     |     |
| dördü.....                                                                           | 70  |
| Şekil 3.28. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi.....                         | 72  |
| Şekil 3.29. Depolama zamanıyla film kalınlığının değişimi.....                       | 80  |
| Şekil 3.30. Kimyasal depolama yöntemiyle depolanan SnS ince filmin Filmetrics F30    |     |
| thin-Film Measurement Systems aletiyle ölçülen kalınlık değeri.....                  | 85  |
| Şekil 3.31. 60 °C de depolanan filmlerin depolama zamanıyla film kalınlığının        |     |
| değişimi.....                                                                        | 86  |
| Şekil 4.1. 25 °C de depolanan SnS ince filmin kırınım deseni.....                    | 89  |
| Şekil 4.2. 27 °C de depolanan SnS ince filmin kırınım deseni.....                    | 91  |
| Şekil 4.3. 30 °C de depolanan SnS ince filmin kırınım deseni.....                    | 92  |
| Şekil 4.4. 60 °C de depolanan SnS ince filmin kırınım deseni.....                    | 94  |
| Şekil 4.5. Depolama sıcaklığının fonksiyonu olarak SnS ince filmlerin hesaplanan     |     |
| örgü sabitlerinin ve tanecik boyutunun değişimi.....                                 | 96  |
| Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda depolanan SnS ince filminlerin (110), (120) ve (111) |     |
| düzlemleri boyunca yapılanma sabitinin değişimi.....                                 | 97  |
| Şekil 4.7. Değişik depolama zamanlarında depolanan SnS filmlerin x-ışını kırınım     |     |
| deseni.....                                                                          | 100 |
| Şekil 4.8. 25 °C de 24 saatte depolanmış SnS ince filmin SEM görüntüsü.....          | 102 |
| Şekil 4.9. 27 °C de 24 saatte depolanmış SnS ince filmin SEM görüntüsü.....          | 103 |
| Şekil 4.10. 30 °C de 24 saatte depolanmış SnS ince filmin SEM görüntüsü.....         | 104 |

|                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.11. 60 °C de 6 saatte depolanmış SnS ince filmin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                  | 105 |
| Şekil 4.12. 60 °C de a) 2 b) 4 c) 6 saatte depolanan SnS ince filmlerin SEM<br>görüntüsü.....                                                                                                                | 106 |
| Şekil 4.13. SnS ince filmin EDX spektrumu.....                                                                                                                                                               | 107 |
| Şekil 4.14. In kontaklı SnS ince filmin I-V eğrisi .....                                                                                                                                                     | 108 |
| Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda depolanan SnS ince filmlerin direnç ve mobilite<br>değerlerinin değişimi.....                                                                                               | 109 |
| Şekil 4.16. SnS ince filmin direnci ( $\rho$ ), mobilitesi ( $\mu$ ) ve taşıyıcı konsantrasyonu ( $n$ )<br>üzerinde depolama zamanının etkisi.....                                                           | 110 |
| Şekil 4.17. SnS filmlerinin elektriksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimini<br>ölçmek için oluşturulan devrenin şekli.....                                                                             | 111 |
| Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda depo edilen SnS ince filmlerin $\ln(\sigma/\sigma_0)$ değerlerinin<br>1000/T ye göre değişimi.....                                                                          | 113 |
| Şekil 4.19. 25 °C de 24 saatte depolanan 210 nm kalınlıklı SnS ince filmlerin optik<br>geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi.....                                                  | 115 |
| Şekil 4.20. 25 °C de 24 saatte depolanan SnS ince filmlerin oda sıcaklığındaki<br>a) optik soğurma spektrumu b) $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ c) $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu)$<br>göre değişimi.....           | 117 |
| Şekil 4.21. 27 °C de 24 saatte depolanan 520 nm kalınlıklı SnS ince filmlerin optik<br>geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi.....                                                  | 118 |
| Şekil 4.22. 27 °C de 24 saatte depolanan SnS ince filmlerin oda sıcaklığındaki<br>a) optik soğurma spektrumu b) $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ c) $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu)$<br>göre değişimi.....           | 119 |
| Şekil 4.23. 30 °C de 24 saatte depolanan 615 nm kalınlıklı SnS ince filmlerin optik<br>geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi.....                                                  | 120 |
| Şekil 4.24. 60 °C de 6 saatte depolanan SnS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik<br>soğurma spektrumu, grafiğin içinde $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ ve $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu)$ göre<br>değişimi..... | 121 |
| Şekil 4.25. 60 °C de 6 saatte depolanan 408 nm kalınlıklı SnS ince filmlerin optik<br>geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi.....                                                   | 122 |

|                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.26. 60 °C de 6 saatte depolanan SnS ince filmlerin oda sıcaklığındaki<br>a)optik soğurma spektrumu b) $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ c) $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu)$ göre<br>değişimi..... | 122 |
| Şekil 4.27. Farklı sıcaklıklarda depolanan SnS ince filmlerin direk ve dolaylı bant<br>(grafiğin iç kısmı) aralığının değişimi.....                                                              | 124 |
| Şekil 4.28. 60 °C de 2-4-6-8-10 saatte depolanan SnS ince filmlerin optik<br>geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi.....                                                | 125 |
| Şekil 4.29. 60 °C de 2-4-6-8-10 saatte depolanan polikristal SnS ince filmlerin oda<br>sıcaklığındaki temel absorbsiyon spektrumu.....                                                           | 126 |
| Şekil 4.30. 60 °C de 2-4-6-8-10 saatte depolanan polikristal SnS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$<br>nin foton enerjisi $(h\nu)$ ye göre değişimi.....                                           | 127 |
| Şekil 4.31. 60 °C de 2-4-6-8-10 saatte depolanan polikristal SnS ince filmlerin<br>$(\alpha h\nu)^{1/2}$ , nin foton enerjisi $(h\nu)$ ' ye göre değişimi.....                                   | 128 |

## 1. GİRİŞ

Michael Faraday'ın elektriksel direncin gümüş sülfürde sıcaklık artıka azaldığını 1833'de keşfetmesiyle yarıiletken malzemelerin ilk incelenmesi yapılmış oldu (Kasap, 2006). Bu materyaller hakkında elde edilen bilgiler teknolojik gelişmeleri hızlandırdı. 1873'de William Smith'in selenyumun fotoiletkenliğini keşfetmesiyle teknolojik gelişmelerin hızını artırmak için çalışılan materyallerin yelpazesi genişletildi (Kalkan, 1994). 1943'de Karkl Lark-Horovitz yüksek kalitede germanyumu diyod yapmak için kullandı. 1947'de Schockley, Brattain ve Bardeen transistorları keşfetti ve yarıiletken elektronik endüstrisi doğmuş oldu. 1962'de W.P. Dumke GaAs gibi yarıiletkenlerin laser yapmak için kullanılabileceğini gösterdi. IBM ve Bell laboratuvarındaki bilim adamları yarıiletken lazerleri icat ettiler (Grundmann, 2006). Bu icat optik elektroniği gibi yeni bir alan oluşturdu. 1980'lerde kişisel bilgisayarların kullanımındaki talep elektronik materyal endüstrisinde bir bomba etkisi yaptı. Artık yarıiletkenler ve onları temel alan aletler modern hayatın her yönünde karşılaşılmaktadır. Örneğin; televizyonlardan güneş pillerine, cep telefonlarından gas sensörlerine kadar insanoğlunun kullandığı aletlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Yarıiletkenlerin her geçen gün genişleyen dünyası yarıiletken temelli aletlerin teknolojik gelişmesine katkıda bulunmaktadır. Yarıiletken ince film materyaller ile ilgili çalışmalar bu alandaki gelişmeye büyük katkı sağlamıştır. Hatta bu gelişmenin en önemli bileşenlerini oluştururlar.

Bir katı materyal, alttaban olarak isimlendirilen bir katı destek üzerine ince bir tabaka olarak oluşturulduğu zaman ince film elde edildiği söylenir. Alttaban üzerine ince film, ya bir fiziksel süreçle direk olarak ya da kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyon yoluyla bireysel atomik, moleküler veya iyonik türlerin kontrol edilmiş yoğunlaşmasıyla elde edilir. Maddenin atomik, moleküler veya iyonik türleri ya sıvı fazda ya da buhar fazında olabildiği için ince film depolama teknikleri iki ana kategori altında sınıflandırılabilir: (1) buhar-depolama fazı (2) sıvı-faz/çözelti depolama (Chopra 1983). Üretilen filmler, kalınlıklarına göre sınıflandırılır. Buna göre, kalınlıkları yaklaşık 1  $\mu\text{m}$ 'den küçük olan filmler ince film ve kalınlıkları 1  $\mu\text{m}$ 'den büyük olan filmler ise kalın film olarak adlandırılır.



İnce film teknolojisi hem en eski sanatlardan biri hem de en yeni teknolojilerden biri olarak kabul edilir. İnce filmler antik çağlarda dekorasyon ve koruma amaçlı kullanıldılar (Ohring, 1992). Günümüzde ise teknolojinin en önemli parçası haline getirildiler. İnce filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel gibi fiziksel özellikleri, endüstrü, bilim ve teknolojik uygulamaların genişleyen her alanında büyük bir öneme sahiptir. Aynı zamanda film ve bulk materyal arasındaki yapısal, elektriksel ve optiksel farklılıkların temel nedenleri ve film oluşum prensipleriyle ilgili çalışmalar her geçen gün artmaktadır. İnce film teknolojisinde en büyük adımlar entegre devrelerde kullanılan minyatür elemanların hızlı gelişmesini sağlamak için atıldı. Son zamanlarda ise elde edilmesi daha kolay olduğu için polikristal yarıiletken ince filmleri temel alan aletler teknolojik uygulamalarda öne geçti. İnce film güneş pilleri, aktif aletler ve optik araçlar, mevcut endüstriyel uygulamalarda polikristal ince filmlerin kullanıldığı ilk örneklerdir.

İnce film tabanlı aletlerin hayatımıza sağladığı kolaylıklar fark edildikçe araştırmacılar tarafından ince film oluşturulabilecek elementler üzerine çalışmalar arttı. Son birkaç yıldır da kadmiyumsülfür (CdS), kadmiyumselenyum (CdSe), çinkosülfür (ZnS), kalaysülfür (SnS) vs gibi metal kalgonide nonoyapılar optik, elektronik ve süperiletken yapılarından dolayı ilgi çekici hale geldiler.

Bu çalışma da yukarıda belirtilen materyaller arasında SnS sahip olduğu özellikleri, potansiyel teknolojik uygulamaları ve araştırmacılar tarafından çok az çalışılmış olmasından dolayı tercih edildi. 1987'den günümüze kadar SnS üzerine yapılan incelemeler sonucunda optik band aralığı değerinin 1.3-1.5 eV olduğu, GaAs ve CdTe gibi materyallerin sergilediğinden daha büyük şiddetli soğurma sabiti ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) sergilediği tespit edildi. Bu bant aralığı görünen bölgenin yukarısında elektromanyetik radyasyonun soğurucu etkisi için 1.4 eV'un optimum değerine yakındır. SnS bileşiğini seçme nedenlerimizden biride üretim esnasında kullanılan elementlerin hem doğada bol miktarda bulunması hem de toksik miktarı az olmasıdır. Bu özellikleri SnS bileşiğini güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılması için uygun olduğunu gösterir.

Bu çalışmada  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , thioacetamide (TA), trietholamine (TEA), tampon ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ), trisodyum sitrat tuzu ve saf suyun devamlı karıştırılmasıyla elde

edilen çözelti, SnS ince filmi oluşturmak için kullanıldı. TA, S kaynağı olarak kullanılırken TEA, Sn'nin çözeltide yavaş oluşmasını sağlayarak tepkimenin yavaşlatılması ve çökelmenin hemen olmasını engellemek için kullanıldı. Bağlarını düzenlemesi için trisodyum sitrat bileşiği, pH değerini sabitlemek için de tampon kullanıldı ve tüm deneysel çalışma boyunca pH değeri 10.7 de tutuldu. Filmler depolama süresi, sıcaklık, çözelti karıştırma süresi ve öncül maddeler değiştirilerek elde edildi ve film kalitesini neyin belirlediği tespit edilmeye çalışıldı. Elde edilen filmlerin koyu kahverengi olduğu görüldü.

Depolanan SnS ince filmlerin kalınlıkları basit ağırlık yöntemi ve Filmetrics F30 thin-Film Measurement Systems marka filmetrik ölçüm aleti kullanılarak bulundu. Filmlerin XRD verilerinden yararlanılarak kristal yapısı, örgü parametreleri, tanecik büyüklüğü, bozuk yerleşme yoğunluğu ve yapılanma sabiti değerleri bulundu. Filmlerin SEM görüntüleri çekilerek morfolojik özellikleri tespit edilmeye çalışıldı. EDX tekniği kullanılarak filmlerin kompozisyonu hakkında bilgi edinildi. SnS ince filmlerin mobilite, taşıyıcı yoğunluğu, direnç, iletkenlik tipi gibi elektriksel parametreleri oda sıcaklığında yapılan Hall ölçümlerinden çıkarıldı. Filmlerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı değişiminden yararlanılarak aktivasyon enerji değeri hesaplandı. İnce filmlerin optik karakterizasyonu yapılarak bant aralığı enerjisi ve bant yapısı gibi fiziksel özellikleri hakkında bilgiler elde edildi.

**2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**

1987’de P. Pramanik ve arkadaşları,  $\text{Sn}^{+2}$  tuz çözeltisi, triethanolamine, ammonia ve thioacetamide kullanarak oda sıcaklığında (300 K) de cam alttabanlar üzerine kalay(II)sülfür ( $\text{SnS}$ ) ince filmini oluşturmak için bir kimyasal metot geliştirdiler. Cam üzerine  $\text{SnS}$ ’nin depolandığını doğrulamak için X-ışını karakterizasyonu, kimyasal analiz, optik soğurma ve elektriksel ölçümler gerçekleştirdiler. Çalışmanın sonunda filmlerin  $2.42 \times 10^{-19}$  J (1,51 eV) optik enerji aralığında amorf yapıda ve n tipi iletken olduğunu buldular. Çalışmalarının bir kısmında TEA, thioacetamide, amonyum yoğunluğunun ve sıcaklık değişiminin film kalınlığı ve oluşum hızını nasıl etkilediğini incelediler. Sıcaklıktaki artışla birlikte film kalınlığında bir azalma belirlediler ve bunu da iyon–iyon yoğunlaşmasıyla açıkladılar. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla film oluşum hızının arttığını tespit ettiler. TEA’nin yoğunluğunu değiştirerek filmin iyi olduğu optimum yoğunluğu buldular. Benzer çalışmayı amonyum yoğunluğu için de yaptılar.  $\text{SnS}$  depolaması için thioacetamide yoğunluğunun değişim etkisi incelendiğinde düşük thioacetamide yoğunluğunda,  $\text{S}^{-2}$  iyonlarının sayısının tüm mevcut  $\text{Sn}^{+2}$  iyonlarıyla birleşmek için yetersiz olduğundan dolayı son filmin kalınlığının ince olduğunu tespit ettiler. Tam tersi olarak thioacetamide yoğunluğundaki aşırı artışla film oluşum hızının arttığını fakat çökelme gerçekleştiğinde filmin kalınlığının yine ince olduğunu gözlemlediler. Çalışmaların sonucunda thioacetamide ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) yoğunluğu için optimum bir değer buldular (Pramanik, 1987).

1989’da M. Ristov ve arkadaşları  $\text{SnCl}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{S}$  veya  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ’nin sulu çözeltisini kullanarak bir cam yüzey üzerine  $\text{SnS}$  ince filmleri yeni bir metot kullanarak depoladılar.  $\text{SnS}$  ince filmin p-tipi iletkenlikte bulunduğunu taşıyıcı yoğunluğunun da alkaliliğe bağlı olduğunu tespit ettiler. 280 °C üzerinde kısa bir süre tavlama ile iletkenliğin, filmin kompozisyonu değişmeden n tipine dönüştüğünü tavlamanın süresi artırıldığında ise kompozisyonun  $\text{SnS}_2$  ye dönüştüğünü buldular. Hatta 300–400 °C de açık havada tavlama ile  $\text{SnS}$  ince filminin kompozisyonunun  $\text{SnO}_2$  kompozisyonuna dönüştüğünü tespit ettiler. Çalışmaları esnasında pH değerini 12, 10, 7 ve 3 den daha büyük ve daha küçük tutarak depo edilen filmleri incelediler.

Çözeltinin  $pH < 3$  değerinde, alttabana sıkıca tutunmanın gerçekleşmediğini  $pH > 3$  değerinde ise alttabanın her iki yüzeyinde uniform şekilde saydam kahverengi-kırmızı film oluştuğunu tespit ettiler.  $pH=7$  de büyüme hızının çok küçük olduğu için çökelmenin olmadığını belirlediler.  $pH=10$  da alttaban üzerinde girişim veren renkler tespit ettiler ki bu da depo edilen filmlerin kaliteli olduğunu gösterir.  $pH=12$  de ise büyüme hızı  $pH=10$  na göre iki kat arttığını fakat filmin homojenliğinin ve saydamlığının azaldığını gözlemlediler ve siyah renkte bir film elde ettiler.  $pH$  değişimini iletkenlik açısından değerlendirdikleri zaman  $pH$  değerinin artmasıyla iletkenliğinde arttığını belirlediler.  $pH=3, 10$  ve  $12$  de hazırlanan  $0,1$  mm kalınlıklı filmlerin iletkenliğini sırasıyla  $1 \times 10^{-7}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  ve  $6 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  şeklinde arttığını buldular (Ristov, 1989).

1991’de M.T.S. Nair ve P. K Nair kimyasal depolama tekniğiyle yaklaşık  $1.2 \mu\text{m}$  kalınlıklı SnS ince filmler ürettir. Üretirken TEA ve  $\text{NH}_3(\text{sulu})$  in miktarlarının kaliteli ince film elde edilmesinde çok kritik olduğunu gözlemlediler ve banyonun ilk bulutlu görüntüsünün film depolanmasında önemli bir role sahip olduğunu tespit ettiler. Çalışmalarında filmlerin optik geçirgenliklerini, yansıma spektrumlarını ve fotoakım cevap eğrilerini, filmlerin kalitelerini göstermek ve diğer mümkün uygulamalarıyla ilgili yeni fikirlere yardım etmek için buldular. Filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip olduklarını ve tavlama sıcaklığı arttıkça zaman iletkenlik türünün n-tipinden p-tipine doğru kaydığını tespit ettiler. Ve filmin kalınlığındaki 400 katlık bir artışın onun iletkenliğinde 4 kat bir artışa sebep olduğunu buldular ki bu sonuç ince filmlerin ortak bir özelliğidir. Çünkü artan film kalınlığıyla yüzeyde ve iç tanecik sınırlarında tuzaklanan yük taşıyıcılarının sayısı artar (Nair, 1991).

Başlangıç materyali olarak ( $\text{SnCl}_2$ ) ve n,ndimethylthiourea ( $\text{CH}_3\text{NHCSNHCH}_3$ ) kullanılarak spray pyrolysis metoduyla Prex cam alttaban üzerinde kalay sülfür ( $\text{Sn}_x\text{S}_y$ ) ince filmlerini 1994’de Lopez ve Ortiz oluşturdular. Depolamaları  $320^\circ\text{C}$  ile  $450^\circ\text{C}$  aralığında yaptılar. XRD verilerine dayanarak depo edilen bileşiğin tipinin alttaban sıcaklığına bağlı olduğunu belirlediler.  $320-360^\circ\text{C}$  aralığındaki düşük sıcaklıklarda  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  ve  $\gamma\text{-Sn}_2\text{S}_3$  gibi karışık fazların,  $370-390^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında SnS fazının ve  $390^\circ\text{C}$ ’nin üstündeki sıcaklıklarda  $\text{SnO}_2$  fazının oluştuğunu tespit ettiler. İzinli optik bant aralığı değerini  $1.27 \text{ eV}$ , izinli doğrudan

bant aralığını 0.07 eV ve aktivasyon enerji değerini 0.54 eV olarak tahmin ettiler (Lopez, 1994).

1996'da A. Ortiz ve arkadaşları plasma-enhanced chemical vapour depolama tekniği ile SnS ince filmler hazırladılar. Filmlerin kristal yapısının ortorombik, doğrudan enerji bant aralığının 1.16 eV ve iletkenliğinin de p-tipi olduğunu buldular. Çalışmaları esnasında ticari bir cam yüzey ve (100) yönelime sahip n-tipi bir silikon kullandılar (Ortiz, 1996).

Elektrodepolama yöntemi kullanarak elde ettikleri SnS ince filmlerin stoikometrik, iletkenliğinin p-tipi, optik enerji aralığının 0.9-1.1 eV ve yapısının herzenbergite yapıda olduğunu 1997'de Zulkarnain ve arkadaşları tespit ettiler (Zulkarnain, 1997).

Ghazali ve arkadaşları 1998'de  $\text{SnCl}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  karışımından oluşan sıvı çözelti içinde EDTA bileşiği kullanarak katodik elektrodepolama yöntemiyle SnS ince filmleri sentezlediler. Çalışmalarının temelini EDTA çözeltisinin film oluşumunu nasıl etkilediğine dayandırdılar. EDTA'nın, titanyum alttaban üzerine depo edilen filmlerin yapışmasının yanı sıra depolama banyosundaki Sn ve S arasındaki doğrudan etkileşmeyi sağlayarak banyo süresini uzattığını tespit ettiler. Filmlerin iyi kristallendiği sonucuna XRD verilerini göz önünde bulundurarak çıkardılar. Herzenbergite formda SnS filmler olduğunu yine XRD verilerinden buldular. Filmlerin optik bant aralığını yaklaşık olarak 1.1 eV olarak tahmin ettiler (Ghazali, 1998).

1998'de N. K. Reddy ve K.T.R. Reddy 300–350 °C sıcaklık aralığında alttaban sıcaklığını değiştirerek püskürtme yöntemiyle SnS ince filmler elde ettiler. Bu yöntemi kullanarak elde ettikleri tüm filmlerin homojen, boşlukların olmadığı, koyu kırmızımsı kahverengi renkte olduklarını gözlemlediler. Elde edilen filmlerin bant aralığını 1,32 eV olarak buldular ve direnç değerleri 25–35  $\Omega$  arasında değiştiğini ölçtüler (Reddy, 1998).

1999'da S. C. Ray ve arkadaşları SnS ve  $\text{SnS}_2$  ince filmleri dip teknik (Colip technique) kullanılarak elde ettiler. Bu filmlerin fotoiletkenlik spektrumundan bant aralığı değerini SnS için 1,4 eV ve  $\text{SnS}_2$  için de 2,4 eV olarak hesapladılar. 400 °C de açık havada tavlama ile SnS ve  $\text{SnS}_2$  filmleri  $\text{SnO}_2$  ince filmine dönüştüğünü

buldular. Çalışmaları esnasında, elde edilen filmlerin pürüzsüz, parlak ve alttabana çok iyi yapıştıklarını tespit ettiler. SnS ve SnS<sub>2</sub> filmlerinin sırasıyla siyah ve altın sarısı renklerde olduklarını gözlemlediler. Filmlerin 400 °C yukarısındaki sıcaklıklarda ve atmosferik şartlarda SnO<sub>2</sub>'ye dönüştüklerini tespit ettiler. Bu yöntemi, SnO<sub>2</sub> ince filmleri hazırlamak için alternatif bir yöntem olarak kabul ettiler (Ray, 1999).

1999'da Johnson ve arkadaşları vacuum-evaporated yöntemiyle elde ettikleri SnS ince filmlerin fotoiletkenliğini optimize etmeye çalışırken filmleri hava ve argon ortamında tavladılar. Fotoiletkenliğin/karanlık iletkenliğe oranının ( $G_p/G_{\text{karanlık}}$ ) bakır kontaklı cam üzerine oluşturdukları SnS ince filmleri havada ve argon ortamında tavlarken arttığını gözlemlerken gümüş kontaklı cam üzerine yapılan film için bu oranın tavlama ile artmadığını tespit ettiler. Argon ortamında tavlama ile karanlık iletkenliğin artmadığı ama hava ortamındaki tavlama ile iletkenliğin arttığını gözlemlediler. Bu artışı, filmlerin SnS'den SnO<sub>2</sub>'ye dönüşmesine bağladılar. Yapmış oldukları filmlerin kırmızı ötesi bölgeden mor ötesi bölgeye fotoiletkenlik gösterdiklerini buldular. Üretmiş oldukları ince filmlerin (18 nm) kalın filmlere göre (400 nm) üç kat daha fazla fotoiletkenlik gösterdiklerini gözlemlediler (Johnson, 1999).

2000'de B. Thangaraju ve P. Kaliannan spray pyrolytic tekniği kullanarak cam alttabanlar üzerine SnS ve SnS<sub>2</sub> ince filmleri oluşturdular. Filmlerin n-tipi yarıiletken formunda olduğunu buldular. SnS ince filmi amorf yapıya sahipken SnS<sub>2</sub> polikristal yapıya sahip olduğunu X-ışını deseninden belirlediler. SnS'nin doğrudan bant aralığını 1 eV, SnS<sub>2</sub>'nin bant aralığını da 2,44 eV olarak hesapladılar. Filmlerin renklerini ise; SnS kahverengimsi-siyah, SnS<sub>2</sub>'yi de altın sarısı gözlemlediler (Thangaraju, 2000).

2000 yılında M. Ichimura ve arkadaşları sulandırılmış bir çözeltiden elektrokimyasal yöntemle In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplı cam alttaban üzerine SnS ince filmini depo ettiler. Depolanan SnS'nin polikristal ortorombik yapıda olduğunu belirlediler. Doğrudan bant aralığını da 1,3 eV olarak tahmin ettiler (Ichimura, 2000).

2001 yılında K. T. R. Reddy ve arkadaşları spray pyrolysis metot kullanarak cam üzerine SnS ince filmini depoladılar. 300-360 °C sıcaklık aralığında

oluşturdukları filmlerin polikristal, tek fazlı ve güçlü {111} tercihli yönelime sahip hemen hemen stoikiometrik olduklarını tespit ettiler. Filmlerin p-tipi iletkenlikte, öz dirençlerinin ve taşıyıcı yoğunluklarının ise sırasıyla 30  $\Omega\cdot\text{cm}$  ve  $1.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  olduğunu buldular. İşlemler sonucunda doğrudan bant aralığını 1,32 eV olarak hesapladılar. Çalışmalarında, alttaban olarak iletken bir cam kullandılar. Yüksek sıcaklıklarda oluşturulan filmlerde sülfürün eksik olduğunu tespit ettiler. Bu gelişmeyi de onun tekrar buharlaşmasına bağladılar. Çünkü S'ün buhar basıncı sıcaklıkla birlikte artar. 150–300 °C de oluşturdukları filmlerin  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  ve  $\text{SnS}_2$  fazlarında olduklarını ve sıcaklık yükseldikçe  $\text{SnS}_2$  fazının baskın olduğunu tespit ettiler. 300 °C den küçük sıcaklıklarda depo edilen filmlerin direncinin  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  fazlarının varlığıyla ilgili olduğunu belirttiler (Reddy, 2001).

Ristov ve arkadaşları 2001'de yaptıkları çalışmalarında ucuz güneş pili üretmek için bir aday olarak gösterilen polikristal SnS ince filmleri soğurucu tabaka olarak kullandılar. Pencere tabakası olarak da CdO,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  kullanarak oluşturdukları güneş pillerinin performansını incelediler. En iyi performansın  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  pencere tabakası elde edildiğini rapor ettiler (Ristov, 2001).

2002 tarihinde K. T. R. Reddy ve P. P Reddy SnS ince filmleri iki aşamalı bir süreçle büyüttüler. Bu yeni süreç, bir grafit kutusu kullanarak vakum fırınında ince metalik kalay öncül tabakaların sülfürlenmesini içerir. Öncül tabakaları aşırı sülfür ortamında 100-400 °C aralığında farklı sıcaklıklarda tavladılar. 300-350 °C sıcaklıklarda tavllanmış tabakaların güçlü {111} tercihli yönelime sahip polikristal yapıda oluştuğunu tespit ettiler. Bu tabakaların 100 nm tanecik boyutlu ortorombik kristal yapıya sahip olduklarını ve stoikiometrik kompozisyon sergilediklerini belirlediler. Çalışmaları esnasında 150-300 °C sıcaklık aralığında  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{Sn}_3$  ve SnS fazlarını tespit ettiler. Düşük sıcaklıklarda  $\text{SnS}_2$  fazı baskınken yüksek sıcaklıklarda ise  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  fazının baskın olduğunu buldular. 300 °C den daha yüksek sıcaklıklarda SnS fazının baskın olduğu tespit ettiler. 350 °C nin yukarısındaki sıcaklıkların sülfür eksikliğine sebep olduğu belirlediler. Bu sıcaklıklarda film yüzeyinde,  $\text{SnS}_2$  ve SnS fazlarını buldular (Reddy, 2002).

SnS ince filmleri Reddy ve arkadaşları 2002'de iki yeni süreç kullanarak ürettirler. Çalışmaları, elementel sülfürün varlığında tavlayarak bileşiğin içindeki

metalik tabakaların dönüşümünün ardından d.c magnetron sputtering kullanarak cam alttabanlar üzerine Sn ince filmlerin depolanmasıyla ilgilidir. Sentezlenen tüm tabakaların polikristal yapıda olduğunu ve artan tavlama sıcaklığıyla kristalliğinin dolayısıyla tanecik büyüklüğünün arttığını gözlemlediler. 300 °C nin altında ve 350 °C nin üstünde filmlerin stoikometrik olmadığını gözlemlediler. En iyi tabakaların 300-350 °C aralığındaki sıcaklık değerlerinde elde ettiler. Stoikometrik SnS filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu tespit ederlerken, direnç ve aktivasyon enerji değerini de sırasıyla  $1.5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ , 0.65 eV olarak hesapladılar. Sahip oldukları bu özelliklerinden dolayı filmlerin güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabileceği sonucuna vardılar (Reddy, 2002).

El-Nahass ve arkadaşları termal olarak buharlaştırılmış SnS amorf filmleri 432-573 K aralığındaki sıcaklığa maruz bırakarak filmlerin optik özelliklerinin değişimini 2002’de incelediler. Filmlerin, 1250 nm dalga boyundan daha büyük dalga boyları için geçirgen olduklarını gözlemlediler. Kırılma ve soğurma indisinin film kalınlığından bağımsız olduğunu buldular. Filmler amorf yapıdan kristal yapıya geçtiklerinde dağılım enerjisinin 20.2 den 23.85 eV da çıktığını tespit ettiler. Amorf ve kristal filmler için izinli doğrudan ve yasaklı doğrudan geçiş değerlerini sırasıyla 1.4-2.18 eV ve 1.33-2.33 eV olarak tahmin ettiler. XRD çalışmaları esnasında filmlerin polikristal ve ortorombik kristal yapıda oluştuğunu tespit ettiler. Örgü parametre değerlerini  $a = 4.329 \text{ Å}$ ,  $b = 11.193 \text{ Å}$  ve  $c = 3.984 \text{ Å}$  olarak hesapladılar ve sıcaklık artıka filmlerin amorf yapıdan polikristal yapıya geçtiğini XRD desenlerinden belirlediler. 373-573 K sıcaklık aralığında SnS den farklı bir faz oluşmadığını gözlemlediler (El-Nahass, 2002).

A. Tanusevski 2003’de kimyasal depolama tekniği kullanarak elde ettiği SnS ince filmlerin optik ve fotoiletkenlik özelliklerini inceledi. 1.2 eV enerji aralıklı yarıiletkenler, güneş pillerinde kullanım için uygun elektrik ve optik özelliklere sahiptirler. Bu yarıiletkenleri oluşturan bileşikler bol, ucuz ve toksin değildir. Kalay sülfür SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> gibi ikili bileşiklere sahiptir ve bunların da hepsi yarıiletkenlerdir. SnS ince film silisyumun bant aralığı değerine yakın 1.2 eV luk bant aralığına sahip p-tipi bir malzemedir ve akseptör seviyeler çift iyonize olmuş kalay boşlukları tarafından oluşturulur. İnce SnS filmler hazırlanma şartlarına bağlı



olmasına rağmen genelde ortorombik yapıya sahiptir. Doğrudan bant aralığı 1.32-1.5 eV aralığında, doğrudan olmayan bant aralığı ise 1-1.3 eV aralığı arasında değişir. Bu değerler sayesinde SnS, CdS tabakalı güneş pili için soğurucu tabaka olarak kullanılabilir. Başlangıçta çözeltinin iyonik çarpanı, çözelti çarpanından daha büyüktür bu farkta filmin depolanmasını sağlar. İyon (katyon ve anyon) reaktanslar dolayısıyla iyon çarpanı zamanla azalır ve çözelti çarpanıyla eşitlenir. Bu durumda çözelti açık bir renk alır ve film kalınlığı maksimum değere ulaşır. 18 saat depo edilen ve 1 saat süreyle 300 °C de ısıtılan filmlerin X-ışını desenlerinden polikristal ve ortorombik olduklarını Tanusevski belirledi. Argon ortamında 1-8 saat aralığında 250 °C de yaptığı deneylerinde filmlerin yoğunluğunun değişmediğini fakat 1 saat 300 °C de oluşturulan filmlerin yoğunluğunun değiştiğini tespit etti. Filmlerin dalga boyuna bağlı geçirgenliğini incelediğinde, ışığın dalga boyu azaldığı zaman SnS filminin geçirgenliğinin azaldığını, 700 nm dalga boyunda %40 geçirgenlik gösterdiğini ve 460 nm dalga boyunda gelen tüm ışığı soğurduğunu spektrumdan gözlemledi. Foton enerjisinin soğurma sabitine bağlılığı, elektronların geçiş tipini ve enerji bant yapısını belirlemede önemlidir. Foton enerjisinin soğurma sabitine bağlılığından elde edilen eğri, üç parçaya bölünür. Yüksek foton enerjili bölgede soğurma sabitinin enerji bağlılığı ( $\alpha=10^{-4}$ ) doğrudan elektron geçişinin varlığını gösterir. Yani 1.4-1.6 eV aralığındaki soğurma sabitinin büyük değeri, doğrudan iç bant geçişi boyunca optik uyarılmalardan dolayıdır. Diğer yandan, 1.3-1.48 eV aralığındaki soğurma sabiti doğrudan olmayan iç bant geçişlerini gösterir.  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  grafiğinden yararlanarak doğrudan optik bant aralığını 1.38 eV olarak  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  grafiğinden doğrudan olmayan optik bant aralığını 1.38 eV dan daha az bir değerde buldu. Filmlerin elektriksel ölçümlerini sabit elektrik alan metodu kullanarak gerçekleştirdi. Bu metotta SnS ince filmi, standart direnç ve dc akım kaynağı seri olarak bağlanır. Filmin direncinin yanında standart direncin değerini ihmal edebilmek için standart direnç değerinin düşük olmasına dikkat edilmesi gerekir. Böyle bir seçimin amacı onların uçlarındaki voltajın değişmemesidir. Üretilen filmlerin fotoiletkenliği incelendiğinde 460 nm dalga boyuna sahip ışığın SnS filmi tarafından soğrulduğunu fark etmiştir. Bu filmlerin spektrumunun mor ötesi

bölgesinde maksimum fotoiletkenlik göstermesine neden olur. 250 °C de hazırlanan filmlerin fotoiletkenliğinin oda sıcaklığında hazırlananlara göre çok az değiştiğini fark etti. 300 °C de depolanan filmlerin fotoiletkenliğinde bir artış gözlemledi bunu da tanecik büyüklüğünün artışına bağladı. Yapmış olduğu hesapları sonunda aktivasyon enerjisini 0.39 eV ve termal bant aralığını 1.19 eV olarak buldu (Tanusevski, 2003).

2003’de A. Tanusevski ve D. Poelmon electron beam evaporation metoduyla SnS ince filmleri hazırladılar. Filmlerin herzbergite ortorombik yapıya sahip olduklarını tespit ettiler. Doğrudan olmayan ve doğrudan geçişler için enerji bant aralıklarını sırasıyla 1.23 eV ve 1.38 eV olarak tahmin ettiler. 20–30 °C sıcaklık aralığında SnS ince filmlerin p-tipi iletkenliğini koruduğunu ve renklerinin değişmediğini tespit ettiler (Tanusevski, 2003).

2003’de Takeuchi ve arkadaşları SnS ince filmleri SnSO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren sıvı çözeltiden pulslu ve normal elektrokimyasal depolamayla (ECD) Sn doplu In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplı cam alttabanlar üzerine depoladılar. Elde ettikleri filmlerin polikristal ve ortorombik yapıda oluştuklarını tespit ettiler. AES spektrumundan filmlerin S bakımından zengin olduklarını buldular. Doğrudan bant aralığını 1.67-1.5 eV olarak hesapladılar. Tüm çalışmaları boyunca pulslu ECD ile normal ECD depolama arasındaki avantaj ve dez avantajları incelediler. Pulslu ECD nin normal ECD ye göre daha yoğun ve sülfür bakımından daha zengin filmler oluşturduklarını gözlemlediler (Takeuchi, 2003).

2005’de N. Koteswara Reedy ve K. T. Ramakrishna Reddy farklı sıcaklıklarda spray pyrolytic tekniği kullanarak Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub> ince filmlerini hazırladılar. Oda sıcaklığında elektriksel iletkenliğini, Hall mobilitesini ve taşıyıcı yük yoğunluklarını belirlediler. Oluşturdukları SnS filmleri, 30 Ω.cm lik ortalama bir öz direnç, 130 cm<sup>2</sup>/Vs Hall mobilitesi ve 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> ten daha büyük taşıyıcı yoğunluğu gösterdiler. Çalışmaları esnasında 200 °C altındaki sıcaklıkta alttaban üzerinde beyaz lekeler gözlemlediler. Bu gözlemi de 200 °C nin altındaki sıcaklıklarda reaktanslar arasında reaksiyonun tamamlanmadığına bağladılar. İletkenlik tipinin sıcaklığa bağlı olduğunu tespit ettiler. Filmlerin 300 °C nin altında ve 275 °C sıcaklığın üstünde n-tipi, 300 °C <Ts< 375 °C aralığında p-tipi olduklarını belirttiler. İletkenlikteki bu

değişimi, düşük sıcaklıklardaki aşırı sülfüre ve yüksek sıcaklıklardaki oksijen varlığına bağladılar. Depolama sıcaklığı arttıkça öz direncin  $300 \Omega \cdot \text{cm}$  den  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  ye değiştiğini buldular. Bu sonuçları da aşağıdaki ifadelerle açıkladılar. “Düşük sıcaklıklarda oluşturulan filmlerin yüksek elektriksel direnci küçük tanecik boyutundan dolayıdır. Düşük alttaban sıcaklıklarında, tanecikler yeterli büyüklüğe ulaşamazlar bu yüzden iç kristal bölgeler genişler ve bu bölgeler yük taşıyıcıların hareketine yüksek direnç gösterirler. Yüksek sıcaklıklarda direncin düşme sebebi SnS ile birlikte Sn-O-S oksit fazların bulunmasıdır.” Taşıyıcı yoğunluğunun genel olarak artan sıcaklıkla birlikte arttığını belirttiler. Fakat  $300^\circ\text{C}$  den düşük veya  $400^\circ\text{C}$  den yüksek sıcaklıklarda oluşturulan filmlerin tanecik boyutunun değişimi ve değişik ikili fazlarının bulunmasından dolayı sırasıyla yüksek ve düşük direnç değerleri gösterdiklerini buldular (Reddy, 2005).

2005’de A. Sanchez-Juarez ve arkadaşları SnS ve SnS<sub>2</sub> bileşiklerini temel alan heteroeklemi plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) kullanarak hazırladılar. SnS ve SnS<sub>2</sub> yarıiletken materyalleri kapasitif çiftlenmiş RF plasma depolama SnCl<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>S gas öncüllerinin çözünmesiyle elde ettiler. Saydam iletken oksitli bir ticari camı alttaban olarak kullandılar. Araştırmacıların yaptıkları diyodun yapısı; cam/TCO/n-tipi SnS<sub>2</sub>/p-tipi SnS/Al şeklindedir. n-tipi ve p-tipi Sn-S bileşikleri arasındaki kontaklı doğrultucu olarak buldular. Ters doyum akım yoğunluğunu  $1.2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  olarak tahmin ettiler. İleri ters akım oranının -1 V ile 1 V aralığında uygulanan voltajda 300 ü aştığını tespit ettiler ve diyot faktörünü 2.7 A olarak tahmin ettiler. Fotovoltaik etki 0.35 V luk açık devre voltajında ve  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  değerli küçük bir kısa devre akım yoğunluğunda verilen aydınlatma altında gözlemlendiler (Sanchez, 2005).

Sato ve arkadaşları 2005’de elektrokimyasal depolama yöntemi kullanarak optik enerji aralığı küçük olduğu için güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılmasının uygun olduğu düşünülen SnS ince filmler ürettirtiler. Ürettiklerin filmin p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu buldular. In/SnS/ITO ve Al/SnS/ITO yapıları oluşturularak değişik sıcaklıklarda I-V değişimlerini incelediler. In yapı omik karakter gösterirken Al yapının Schottky tipi karakter gösterdiğini tespit ettiler. SnS ince

filmin aktivasyon enerjisini 190-250 K sıcaklık aralığında 0.05 eV olarak tahmin ettiler (Soto, 2005).

2005’de Nozaki ve arkadaşları epitaksiyel ve polikristal SnS filmleri molecular beam epitaxy yöntemini kullanarak cam ve MgO (111) alttabanları üzerinde oluşturdular. Epitaksiyel filmlerin yönelimlerinin (010)[100]SnSII(001)[100]MgO veya (010)[001]SnSII(001)[100]MgO şeklinde olduğunu tespit ettiler. Polikristal filmlerin örgü parametrelerinin oda sıcaklığındaki bulk SnS’ün değerlerinden çok farklı olduğunu buldular. Filmlerin doğrudan optik bant aralığı değerini 1.06-1.13 eV aralığında tahmin ettiler (Nozaki, 2005).

2006’da S. Cheng ve arkadaşları constant–current electra–deposition metoduyla indiyum kalay oksit kaplı cam üzerine hemen hemen stoikiometrik SnS film hazırladılar. Filimlerin polikristal yapıda olduklarını tespit ettiler. Yaptıkları bu filmlerin 7.5~20  $\Omega$ .cm öz direnç değerine ve p-tipi iletkenliğe sahip olduklarını buldular. Onların doğrudan bant aralığını 1.2~1,42 eV olarak tahmin ettiler. Çalışmaları esnasında çözeltinin pH’ı arttıkça Sn/S oranının arttığını X-ışını floresans spektrumu verilerinden çıkardılar. Akım yoğunluğunu artırdıkça filmde Sn oranının arttığını azaldıkça da azaldığını tespit ettiler. Belirledikleri (pH=2.7,  $\text{Sn}^{+2}/\text{S}_2\text{O}_3^{-2}=1/5$ ,  $J=3.0 \text{ mA/cm}^2$  ve 1.5 sa.) optimum şartlarda ITO yüzeyine iyi yapıştıkları gözlemlendiler (Cheng, 2006).

Kalay sülfür polikristal ince filmleri Reddy ve arkadaşları 2006’da spray pyrolysis yöntemiyle sentezlediler. 350 °C de büyütülen tabakaların (111) tercihli yönelimli ortorombik yapıya sahip olduğunu XRD verilerinden çıkardılar. Filmlerin optik enerji aralığını 1.32 eV, direnç değerlerini de ~30  $\Omega$ .cm olarak belirlediler. Heteroeklem güneş pili oluşturmak için ürettikleri SnS ince filmleri soğurucu tabaka olarak kullanırlarken pencere tabakası olarak indiyum doplu CdS ince filmleri kullandılar (Reddy, 2006).

M. Devika ve arkadaşları 2006’da buharlaştırmayla elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde tavlamanın etkisini incelediler. Tavlamanmamış filmlerin örgü parametrelerini  $a=0.429$ ,  $b=1.123$ ,  $c=0.399$  nm olarak hesapladılar ve kristal yapısını da ortorombik buldular. Bulmuş oldukları bu değerlerin standart JCPDS verileriyle (39-0354) uyumlu olduğunu tespit ettiler. Çalışmaları esnasında filmlerin

tavlamayla yapılarının değişmediğini belirlediler. Fakat artan tavlama sıcaklığıyla tanecik boyutunun azaldığını ve tanecik boyutundaki bu azalmanın kristal kümelerinin parçalanmasından kaynaklanabileceğini düşündüler. Tavlama sıcaklığındaki artışla birlikte kristal büyümesinin adım adım adacık doğasından yoğun olarak paketlenme doğasına değiştiğini ve bu kristallerin rastgele yöneldiğini SEM çalışmalarında gözlemlediler. Ayrıca kristaller arasındaki boşluğun artan tavlama sıcaklığıyla azaldığını ve bundan dolayı da yoğun olarak örülmüş bir ağ oluşturdıklarını hatta 400 °C de tavlanan filmlerin düz bir yapıda görüldüğünü tespit ettiler. SnS filmlerin elektriksel özellikleri bakımından olaya bakıldığında elektriksel özdirenci 37.4 den 9  $\Omega$ .cm ye düştüğünü buldular. Genelde ince filmlerin özdirenci filmin kalınlığına, kompozisyonuna ve tanecik büyüklüğüne bağlıdır. Bu çalışmada film kalınlığı sabit tutulmuştur. Tanecik boyutundaki değişimin de filmin direnci üzerinde çok az bir etkisi vardır asıl filmin direncindeki değişim, kompozisyondaki değişmeden kaynaklanır. Araştırmacılar, EDX analizini incelediklerinde tavlama sıcaklığının artmasıyla filmdeki sülfür içeriğinin azaldığını ve filmin kalay bakımından zenginleşmiş olduğunu belirlediler. Buna dayanarak da aşırı kalay varlığının filmdeki yük taşıyıcılarını artırabileceğini dolayısıyla da özdirencin azalabileceğini düşündüler. 400 °C de yapmış oldukları tavlamayla da bu düşüncelerinin ne kadar doğru olduğunu gördüler. Depo edilen filmlerin 0.26 eV luk aktivasyon enerjisine sahip olduğunu buldular. Tavlanan filmlerin 100 °C de 0.24 eV luk bir minimum enerjiye ulaştıktan sonra artan tavlama sıcaklığıyla aktivasyon enerjisinin arttığını 400 °C de 0.29 eV luk bir maksimum değere ulaştığını buldular. SnS filminin aktivasyon enerjisi, Sn boşluklarından kaynaklanan derin akseptör durumlarına bağlıdır. Sn boşlukları bu bileşiğin p-tipi iletkenlik oluşturmada önemli rol oynar. SnS bileşiğinin aktivasyon enerjisinin değeri filmin kalınlığına, depolama tekniğine ve kompozisyona bağlıdır. SnS filmlerinin optik spektrumundan, tavlama sıcaklığının artmasıyla geçirgenliğin arttığını gözlemlediler. Girişimin varlığı, ince filmlerin kalınlığının her yerde aynı olduğunun bir göstergesidir. Tavlammamış filmlerin geçirgenlik eğrileri küçük bir eğime sahipken sıcaklığın artmasıyla eğim değerinin arttığını ve eğrinin küçük dalga boylarına doğru kaydığını optik spektrumdan belirlediler. Sıcaklığın artmasıyla geçirgenliğin daha iyi olmasını

araştırmacılar, filmin kalınlığındaki azalmadan veya SnS filminin stoikometrik kaynaklanacağını düşündüler. Optik bant aralığının 1.37 eV değerinden 100 °C de 1.35 eV değerine düştüğünü bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda da arttığını ve 400 °C de 1.47 eV değerine ulaştığını buldular. Tavlama sıcaklığıyla SnS filmlerin optik bant aralığının ve aktivasyon enerjisinin değişiminde birazcık benzerlik tespit ettiler. Bu değişimleri, X-ışını çalışmalarından belirlenen tercihli yönelimin derecesinin değişimiyle anlaşılabileceğini düşündüler. Tercihli yönelimin derecesi diğer sıcaklıklarda tavlanan filmlere göre 100 °C de maksimum değerde olduğunu bu durumun da SnS filmlerin optik bant aralığının ve aktivasyon enerjisinin düşük bir değerde olmasına neden olduğunu düşündüler. İyi bilindiği gibi optik bant aralığı kristallik derecesi değiştirilerek değiştirilebilir. SnS'nin kırılma indisi 3.22 den artan tavlama sıcaklığıyla arttığını ve 100 °C de 3.36 maksimum değerine ulaştığını bu sıcaklığın yukarıdaki değerlerde kırılma indisi değerinin azalmaya başladığını ve 400 °C de 3.01 değerini aldığını buldular (Devika, 2006).

Genel olarak ince filmler çok dayanıklı değildir ve kendi kendilerini destekleyemezler. Bu yüzden onlar uygun bir alttaban üzerine üretilmelidirler. Alttabanın seçimi önemlidir seçilen alttaban her yönden film materyaliyle uyumlu olmalıdır örneğin, sıcaklık ve basınç dengesine göre kimyasal ve yapısal olarak. Bu yüzden uygun bir alttabanın seçilmesi ve hazırlanması kompleks bir problemdir. Bu problemi fark eden M. Devika ve arkadaşları 2006'da termal buharlaştırmayla elde ettikleri filmlerin fiziksel özellikleri ve büyütülmesi üzerinde alttabanın değişik tiplerinin etkilerini incelediler. Dört farklı alttaban kullandılar bunlar; amorf CORNING 7059 cam, polikristal ITO kaplı CORNING 7059 cam, tek kristal Si (400) p-tipi levha ve tek kristal Ag kaplı CORNING 7059 cam (111). Araştırmacılar farklı yüzeyler üzerine depo ettikleri filmlerin hepsinin polikristal ve ortorombik kristal yapısına sahip olduğunu X-ışını çalışmaları sonucunda buldular ve alttabanın filmin yapında etkili olmadığını ortaya çıkardılar. X-ışını deseninden Si alttabanı üzerine yapılan film haricinde tüm filmlerin tercihli yönelim olarak (111) pikini Si alttabanlı filmin ise (040) tercihli yönelimi sergilediğini tespit ettiler. ITO üzerine büyütülen filmlerin örgü parametrelerinin bulk SnS'ninkinden birazcık daha küçük ve Si üzerine yapılan filmin örgü parametreleri ise cam üzerine yapılandan birazcık

daha büyük olarak tespit ettiler. Ag ve cam üzerine yapılan filmlerin örgü parametrelerini hemen hemen aynı hesapladılar. Tüm durumlarda b parametresi sabit kalırken a ve c parametrelerinin değiştiğini fark ettiler. Film ve yüzey arasındaki ara yüzey etkileşmesi filmin örgü boyutlarını saptırır özellikle zayıf bant yönelimleri boyunca bu saptırma sadece alttaban yüzeyine yakın yerlerde değil alttaban yüzeyine dik yönde de tüm film boyunca gerçekleşir. Cam üzerine depolanan filmlerin Ag üzerine depolananlardan daha iyi kristallik gösterdiğini tespit ettiler Si ve ITO üzerine depo edilen filmler (131) ortak pik olmadığından dolayı kristallik bakımından karşılaştıramadılar. Farklı yüzeyler üzerine depo edilen SnS filmlerin elektro-optik özelliklerinin büyük ölçüde etkileneceği akıldan çıkarılmamalıdır. Filmlerin ortalama tanecik büyüklüğünü alttabanlara ITO>Si>Ag>cam şeklinde sıralandığı SEM çalışmalarından çıkardılar. ITO, Si ve Ag alttaban yüzeyleri daha iyi kristalleşir ve doğrudan olarak yoğunlaşan SnS atomların çekirdekleşmesini destekler. Cam alttabanda ise bir kalınlığa kadar cam atomları ve depo edilen materyal arasındaki itici kuvvet çok kuvvetlidir, bu itici kuvvet kristallerin kümeleşmesine ve çekirdekleşmesine izin vermeyebilir. Bu durumun üstesinden gelir gelmez daha büyük boyutlu tanecikler oluşturulabilir. ITO ve Ag üzerine depo edilen filmlerin Si ve cam üzerine depo edilenden daha düşük elektriksel direnç gösterdiğini tespit ettiler ve bununla tanecik büyüklüğünün ilk ikisinde daha büyük olmasından kaynaklanacağını düşündüler. Optik geçirgenliğin ITO, Ag ve Si da cam alttabana göre daha fazla olduğunu optik spektrumdan çıkardılar. Aynı filmde optik bant aralığındaki farklılık yapı analizinde verilen c örgü parametresinin değişiminden yararlanılarak anlaşılabilir. Eğer örgü parametresi c, düşük olursa o zaman onun optik bant aralığı iyonlar arasındaki güçlü etkileşmeden dolayı artar (Devika, 2006).

Cheng ve arkadaşları 2007’de pulse-form electro-deposition yöntemiyle ITO kaplı cam alttabanların üzerine SnS ince filmler oluşturdular. Elde ettikleri tüm filmlerin, 21.54-26.93 nm tanecik boyutlu ve  $a=0.4426-0.4431$  nm,  $b=1.1124-1.1134$  nm and  $c=0.3970-0.3973$  nm örgü boyutlu polikristal ve ortorombik yapıda oluştuklarını buldular. SnS filmlerin düzenli, alttabana iyi yapıştığını ve Sn/S oranının 1/1 olduğunu tespit ettiler. Filmlerin doğrudan bant aralığı değerini 1.23-

1.32 eV olarak hesapladılar. Elde edilen filmlerin n veya p tipi iletkenlik gösterdiğini buldular ve direnç değerlerini 16.8-43.1  $\Omega$ .cm olarak hesapladılar (Cheng, 2007).

Sıcaklık, çözelti akış hızı, taşıyıcı gaz hızı gibi depolama şartlarını sabit tutarak değişik oranlarda 0.01-0.2 M farklı öncül konsantrasyonlarında spray pyrolysis metodu kullanılarak büyütülen SnS filmlerin fiziksel, optiksel ve elektriksel özellikleri Reddy ve arkadaşları tarafından 2007’de incelendi. 0.09-0.13 M aralığındaki öncül konsantrasyonlarında büyütülen filmlerin yaklaşık olarak stoikometrik olduğunu ve diğer oranlarda büyütülen filmlerin stoikometrik olmadığını fark ettiler. Filmlerin sadece SnS fazını içerdiğini, örgü parametrelerinin  $a=0.431$  nm  $b=1.119$  nm ve  $c=0.398$  nm değerlerini aldığını ve ortorombik yapıda olduğunu tespit ettiler. Bu tek fazlı filmlerin ortalama elektriksel direncin 32.9  $\Omega$ .cm, Hall mobilitesini  $139 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ve taşıyıcı mobilitesini  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  olarak buldular. Tüm bu elde ettikleri verilere dayanarak tek fazlı SnS filmlerin sahip oldukları optik bant aralığı değeri, yüksek mobiliteleri ve elektriksel iletkenliklerinden dolayı heteroeklem güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabileceği sonucuna vardılar (Reddy, 2007).

Avellaneda ve arkadaşları 2007’de iki farklı kimyasal oluşum kullanarak kimyasal depolamayla SnS filmlerin yapı, optik ve elektrik özelliklerini incelediler.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiğini glacial asitte çözerek elde edilen karışımla depolanan SnS ince filmlerin doğrudan yasaklı bant aralığını 1.7 eV, karanlıkta elektriksel iletkenliğini  $6 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , aydınlıkta elektriksel iletkenliğini  $6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  olarak buldular. 723-823 K aralığında tavlandığında filmlerin  $\text{SnO}_2$ ’ye dönüştüğünü tespit ettiler.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiğini asetonda çözerek elde edilen karışımla depolanan SnS ince filmin doğrudan optik bant aralığını 1.12 eV, karanlıktaki elektriksel iletkenliğini  $1.4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , aydınlıktaki elektriksel iletkenliğini  $2 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  olarak buldular. Bu filmin 673 K de havada tavlandığı zaman  $\text{SnO}_2$ ’ye dönüştüğünü tespit ettiler. Her iki filmin iletkenlik tipinin p-tipi olduğunu buldular. Daha sonra cam  $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS/Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}$  yapılı fotovoltaiik pil yaptılar (Avellaneda, 2007).

2008’de P. P. Hankare ve arkadaşları oda sıcaklığında iletken olmayan cam alttabanlar üzerine kimyasal depolama yöntemi kullanılarak SnS ince filmleri büyüttüler. Büyütülen filmlerin kahverengi renkte, alttabana iyi yapışmış ve homojen



olduklarını gözlemlediler. Kalay sülfür filmlerin p-tipi iletkenlik gösterdiklerini ve 1 eV optik bant aralığına sahip olduklarını buldular. Çalışmalarında, SnS'nin ortorombik bir yapıda oluştuğunu X-ışını deseninden belirlediler. Tavlamanın, faz dönüşümü yapmadan pik yoğunluklarını artırdığını tespit ettiler. Özdirenç değerini  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  mertebesinde olduğunu ve sıcaklıkla iletkenliğin arttığını buldular (Hankare, 2008).

2008'de B. Ghosh ve arkadaşları SILAR metot kullanarak SnS ince filmini cam ve ITO alttabanlar üzerine depo ettiler. Filmlerin pürüzsüz ve güçlü olarak alttabana yapıştıklarını, renklerinin de siyahımsı kahverengi olduğunu gözlemlediler. Doğrudan bant aralığını 1.43 eV olarak tahmin ettiler (Ghosh, 2008).

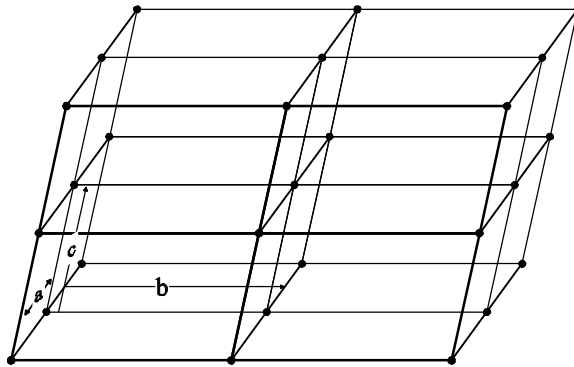
Alttabana iyi tutunmuş noktaların olmadığı birkaç mikron kalınlığında SnS ince filmleri termal buharlaştırma yöntemi kullanarak Ogah ve arkadaşları 2009'da ürettirler. Kullandıkları yöntemle ilgili olarak filmin stoikiyometrik bir yapıya sahip olmasında kaynağın ve alttaban sıcaklığının da rolü olduğunu tespit ettiler. 4  $\mu\text{m}$  den daha ince filmler sarı-kahverengi renkte düz ve pürüzsüz bir yapıya sahipken 10  $\mu\text{m}$  den daha kalın filmlerin siyah pürüzlü bir yapıya sahip olduğunu gözlemlediler. XRD verilerine dayanarak filmler üzerindeki baskın fazın ortorombik kristal yapıya sahip SnS bileşiği olduğu sonucuna vardılar. Yine XRD verilerinden kalınlık arttıkça yapının değişmediğini fakat optik bant aralığı değerinin değiştiğini geçirgenlik eğrisi verilerinden yararlanarak tespit ettiler. Optik bant aralığının sadece kalınlıkla değil alttaban sıcaklığı, kaynak sıcaklığı gibi faktörler tarafından da etkilendiğini belirlediler. Optik enerji aralığını 1.3-1.7 eV aralığında tahmin ettiler (Ogah, 2009).

Yue ve arkadaşları 2009'da SnS ince filmleri ITO kaplı cam alttabanlar üzerine elektrikle kaplama yöntemiyle depoladılar. XRD desenlerine dayanarak filmin ortorombik kristal yapıda oluştuğunu ve tanecik boyutunun aşağı yukarı 10 nm olduğunu çıkardılar. Örgü parametre değerlerini  $a=4.29 \text{ Å}$ ,  $b=11.221 \text{ Å}$ ,  $c=3.95 \text{ Å}$  olarak hesapladılar. EDX analiz sonuçlarına göre SnS ince filmin yaklaşık olarak stoikiyometrik oluştuğunu tespit ettiler. Doğrudan optik bant aralığı değerini de 1.34 eV olarak tahmin ettiler (Yue, 2009).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kristaller

Kristaller düzgün yüzeylere ve keskin köşelere sahip olan yapılardır. Bu özellikleri kristalleri tanımlamak için yeterli değildir. Bir parça cam veya plastiği keserek de parlatmak mümkündür. Fakat bunlar düzgün yüz ve keskin köşelere sahip olmalarına rağmen kristal yapıya sahip olamazlar ve maddelerin iç düzensizlikleri onların yüzlerini parlatmak suretiyle giderilemez. Kristal, atomların üç boyutlu ve periyodik olarak düzenlenmesinden oluşan katı bir madde olarak tarif edilebilir (Güneri, 2003). Bir materyaldeki atomların düzenli olarak dizilmesi belki de amorf larla karşılaştırıldığında, kristalin en belirgin ayırt edici özelliği olur (Rosenberg, 1978). Atomların oluşturduğu bu düzeni bir nokta ile gösterecek olursak üç boyutta oluşan kristal, noktalardan yapılmış bir kafes gibi düşünülebilir (Şekil 3.1.). Kristali, hayalimizde canlandırmaya yardım edecek olan bu şekle uzay örgüsü ya da sadece örgü denir. Örgüyü oluşturan her bir noktanın çevresinde nasıl bir düzen varsa, diğer noktaların çevresinde de aynı düzen vardır.



**Şekil 3.1.** Bir örgü örneği (Güneri, 2003).

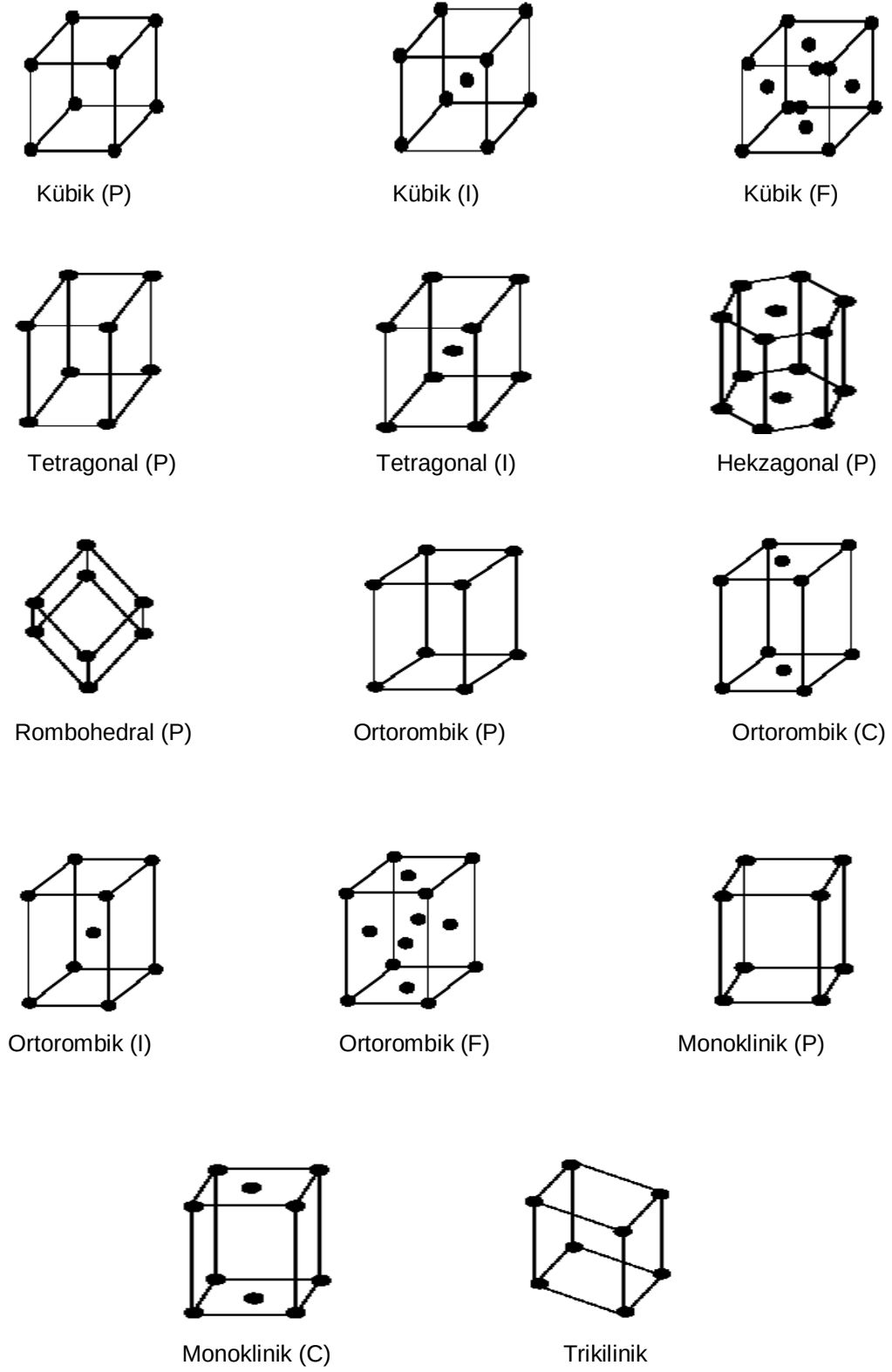
Atomik desenin tekrar eden doğası, aşağıda tanımlanan vektörle kristal boyunca yer değiştirerek açıklanır,

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (3.1)$$

burada  $u$ ,  $v$  ve  $w$  tam sayıdır. Sonsuz bir kristal, böyle bir vektörle bağlantılı iki noktadan aynı yönde ve aynı gözükür. Eğer öteleme vektörleri  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  mümkün olduğunca küçük birim hücre oluşturmak için seçilirse hem öteleme vektörleri hem de birim hücre, primitif olarak isimlendirilir (Hall, 1987).

### 3.1.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri

Uzay örgülerini sıralayan ve tanımlayan sistematik çalışmalar ilk olarak Frankenheim tarafından 1835’de yapıldı. Frankenheim, eşkenar paralel biçimli veya elmas ve dikdörtgen biçiminde merkezlenmiş yüzey örgülerinin tamamını fark etmekte başarısız oldu. Buna dayanarak kristal sistemlerinde 15 tane örgü olduğunu iddia etti. 1848’de Bravais yanlışlığı fark ederek örgü sayısının 14 tane kristal sistemi olduğunu fark etti. Eğer Frankenheim bu yanlışlığı yapmamış olsaydı bu gün belki de örgüler Bravais yerine onun adıyla anılacaktı. Bravais örgülerin birim hücreleri Şekil 3.2. de gösterildi. Farklı şekil ve boyuttaki hücreler; üç kenar uzunluğu  $a$ ,  $b$ ,  $c$  eksenleri arasındaki  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  açılara göre tanımlanır.  $\alpha$  açısı  $b$  ve  $c$  eksenleri,  $\beta$  açısı  $a$  ve  $c$  eksenleri ve  $\gamma$  açısı  $a$  ve  $b$  eksenleri arasındadır. Eksen uzunlukları ve açılar bir köşeden komşu hücreye kadar ölçülür. Başlangıç, herhangi bir köşeden alınabilir. Fakat hücrenin sol gerisindeki köşeden almak daha uygundur. Birim hücreler basit olarak örgü noktalarının eklenmesiyle oluşur. Örneğin; primitif olarak adlandırılan ortorombik P örgüsü, latis noktalarının hücrenin köşelerinde bulunmasıyla oluşur. Ortorombik I, cisim merkezli örgü olarak adlandırılır ve hücrenin merkezinde bir örgü noktası vardır. F ile gösterilen ortorombik yüzey merkezli örgüde ek örgü noktaları hücrenin her bir yüzeyinin merkezinde bulunur. Ortorombik C taban merkezli örgüdür, ek örgü noktaları yalnız tabanlarda olur. Benzer tanımlar diğer Bravais örgülerine de uygulanır (Hammond, 1998). Bravais örgüleri temelde yedi farklı birim hücrenin, yukarıda anlatıldığı gibi noktaların eklenmesiyle oluşturulmuştur. Bu yedi farklı hücre Çizelge 3.1. de Bravais örgüleriyle birlikte verildi.



Şekil 3.2. Bravais örgüleri (Kırmızıgül, 2008)

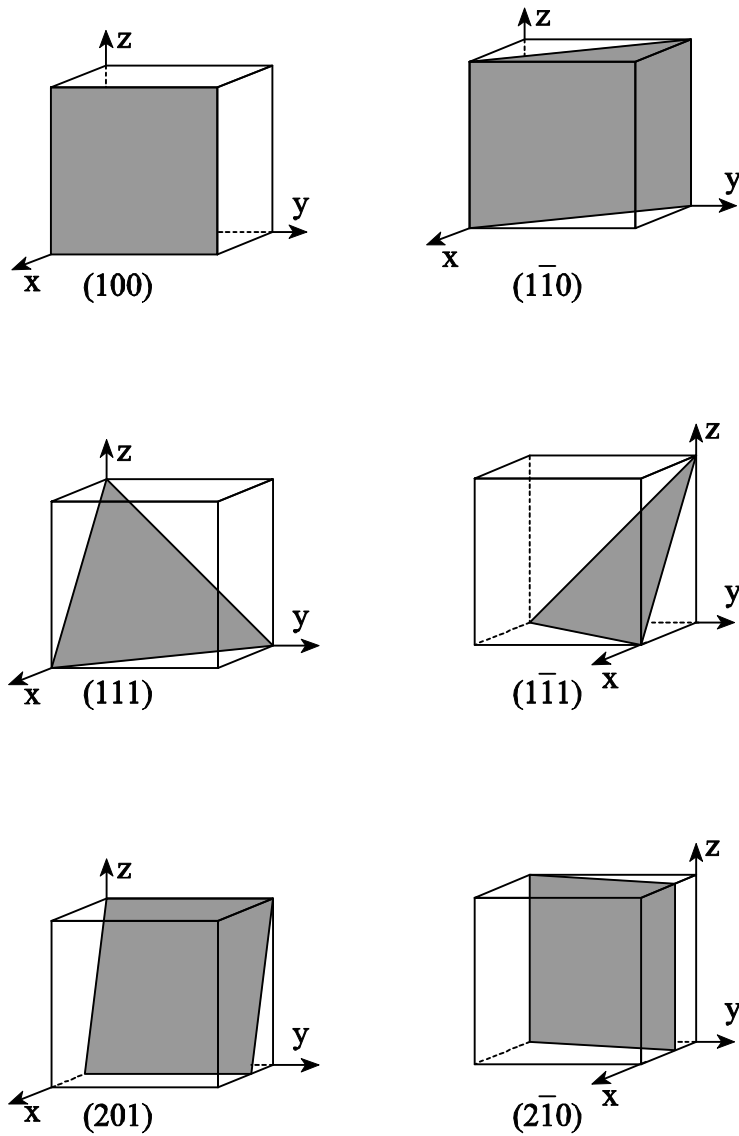
**Çizelge 3.1.** Kristal sistemleri ve Bravais örgüler (Güneri, 2003).

| Sistem      | Eksen uzunlukları ve açıları                                       | Bravais Örgüsü  | Örgü Sembolü |
|-------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------|
| Kübik       | Eksenler in üçü de birbirine eşittir.                              | Basit           | P            |
|             | Açılar $90^\circ$ 'ye eşittir.                                     | Cisim-merkezli  | I            |
|             | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                    | Yüzey-merkezli  | F            |
| Tetragonal  | Eksenlerden ikisi birbirine eşittir.                               | Basit           | P            |
|             | Açılar $90^\circ$ 'ye eşittir.                                     | Cisim-merkezli  | I            |
|             | $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                 |                 |              |
| Ortorombik  | Eksenlerin üçü de birbirine eşit değildir.                         | Basit           | P            |
|             | Açılar $90^\circ$ 'ye eşittir.                                     | Cisim-merkezli  | I            |
|             | $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              | Taban-merkezli  | C            |
|             |                                                                    | Yüzey- merkezli | F            |
| Rombohedral | Eksenlerin hepsi birbirine eşittir.                                | Basit           | R            |
|             | Açıların hepsi birbirine eşittir.                                  |                 |              |
|             | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$                 |                 |              |
| Hekzagonal  | Eksenlerin ikisi birbirine eşittir.                                | Basit           | P            |
|             | Açılardan ikisi $90^\circ$ , üçüncüsü $120^\circ$ dir.             |                 |              |
|             | $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ dir. |                 |              |
| Monoklinik  | Eksenlerin üçü de birbirine eşit değildir.                         | Basit           | P            |
|             | Açılardan ikisi birbirine eşittir ve $90^\circ$ .                  |                 |              |
|             | $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$           |                 |              |
| Triklinik   | Eksenlerin üçü de birbirine eşit değildir.                         | Basit           | P            |
|             | Açıların üçü de birbirine eşit değildir.                           |                 |              |
|             | $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$     |                 |              |

### 3.1.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Düzlemlerin örgü içindeki yönelimleri, İngiliz Kristalograf Miller tarafından geliştirilmiş bir yöntem ile sembolik olarak gösterilebilir. Miller'in yöntemine göre

kristal içerisindeki yüzeyler ve düzlemler herhangi bir başlangıç noktası belirtmeden tanımlanabilir. Bir düzlemin Miller indislerini bulabilmek için öncelikle düzlemin birim hücre eksenleri ile kesişme noktaları bulunur, sonra bu noktalara ait uzaklığın birim hücrenin koordinatlarına oranı belirlenir ve bu oranın tersi alınır, bulunan sayıların hepsi küçük tam sayılar olacak şekilde ortak bir sayı ile çarpılır ve ortak parantez içerisinde toplanır (Whittaker, 1981).



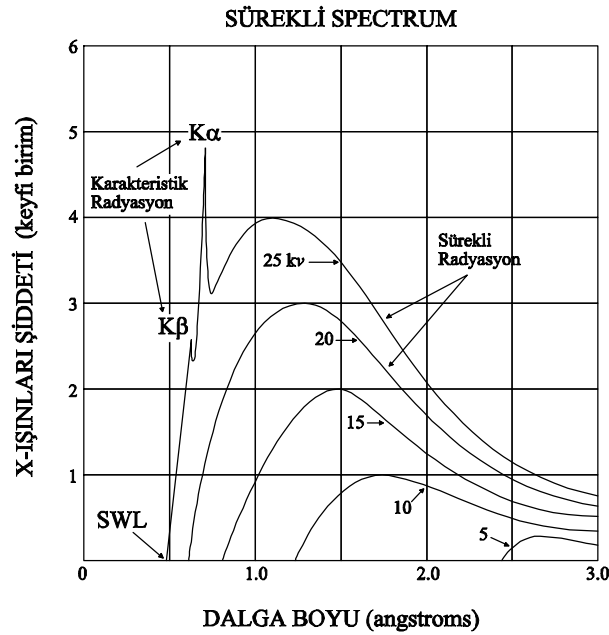
**Şekil 3.3.** Miller indisleriyle birlikte bir birim hücredeki bazı kristal yüzeylerin gösterimi (Hall, 1987).

Bazı üç boyutlu örnekler Şekil 3.3. de gösterildi. Yüzey (100) hem y hem de z eksenine yani yz düzlemine paraleldir. Negatif kesişme  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(\bar{2}10)$  deki gibi ilgili indeksin üzerine bir çizgi koyarak gösterilir. Kristalde  $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$  formatındaki bir vektörün yönü köşeli parantez kullanarak  $[uvw]$  şeklinde temsil edilir. Bu sembolün Miller indeksi olmadığı bilinmelidir (Hall, 1987).

### 3.2. X-Işını Kırınımı

Atomları veya molekülleri doğrudan veya dolaylı yoldan nasıl gözlemleyebiliriz? Bir materyalin kristal yapısını belirlemek mümkün müdür? Bu sorulara cevap vermeden önce aşağıdaki zihinsel deneyi düşünelim. İnsan gözleri görünen ışığa hassas olduğu için karanlık bir odada bulunan kitabı göremez. Sadece ışık yandığı zaman kitabı görebilir. Objeyi gözlemlemek için lamba ışık kaynağı olarak ve göz detektör olarak gereklidir. Fakat atomlar, herhangi bir görünen ışık kaynağını kullanarak tespit etmek için çok küçüklerdir. Çünkü atom çapı bir angstromun onda birinden birkaç angstrom aralığında değer alır ve görünen ışığın dalga boyunun 1/1000 den daha küçüktür. Bu problem 1895’de Alman fizikçi Roentgen tarafından tamamen tesadüfen keşfedilen X-ışınlarıyla çözülmüştür. X-ışınlarının bu problemi nasıl çözdüğünü anlamak için X-ışınlarının doğası ve özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmalıdır. X-ışınları  $\sim 0.1$  den  $100 \text{ \AA}$  aralığında dalga boyuna sahip olup elektromanyetik spektrumda  $\gamma$  ışınıyla morötesi ışın arasında yer alan elektromanyetik bir dalgadır. Elektromanyetik radyasyon, elektrik yükleri hızlandığı veya yavaşladığı zaman üretilir. Elektromanyetik dalgalar elektrik ve manyetik vektörlerin birbirlerine ve ilerleme yönüne dik olduğu enine dalgalardır. Kristografide yaygın olarak kullanılan dalga boyu  $\sim 0.5$  ile  $\sim 2.5 \text{ \AA}$  aralığıdır çünkü hem organik hem de inorganik materyallerde gözlemlenen en kısa iç atomik uzaklık mertebesini bu aralık karşılar. Bundan dolayı atomları gözlemlemek için en uygun dalga boyu X-ışınlarınıninkidir. Dahası bu aralıktaki dalga boyu hemen hemen bütün araştırma laboratuvarlarında kolayca üretilebilir (Pecharsky, 2003). X-ışınları oluşum şekillerine göre sürekli X-ışınları ve karakteristik X-ışınları olarak ikiye ayrılır.

Sürekli X-ışınları yeterli kinetik enerjiye sahip, elektrik yüklü parçacık hızla yavaşlatıldığı zaman üretilirler. Genellikle bu amaç için elektronlar kullanılır ve radyasyon, bir elektron kaynağı ve iki metal elektrot içeren X-ışını tüpünde oluşturulur. Elektrotlar boyunca uygulanan yüksek voltaj elektronları, anoda veya hedefe doğru sürükler. Sürüklenen elektronlar çok büyük bir hızla hedefe çarpar. X-ışınları çarpışmanın sonucunda üretilir ve tüm yönlere yayılır. Hedefle çarpışan elektronların enerjilerinin çoğu ısıya dönüşürken %1 den daha az bir oran X-ışınlarına dönüşür. Bu tarz bir çarpışma sonucunda hedeften gelen ışınlar analiz edildiğinde bu ışınların farklı dalga boylarının bir karışımını içerdiği ve dalga boyuyla yoğunluğun değişimi tüp voltajına bağlı olduğu bulunmuştur. Şekil 3.4. de elde edilen eğrilerin türleri gösterildi.

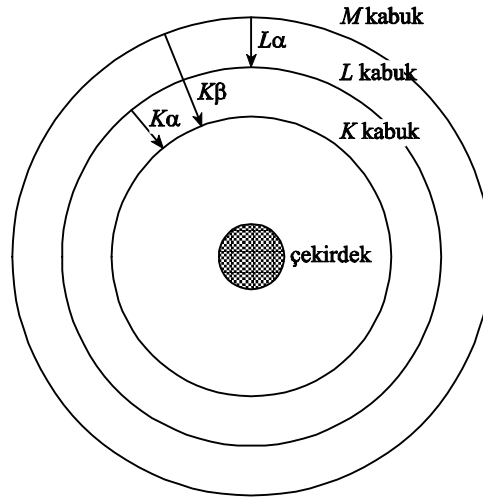


**Şekil 3.4.** Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak molibdenin X-ışını spektrumu (Cullity, 1967).

Bir X-ışını tüpü üzerindeki voltaj hedef metalin karakteristiği ile ilgili olan kritik bir değerin üzerine çıktığı zaman, sürekli spektrumun üzerinde keskin şiddetli



pikler oluşur. Bu keskin pikler oldukça dar ve kullanılan hedef materyalin karakteristiği olduğu için karakteristik çizgiler olarak isimlendirilir. Bu çizgiler artan dalga boyuna göre K, L, M olarak temsil edilen bir set ile gösterilir. Bu çizgilerin tamamı hedef olarak kullanılan materyalin karakteristik spektrumunu oluşturur. Kritik voltajdan daha yüksek değerdeki voltaj, sürekli spektrumla bağlantılı karakteristik çizgilerin yoğunluğunu artırır fakat onların dalga boyunu değiştiremez. Sürekli spektrum, elektronların hedef tarafından yavaşlatılması sonucu oluşurken karakteristik spektrum, hedef materyalin atomlarından kaynaklanır. Bu olayı anlamak için elektronların dolandığı değişik kabuklardan oluşan bir atom düşünmek gereklidir (Şekil 3.5.). Hedefe gönderilen elektronlardan biri yeterli kinetik enerjiye sahipse K kabuğundan bir elektronu sökebilir ve dış elektronlardan biri K kabuğunda oluşan boşluğun içine düşer. Bu süreçte enerji yayılır ve atom eski enerji düzeyine geri döner. Yayılan enerji karakteristik X-ışını olarak adlandırılır (Cullity, 1967).



**Şekil 3.5.** Bir atomdaki elektronik geçişler (Cullity, 1967).

Ne yazık ki X-ışınının kırılma indisi tüm materyaller için  $\sim 1$  dir ve görünen ışık mikroskopundaki mercekler veya elektron mikroskopundaki manyetik lensler tarafından yapıldığı gibi küçük materyalleri gözlemlemek için X-ışınları yukarıda bahsedilen mercekler tarafından odaklanamazlar. Bu yüzden X-ışınları, atomları

direk olarak gözlemlemekte kullanılamazlar. Fakat kristal örgünün periyodikliğini, X-ışını kırınımı aracılığıyla gözlemlemek mümkündür. Kristalin kırınım deseni, direk desenden ziyade ters uzaydaki düzenli atomik yapının bir dönüşümüdür ve bir örgüdeki atomların üç boyutlu dağılımı, sadece kırınım deseni direk uzaya geri dönüştürüldükten sonra eski haline döner.

X-ışınları bir maddeye gönderildiği zaman aşağıdaki süreçler gerçekleşebilir:

1. Gelen ışınla aynı dalga boyun üretildiği uyumlu (coherent) saçılma gerçekleşir. Diğer bir deyişle saçılan ışınlardaki fotonların enerjisi gelen ışınla karşılaştırıldığında değişmeden kalır.

2. Uyumlu olmayan (Compton) saçılma gerçekleşir. Burada saçılan ışının dalga boyu, elektronlarla çarpışmanın sonucunda foton enerjisindeki kısmi azalmadan dolayı artar.

3. X-ışınlarının soğrulması olayı gerçekleşir. Soğrulma olayı; bazı fotonların saçılmadan dolayı rastgele yönlerde dağılmalarıyla ve bazı fotonların da atomdan elektron çıkartarak enerjilerini kaybetmesidir.

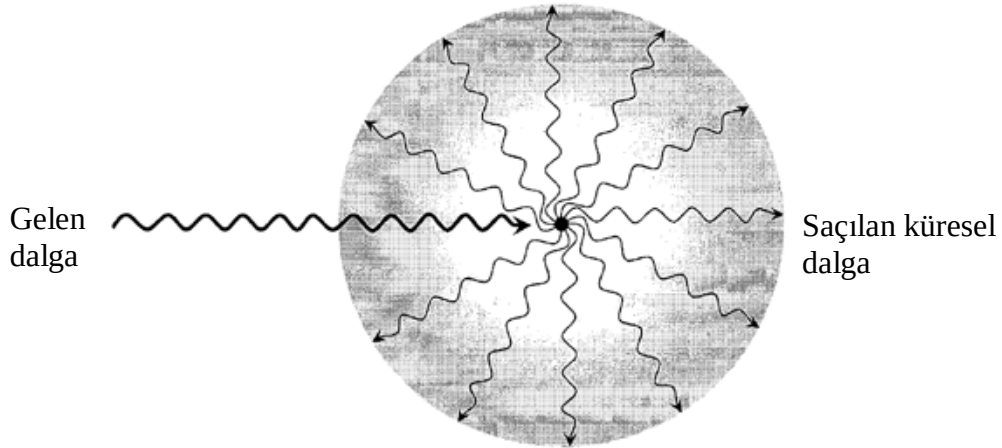
Kristal örgüyle X-ışınlarının etkileşmesi düşünüldüğünde, koharent olmayan saçılma düşünülmez ve genelde de ihmal edilir. Soğurma önemli olduğu zaman ayrı bir etki olarak hesaba katılmalıdır.

Genel olarak X-ışınlarının bir kristalle etkileşmesi karmaşıktır. Kırınımın kinematik ve dinamik olmak üzere iki farklı seviyesi vardır. Kinematik etkileşmede saçılan bir ışın, ikincisinin veya kırınıma uğramış ışının tekrar atomla etkileşmesine izin vermez. Böylece kırınımın kinetik teorisi, kristalle kırınıma uğramış ışının etkileşmesinin ihmal edilecek kadar küçük olduğunu varsayar. Bu varsayım bazı postülalar gerektirir; i) bir kristal, birbirleriyle düzenli yapı oluşturmeyen kristal blokları içerir. ii) kristalin boyutu küçüktür, iii) kristallerin yanlış hizalanması mümkündür bu yüzden mozaik blokların boyutunu aşan uzunluk skalasındaki materyallerle X-ışınlarının etkileşmesi ihmal edilir. Tersine dinamik teori kırınıma uğramış ışınların saçılmasını ve kristal içindeki diğer dalgaların etkileşmesini hesaba katar bundan dolayı teoremin matematiksel yaklaşımı oldukça karmaşıktır. Kristal hemen hemen mükemmel olduğunda ve radyasyonla materyallin etkileşmesi iyi olduğunda dinamik teori önem kazanır. Fakat dinamik etkileşme kristalin tamamı

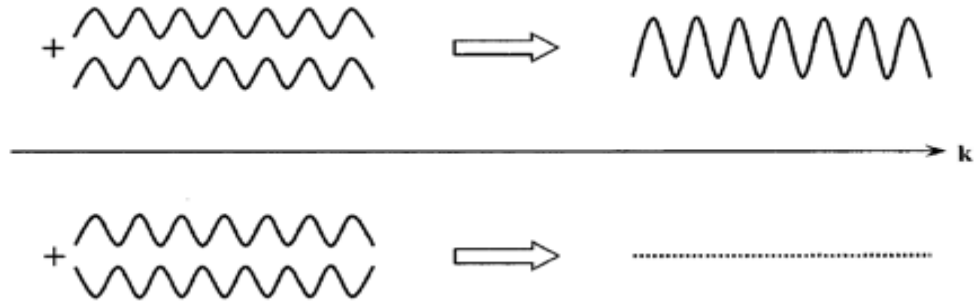
düşünüldüğünde küçüktür. Büyük dinamik etkileşmeler (birincil ve ikincil uyarılmalar, eş zamanlı kırınım, termal difüzyon saçılma ve diğerleri) kinematik kırınım teoriyle bağlantılı olarak uygulanır. Kinematik teori basittir ve doğru olarak mozaik kristallerden X-ışınlarının kırınımını tanımlar. Bu özellikle kristal boyutunun küçük olduğu polikristal materyaller için doğrudur.

### 3.2.1. Elektron, Atom ve Örgüden Saçılma

Noktasal bir cisim, bir dalgayla etkileştiği zaman dalganın nokta tarafından saçıldığı çok iyi bilinmektedir, etkileşmenin sonucunda dalga her tarafa yayılır. Eğer enerji kaybı olmazsa son dalga ilk dalgayla aynı frekansa sahiptir ve bu süreç elastik saçılma olarak bilinir. Üç boyutta saçılan dalga küreseldir ve Şekil 3.6. da görüldüğü gibi başlangıcı objeyle çakışan bir noktadır. İki veya daha fazla noktayla ilgilenildiği zaman hepsi aynı  $\lambda$  dalga boylu küresel dalgalar üretir ve bunlar aralarında girişim yaparlar. Şekil 3.7. den de görüldüğü gibi bu dalgalar aynı fazda iseler birbirlerini desteklerler, aynı fazda değilse söndürürler.



**Şekil 3.6.** Bir noktasal cisme gelen dalganın elastik saçılmasının sonucu olarak üretilen küresel bir dalganın gösterimi (Pecharsky, 2003).



**Şekil 3.7.** Paralel iki dalga vektörü arasındaki etkileşimin iki sınır durumu: aynı fazdaki iki dalganın üst üste binmesiyle üstte gösterildiği gibi yeni bir dalga oluşur, zıt fazlı iki dalga yıkıcı girişim yaptığında altta gösterildiği gibi sıfır genlikli bir dalga oluşur (Pecharsky, 2003).

Şekil 3.7. de ilk durumdaki olay yapıcı girişim ikinci durumdaki olay yıkıcı girişimdir. Noktaların periyodik olarak düzenlendiği yapıcı girişimde dalga genliği artar ve bu olay kırınım teoreminin köşe taşlarından birini oluşturur. Kırınım, dalga boyu saçıcı objeler arasındaki uzaklıkla aynı büyüklükte olduğu zaman gerçekleşir. Böylece kristaller için dalga boyu, en kısa iç atomik uzaklıklar mertebesinde ( $\sim 0.5$ - $\sim 2.5$  Å) olmalıdır. Söz edilen dalga boyu aralığına önceden bahsedildiği gibi X-ışınları sahiptir. Belirtmek gerekir ki X-ışınları elektronlardan saçılır bu yüzden aktif saçılma merkezi çekirdek değildir.

### 3.2.2. Örgüdeki Kırınım Geometrisi

Hem direk hem de karşıt uzay, örgüyle oluşturulan kırınım geometrisini anlamak için kullanılabilir. Direk uzay kavramları sezgiseldir. Bu yüzden ters uzayı, kırınım deseni görüntüsünde özellikle tozdan elde edilen desende kullanmak son derece yararlıdır.

Bir örgüden elde edilen kırınım geometrisi ya da diğer bir deyişle, gelen ve kırınımına uğramış ışınların yönleri arasındaki ilişki Laue tarafından oluşturulmuştur. Laue eşitliği olarak bilinen bu eşitlikler;

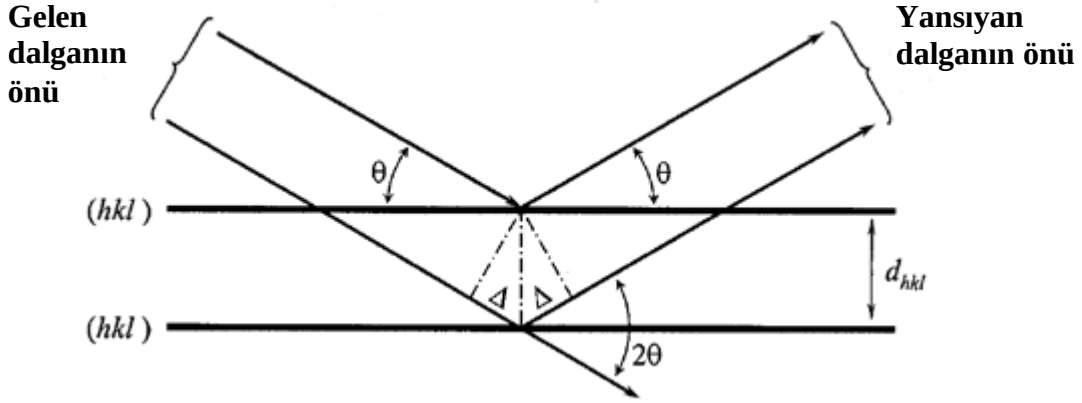
$$\begin{aligned}
a(\cos y_1 - \cos j_1) &= hl \\
b(\cos y_2 - \cos j_2) &= kl \\
c(\cos y_3 - \cos j_3) &= ll
\end{aligned} \tag{3.2}$$

burada a, b ve c birim hücre boyutlarıdır.  $\psi_{1-3}$ ,  $\phi_{1-3}$  açıları sırasıyla gelen ve kırınımına uğramış açı değerleridir.  $h, k, l$  miller indisleri her bir kırınım piki için tek ve ters örgü uzayında pik pozisyonlarını tanımlar.  $\lambda$  kullanılan ışığın dalga boyudur.  $\cos\psi_i$  ve  $\cos\phi_i$  gelen ve kırınımına uğramış ışınların kosinüs yönleri olarak bilinir. Laue tarafından verilen formüle göre keskin kırınım pikleri eşitlik (3.2) deki üç denklem eş zamanlı olarak gerçekleştiği zaman gözlemlenebilir. Laue eşitlikleri bir periyodik örgünün spesifik açılarda maksimum kırınımın, gerçekleştiğini gösterir. Laue eşitlikleri üç boyutlu kırınım deseninin en genel tanımı verir ve tek kristalin kırınım desenini tanımlamak için kullanılır.

Toz kırınımında en çok kullanılan W. H. Bragg tarafından formüle edilmiş kanundur. Bragg'a göre bir kristalin kırınımı açıklanabilir ve kristografik düzlemlerin bir serisinden gelen X-ışınının yansıması basit bir şekilde gösterilebilir. Miller indisleriyle gösterilen yüzeyler birbirlerine paralel ve eşit uzaklıktadırlar. Böylece bir  $(hkl)$  setindeki her bir yüzey ayrı bir saçıcı obje olarak düşünülebilir. Set düzlemlere dik yönde periyodiktir ve bu yönde tekrar eden uzaklık iç düzlem uzaklığına  $d_{hkl}$  eşittir. Eşit olarak ayrılmış objelerin bir setinde kırınım sadece özel açılarda gerçekleşir. Kırınımın gerçekleşeceği açı Bragg kanunundan yararlanarak bulunabilir.  $(hkl)$  düzlemleriyle bir  $\theta$  açısı oluşturan bir dalganın ön kısmı düşünülmelidir. Ayna yansımasında yansımış dalga önü, tüm yüzeylerle aynı  $\theta$  açısı oluşturan paralel dalgalar oluştururlar. Komşu yüzeylerden yansımadan önce ve sonra dalga çiftleri arasındaki yol farkı  $\Delta$ ,  $\Delta = d_{hkl}\sin\theta$  olarak iç düzlemler arasındaki uzaklık tarafından belirlenir. Toplam yol farkı  $2\Delta$  dır ve yapıcı interferans  $2\Delta = n\lambda$  olduğu zaman gerçekleşir, burada  $n$  tamsayı,  $\lambda$  gelen dalganın dalga boyudur. Bu basit geometrik analiz Bragg kanunuyla sonuçlanır:

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda \tag{3.3}$$

n tamsayısı yansımanın mertebesi olarak bilinir.



Şekil 3.8. Bragg kanunun geometrik gösterimi (Pecharsky, 2003)

### 3.2.3. Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri

Toz metot materyal karakterizasyonu için çok önemlidir. Her hangi bir ince filmin karakterizasyonu da bu metot kullanılarak yapılabilir. Tipik bir toz kırınımı deseninin yapısı; Bragg yansımasının şekli, yoğunluğu ve pozisyonu tarafından tanımlanabilir. Çizelge 3.2. de gösterildiği gibi bu üç bileşimin her biri materyalin kristal yapısı, örneğin özellikleri ve alet parametreleri hakkında bilgi içerir. Bu parametrelerin bazıları toz kırınım deseninin bileşenlerini tanımlamakta rol oynar. Belirtmek gerekir ki bu çizelge kapsamlı değildir ve ek parametreler Bragg piklerinin şeklini, yoğunluğunu ve pozisyonunu etkileyebilir.

**Çizelge 3.2.** Kristal yapı, örnek ve alet parametrelerinin bir fonksiyonu olarak toz kırınım deseni (Pecharsky, 2003).

| Desen bileşiği | Kristal yapısı                                                  | Örnek özelliği                                                   | Alet parametreleri                                                               |
|----------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Pik pozisyonu  | <b>Birim hücre parametreleri</b><br>( <i>a, b, c, a, b, g</i> ) | <i>Soğurma</i><br><i>Gözeneklilik</i>                            | Radyosyon(dalga boyu)<br><i>Örnek/alet düzenlenimi</i><br>Işının eksensel ayrımı |
| Pik yoğunluğu  | <b>Atomik parametreler</b><br>( <i>x, y, z, B vs</i> )          | <i>Tercihli yönelim</i><br><i>Soğurma</i><br><i>Gözeneklilik</i> | Geometri ve düzen                                                                |
| Pik şekli      | <i>Kristallik</i><br><i>Düzensizlik</i><br><i>Kusurlar</i>      | <i>Tanecik büyüklüğü</i><br><i>Gerginlik</i><br><i>Stres</i>     | Geometri<br>Işın yönlenmesi                                                      |

Çizelgede anahtar kelimeler koyu karakterde gösterilirken önemli etkiye sahip olan parametreler italik gösterildi. Alet parametrelerin yaptığı etkilere ek olarak, her kırınım desenin yapısını tanımlayan iki tür kristoğrafik parametre vardır; birim hücre boyutları ve atomik yapılar (hem birim hücre içeriği hem de birim hücredeki atomların uzaysal dağılımı). Böylece bir toz kırınım deseni kullanılarak;

1. Bragg piklerinin pozisyonları, dalga boyu ve ara yüzey uzaklıklarının bir fonksiyonu olarak Bragg kanunundan belirlenir.

2. Kırınımın maksimum yoğunluğu saçılma merkezlerinin periyodikliğinin fonksiyonudur. Bundan dolayı yoğunluklar, yapısal modelden tek Bragg pikleri için hesaplanabilir. Yoğunluklar diğer ilgili atomik ve geometrik parametrelerle birlikte birim hücredeki atomların koordinat bilgisini gerektirir.

3. Bragg pikinin şekli, genellikle deneysel olarak seçilmiş değişik deneysel pik şekil fonksiyonları ve parametreleri kullanılarak tanıtılır.

4. Son olarak elde edilen kırınım deseni, bireysel pik şekil fonksiyonunun ve bakroundun toplamıdır.

İç yüzey uzaklığı, birim hücre parametrelerinin ve Miller indislerinin bir fonksiyonudur. *h, k, l* Miller indisleri kristoğrafik düzlemlerin her setini tanımlar.

Ara yüzey uzaklığının ters karesi için formül her bir kristal sistem için ayrı olarak aşağıda verildi:

$$\text{Kübik} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.4)$$

$$\text{Tetragonal} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.5)$$

$$\text{Ortorombik} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.6)$$

$$\text{Rombohedral} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{\left[ (h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 a + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 a - \cos a) \right]}{a^2(1 - 3\cos^2 a + 2\cos^3 a)} \quad (3.7)$$

$$\text{Hekzagonal} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.8)$$

$$\text{Monoklinik} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 b} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 b} + \frac{2hl \cos b}{ac \sin^2 b} \quad (3.9)$$

$$\text{Triklinik} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{\left[ \frac{h^2}{a^2 \sin^2 a} + \frac{2kl}{bc}(\cos b \cos g - \cos a) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 b} + \frac{2hl}{ac}(\cos a \cos b - \cos g) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 g} + \frac{2hk}{ab}(\cos a \cos b - \cos g) \right]}{(1 - \cos^2 a - \cos^2 b - \cos^2 g + 2\cos a \cos b \cos g)} \quad (3.10)$$

Yukarıdaki formüller yardımıyla ince filmi oluşturan bileşiğin kristal sistemi tespit edilebilir (Pecharsky, 2003).



### **3.3. Yarıiletkenlerin Özellikleri**

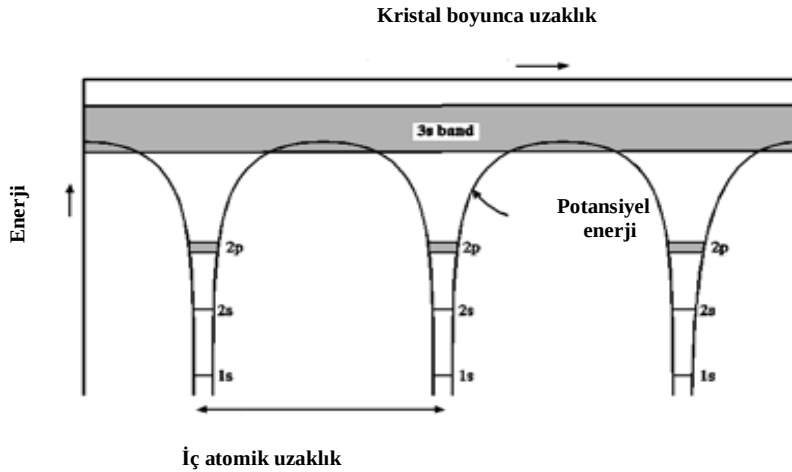
Modern teknolojide yarıiletkenlerin önemi herkes tarafından çok iyi bilinmektedir. Radyolarda, güneş bataryalarında ve birçok alette yarıiletkenler kullanıldığı için özelliklerini daha iyi anlamak amacıyla yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Yarıiletkenlerin daha verimli kullanılabilmesi için karakteristiklerini belirlemek gereklidir. Bir karakteristiği belirlemek için ise iki veya daha fazla özelliği ölçmek gerekir. Ölçülen bu özellikler genelde tüm kristallerde ortaktır. Örneğin bir kristaldeki taşıyıcı yüklerin yoğunluğu ve iletkenliği, Hall etkisi ölçülerek belirlenir. Her ikisi de taşıyıcı yoğunluğuna ve mobiliteye bağlıdır. Yarıiletkenlerin elektrik ve optik özellikleri arasındaki ilişkiler ve bunların kristal karakteristiğine bağlılığı bu bölümde anlatıldı. Bunların arasındaki ilişkiler, sadece yarıiletkenlerin özelliklerini anlamak için değil birçok yarıiletken aletten direkt olarak yararlanmak için gereklidir.

#### **3.3.1. Bant Teorisi**

##### **3.3.1.1. Enerji Bantları**

Bir kristaldeki periyodik potansiyel alanın varlığı, izinli ve yasaklı enerji bölgelerine neden olur. Atomların kristoğrafik yönelimlerinden kaynaklanan enerji dağılımı Şekil 3.9. da gösterildi. Bir elektronun periyodik olarak değişen potansiyel enerjisi, periyodik alan tarafından belirlenir. Elektronun periyodik olarak değişen enerjisi, bağlanma enerjisiyle ters ilişkili olduğu için potansiyel enerji atomik çekirdekte bir minimum ve çekirdek arasında bir yarı maksimum değer sergiler. 1s, 2s, 2p vs elektronların sahip olabildiği toplam enerji Şekil 3.9. da taranan bölge olarak gösterildi. Bu diyagramın ilginç özelliği, iç elektronların çekirdeğin çevresinde bulunan izinli enerjilere sahip olduğunu göstermesidir. Bu fiziksel olarak uygundur, çünkü iç elektronlar çekirdeğe sıkıca bağlıdır. Kuantum mekaniğine göre onların dalga fonksiyonları çekirdeğin yanında yoğunlaşmıştır. Bu yüzden bir iç elektronun uzakta bulunma olasılığı şekilde gösterilen bölgenin dışında belirgin

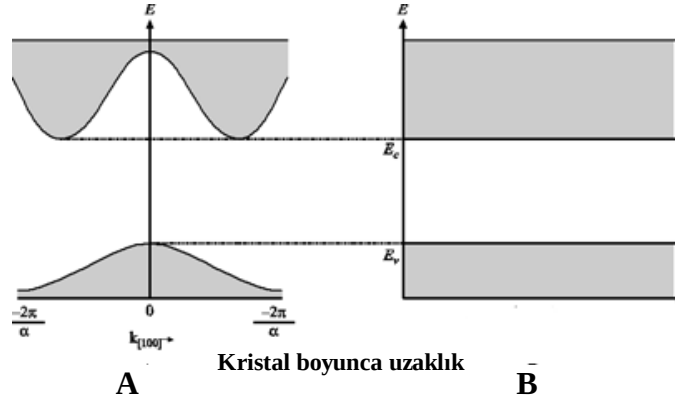
şekilde azalır. 3s elektronlarının Şekil 3.9. da herhangi bir özel atomda yerleşmiş olduğu gözükmemektedir. Şekilde gösterilen enerji bant modeli, bir kristalin farklı kısımlarında bulunan elektronların enerjilerini tartışmakta özellikle yararlıdır. Çünkü iç elektronlar yarıiletkenlerin özelliklerini belirlemekte önemli rol oynamazlar, onlar böyle modellerde görmezden gelirler. Metal olmayanlarda iç elektronların bantlarının üstünde uzanan geniş bantlar bulunmaktadır. Söz edilen bu bantlar valans ve iletkenlik bandı olarak iki gruba ayrılabilir. Mevcut durumların valans elektronları tarafından doldurulmasıyla valans bandı ve yine mevcut durumların elektriksel iletkenliğe katılan elektronlar tarafından doldurulmasıyla iletkenlik bandı oluşur. Bu bantlar yasaklı enerji bandı tarafından ayrılır. Metal olmayan tüm malzemelerde yasaklı enerji aralığı görülür. Dahası mutlak sıfır sıcaklığında metal olmayan bir malzemenin valans bandındaki mevcut durumlar tamamen doluyken, iletken bandındakiler tamamen boştur. Yüksek sıcaklıklarda, dolu valans bandının en üst kısmıyla iletken bandının en alt kısmı arasında geçişler mümkündür.



**Şekil 3.9.** Atomların kristoğrafik yönelimlerden kaynaklanan enerji dağılımı (Azoroff, 1960).

Banttaki en düşük ve en yüksek enerji, kristaldeki yönelime bağlıdır. Yönelimle enerji arasındaki bağlantıyı açıklamak için en uygun yol  $\mathbf{k}$  dalga vektör fonksiyonundan yararlanmaktır. Örneğin; silisyum kristali için [100] yönelimi boyunca iletkenlik bandının tabanı ve valans bandının üstünde izinli enerjilerin

değişimi Şekil 3.10.2A da gösterildi. Tüm olası yönelimler boyunca bu değişimi göstermek için üç boyutlu bir model geliştirmek mümkündür. Çünkü böyle çizimleri oluşturmak ve yorumlamak zordur. Tartışmanın çoğunda valans bandının en üst kısmındaki en yüksek izinli enerjiyi ve iletkenlik bandındaki en düşük izinli enerjiyi düşünmek yeterlidir. Sonuç olarak, bu bölümde kullanılan enerji bant modelleri Şekil 3.10.2A da gösterildiği gibi ayrıntılı değildir. Silisyumdaki yasaklı bant genişliğinin Şekil 3.10.2A da ki [100] yönelimi boyunca maksimum ve minimum tarafından doğru olarak tanımlandığını kabul edelim, o zaman kullanılan model Şekil 3.10.2B de gösterildiği gibi olur.



**Şekil 3.10.** Silisyum kristali için [100] yönelimi boyunca iletkenlik bandının tabanı ve valans bandının üstünde izinli enerjilerin değişimi (Azaroff, 1960).

### 3.3.2. Katkısız Yarıiletkenler

Kristallerin enerji bant modeli, onların elektriksel özelliklerini anlamamıza yardımcı olur. N ilkel birim hücreden oluşan kristalin her bir izinli bandında mevcut  $2N$  enerji durumu vardır. Eğer ilkel birim hücrede bulunan elektronların sayısı tekse izin verilen bantlardan en az birini doldurmak mümkün değildir bu durumda kristal mutlaka bir iletkenidir. Bununla birlikte ilkel birim hücredeki elektronların sayısı çift ve kristalin valans-iletkenlik bantları birbirlerinden yasak enerji bölgesi tarafından ayrılmıyorsa malzeme iletkenidir. Bantlar, yasaklı enerji bölgesi tarafından ayrılıyor

ise kristal yalıtkandır. Enerji aralığı yeterince dar olduğunda valans bandının üst kısmındaki durumları dolduran elektronların bazılarının, iletkenlik bandındaki boş durumlara transfer etmek termal enerjiyle mümkündür. Bu elektronlar iletkenliğe katkı sağladığından kristal yarıiletken olur. İletkenliğin olduğu sıcaklıklar, yasak enerji aralığına daha doğrusu kristalin yapısına bağlı olduğu için böyle kristaller katkısız yarıiletken olarak kabul edilir. Bir metal ve bir yarıiletken arasındaki fark her birinde bulunan serbest elektron yoğunluğundan kaynaklanır. Dahası bir yarıiletkendeki iletken elektron yoğunluğu, sıcaklıkla artar böylece yarıiletkenin iletkenliği de artmış olur. Tersine bir metaldeki serbest elektron yoğunluğu artan sıcaklıkla çok az değişirken onun iletkenliği artan termal saçılmalarından dolayı azalır.

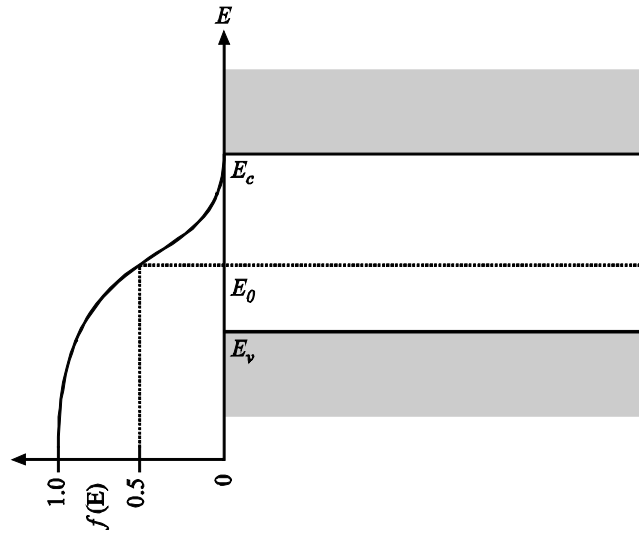
Bir yalıtkan ve katkısız yarıiletken arasındaki fark Fermi dağılım fonksiyonu yardımıyla tanımlanabilir.

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_0}{kT}\right)} + 1} \quad (3.11)$$

Fermi dağılım fonksiyonu E enerjili bir kuantum durumunun doldurulma olasılığını ifade eder. Bu fonksiyon,  $E_0$  Fermi enerjisinden daha küçük veya daha büyük enerji değerlerine sahip kuantum durumlarının doldurulma olasılığını belirlemek için kullanılabilir. Mutlak sıfır sıcaklığında,  $E < E_0$  için  $f(E)=1$  ve  $E > E_0$  için  $f(E)=0$  dır. Mutlak sıfırda bir yalıtkanın valans bandındaki mevcut durumların sayısı, valans elektronların sayısına eşit olduğu için tüm durumlar doludur bu yüzden  $E_0$ ,  $E_v$  valans bandındaki en üst durumun enerjisi değerinden daha büyük olmalıdır. Benzer olarak, iletkenlik bandı mutlak sıfır sıcaklığında tamamen boş olduğu için Fermi enerjisi  $E_c$  iletkenlik bandındaki izinli en düşük enerji değerinden daha düşük olmalıdır. Yalıtkanın Fermi enerjisinin, yasaklı enerji bölgesinde uzanan bir değere sahip olduğunu bu tartışmadan çıkarabiliriz. Yasaklı banttaki Fermi enerjisinin tam pozisyonu sıcaklığa bağlıdır.

İletkenlik bandının alt kısmındaki kuantum durumlarının bir elektron tarafından doldurulma olasılığı eşitlik (3.11) e  $E_c$  yerleştirilerek belirlenebilir. Benzer olarak, valans bandının tavanındaki kuantum durumların doldurulma olasılığı, (3.11)

eşitliğindeki enerji için  $E_v$  yerleştirilerek belirlenebilir. Tartışmayı basitleştirmek için, valans bandının tavanındaki kuantum durumlarını dolduran elektronların, iletkenlik bandının tabanındaki durumlara transfer olmaları için termal enerji kazanmalarının yeterli olabileceğini düşünebiliriz. Dolayısıyla valans bandındaki boş kuantum durumların sayısı ile iletkenlik bandındaki dolu kuantum durumların sayısı birbirine eşittir. Bu analize göre Fermi enerjisi, katkısız bir yarıiletkende iletkenlik bandının tabanı ve valans bandının tavanı arasında Şekil 3.11. de görüldüğü gibi tam ortada uzanır, analiz uygun matematiksel yaklaşımlarla da doğrulanabilir.



**Şekil 3.11.** Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuyla yarıiletken band aralığı ilişkisi (Azaroff, 1960).

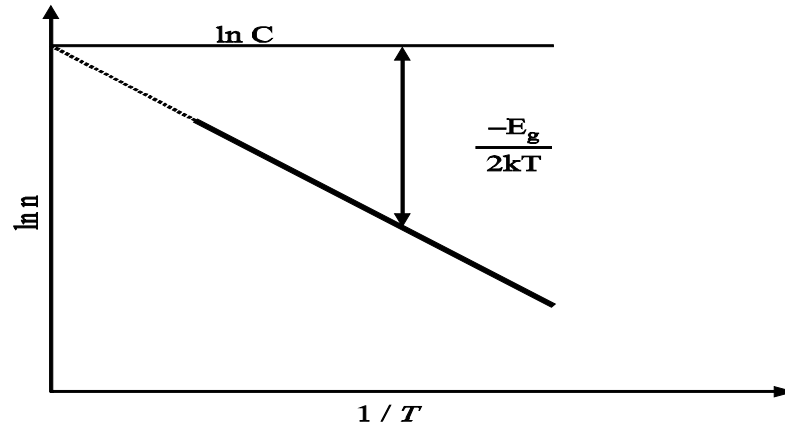
Yukarıdaki analizin çok kaba olmadığı anlaşılmalıdır çünkü burada elektron geçişlerinin sadece  $E_v$  enerjili kuantum durumundan  $E_c$  enerjili duruma geçtiği varsayılır. Belki de gerçek kristalde diğer kuantum durumları arasında dahi geçişler mümkündür.

Katkısız bir yarıiletkenin Fermi enerjisi, yasaklı enerji aralığının tam ortasında uzandığı matematiksel olarak ispatlanmıştır. Fakat elde edilen bu matematiksel ifade sadece iletken ve valans bandındaki elektronların etkin kütleleri tam olarak aynı olduğu zaman geçerlidir (Azaroff, 1960). Etkin kütle kavramı şöyle

açıklanabilir; materyale bir elektrik alan uygulandığında elektron elektrostatik kuvvetin etkisinde kalır, elektrostatik kuvvetin etkisinde kalan elektron ivmelenir ve enerjisi değişir. Bu durum karmaşıktır. Elektronlar sadece dış alandan değil hem diğer elektronların oluşturduğu alandan hem de belirlemenin oldukça zor olduğu periyodik iyonik potansiyelden de etkilenir. Bu etkilerin altında kalan elektron için artık  $9.1 \times 10^{-31}$  kg değerindeki kütleden değil, etkin kütle değerinden söz edilir (Rosenberg, 1978). Fermi dağılım fonksiyonu bir yarıiletkenin enerji aralığının genişliğini belirlemede oldukça yararlıdır.

$$n = Ce^{-E_g/2kT} \quad (3.12)$$

ifadesinde gerekli düzenlemeler yaparsak Şekil 3.12. de gösterilen sıcaklığın tersinin bir fonksiyonu olarak  $\ln n$  grafiği çizilebilir. Bu grafikten görüldüğü gibi, enerji aralığının genişliği birkaç sıcaklıkta iletken elektronların yoğunluğu bilinirse direk olarak belirlenebilir. Dahası  $1/T=0$  a bir ekstrapolasyonla C nin değerini belirlemekte mümkündür.

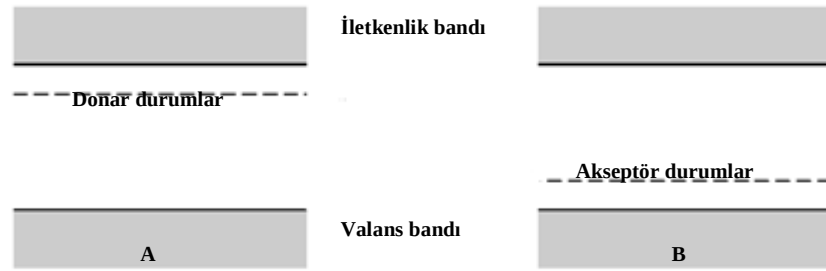


**Şekil 3.12.** Sıcaklığın tersinin bir fonksiyonu olarak  $\ln n$  grafiği (Azaroff, 1960).

**3.3.3. Katkılı Yarıiletkenler**

Önceki bölümde valans bandındaki kuantum durumlarını dolduran elektronların, iletkenlik bandında uzanan durumlara transfer olabileceğini varsaymıştık. Fakat kristaller asla mükemmel değildir ve genel olarak yabancı atomlar içerirler. Atomlar valans elektronlarına sahiptirler ve bu valans elektronları atomdaki diğer elektronlardan farklı bir kuvvetle çekirdeğe bağlanırlar. Bu elektronların enerjisi daha farklıdır. Bu kuantum durumlarını dolduran elektronlar bir kristalde iletkenliğe katılabilirse o zaman böyle bir yarıiletken, katkılı yarıiletken olarak adlandırılır.

Dört valans elektronuna sahip bir atoma yerleştirilen safsızlık atomları 5 veya daha fazla safsızlık atomu içeriyorsa, onlar verici olarak adlandırılır ve elektronlarının sadece dördü bant oluşumunda gerekli olduğu için kristalde aşırı elektron bulunmasına neden olur. Donor durumu olarak isimlendirilen bu enerji Şekil 3.13A da gösterildiği gibi iletkenlik bandının tabanındaki durumların enerjilerinden birazcık altındadır. Tersine safsızlık atomları üç veya daha az valans elektronuna sahipse, onlar alıcı elektronlar olabilirler. Akseptör durumu olarak ifade edilen enerji Şekil 3.13B de gösterildiği gibi valans bandının tavanındaki kuantum durumlarının enerjilerinden birazcık fazla enerjiye sahiptirler. Bu vesile ile donor veya akseptör atomlarının özel olarak yerleştirilebildiği belirtilmelidir yani atomlar yapıdaki bazı atomik siteleri doldurabilirler. Dolayısıyla enerji bant modelinde safsızlık atomlarının kuantum durumları dahi gösterilebilir. Genel olarak, Şekil 3.13. deki gibi enerji-bant modelinin gösteriminde yatay eksen bir kristalin bazı yönlerini temsil eder. Bu yüzden valans ve iletkenlik bandından onları ayırmak için kesikli çizgiler kullanılır. Donor ve akseptör durumlar genellikle yerleşmiş durumlar olarak adlandırılır.



**Şekil 3.13.** Yasak enerji aralığında a) V. grup bir safsızlığın izinli enerji düzeyi, b) III. grup bir safsızlığın izinli enerji düzeyi (Azaroff, 1960).

Katkısız bir yarıiletkende olduğu gibi, her hangi bir sıcaklıkta değişik kuantum durumlarının doldurulma olasılığı Fermi dağılım fonksiyonuyla tahmin edilir. Mutlak sıfırda sadece donör atomu içeren katkılı bir yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi donör durumunun üzerinde ve iletkenlik durumunun altında uzanmalıdır. Birazcık yüksek sıcaklıklarda, donör durumlarındaki elektronların bazıları iletkenlik bandına iyonlaşmış olabilir.

Şu ana kadar bu tartışmada, valans bandındaki kuantum durumlarını dolduran elektronlar ihmal edildi. Sıcaklık arttığı zaman, iletkenlik bandına transfer olabilen elektronların sayısının arttığını önceki bölümde öğrenmiştik. Donör elektronları sonlu sayıda ve kristaldeki valans elektron sayısı çok büyük sayıda olduğu için aynı sıcaklıkta iletkenlik bandındaki kuantum durumlarını dolduran valans elektronların sayısı daha fazladır ve kristal katkısız bir yarıiletken gibi davranır. Bu sıcaklıkta Fermi enerjisi, valans bandının tavanıyla iletkenlik bandının tabanı arasında yaklaşık olarak ortada uzanır.

Eğer kristal ağırlıklı olarak akseptör safsızlık atomları içerirse, valans bandının tavanındaki elektronları doldurulmamış akseptör sitelerine geçirmek için çok küçük bir enerji gereklidir. Sonuç olarak mutlak sıfırdan sıcaklık arttığı zaman Fermi enerjisi, akseptör durumları ve valans bandının tavanı arasındaki orta konumundan enerji aralığındaki orta konumuna hareket eder.



### 3.4. İletkenlik

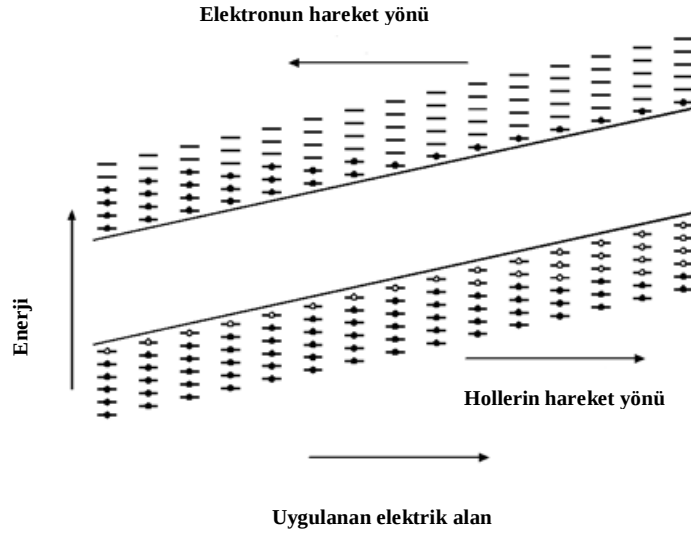
Yarıiletkenlerin iletkenliği ölçülerek yalıtkanlardan ayrılabilir. İletkenlik aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$s = en_c \mu \quad (3.12)$$

burada  $e$  elektronik yük,  $n_c$  iletkenliğe katılan yük taşıyıcılarının sayısı ve  $\mu$  taşıyıcıların mobilitelerini temsil eder.

### 3.5. Elektronlar ve Holler

Dışarıdan uygulanan elektrik alan altında, Pauli dışarılama prensibi ihlal edilmemesi şartıyla bir kristaldeki serbest elektronların daha yüksek kuantum durumlarına doğru hareket etmek için yeterli ek enerji kazanmaları gereklidir. Bir katkısız yarıiletkende iletkenlik olayı; iletkenlik bandındaki kuantum durumlarını dolduran elektronların, doldurulmamış bitişik kuantum durumlarına doğru valans bandında kalan elektronların, iletkenlik bandına termal uyarılmayla geçen elektronlardan boşalan kuantum durumların içine hareket etmesiyle gerçekleşir. Boşalan kuantum durumları genel olarak hol olarak isimlendirilir. Bir dış elektrik alan uygulandığında, elektronlar uygulanan elektrik alanının yönüne zıt hareket ederler, bu yüzden holler uygulanan elektrik alanının yönünde hareket ediyor gözüktür. Bu süreci incelemek için basit bir yol, negatif ucun yakınındaki kuantum durumlarından daha düşük enerjiye sahip olan uygulanan alanın pozitif ucunun yakınındaki kuantum durumlarını düşünmektir (Şekil 3.14.). Uygulanan alan Şekil 3.14. ün soluna pozitif ve sağına negatifse, o zaman elektronlar (siyah noktalar) sağdan sola doğru hareket ederlerken, valans bandındaki holler soldan sağa doğru hareket ederler.



**Şekil 3.14.** Uygulanan bir elektrik alan altında hollerin ve elektronların hareketi (Azaroff, 1960).

Uygulanan alan tarafından üretilen elektrik akımı aşağıdaki gibi tanımlanır: Her bir elektron, hızı ve yüküyle orantılı bir akım üretir. Karşılaştırmak amacıyla aşağıda tanımlanan akım yoğunluğunu  $J$  veya birim hacimdeki  $V$  akımı konuşmak uygundur.

$$J = -\frac{ev}{V} \quad (3.13)$$

Eğer birim hacim başına  $n$  elektron düşüyorsa, toplam akım yoğunluğu  $\sum_{i=1}^n (-e/V)v_i$ .

### 3.6. İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı

Bir yarıiletkenin iletkenliği aşağıdaki gibi açıklanabilir.

$$s = enm_n + epm_p \quad (3.14)$$

burada iletkenlik bandındaki durumları dolduran elektronların yoğunluğu  $n$ , mobilitesi  $\mu_n$  ve hollerin mobilitesi  $\mu_p$ , yoğunluğu  $p$  olarak gösterildi. Katkısız bir

yarıiletken, iletkenlik bandını dolduran elektronların sayısı, hollere başka bir deyişle valans bandındaki doldurulmamış durumların sayısına eşittir. Katkılı durumda iletkenlik aşağıdaki gibi yazılır.

$$\sigma = ne(m_n + m_p) \quad (3.15)$$

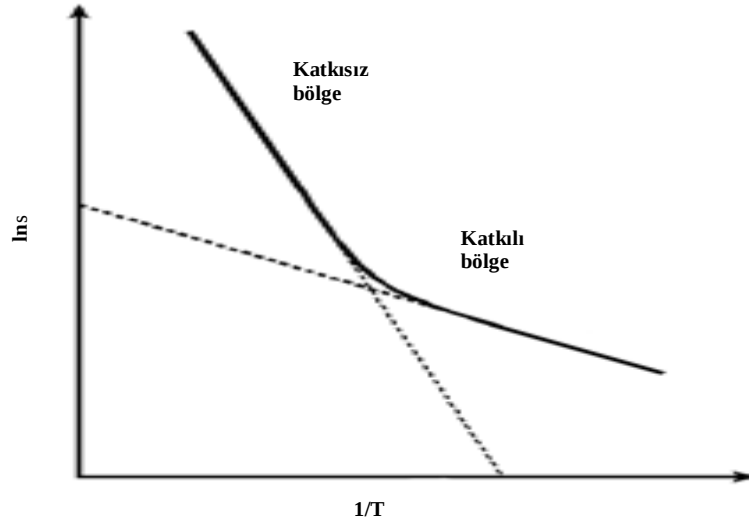
n için bir kısım düzenlemeler yaparsak aşağıdaki ifade elde edilebilir,

$$s = 2.51 \times 10^{19} e(m_n + m_p) e^{-E_g/2kT} \quad (3.16)$$

burada  $-E_g = 2(E_0 - E_c)$ . Bu ifadeden yararlanılarak enerji aralığı,  $1/T - \ln \sigma$  grafiği çizilerek iletkenlik ölçümünden direk olarak belirlenebilir, çünkü  $\mu$  sıcaklıkla çok az değişir. Pratikte böyle bir grafik sadece yaklaşık bir değer verir çünkü (3.16) eşitliğindeki sabit, taşıyıcıların iki tipinin etkin kütesine bağlıdır. (3.16) eşitliğinin doğru formu,

$$s = 2e \left( \frac{2pkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_n^* m_p^*)^{\frac{3}{4}} (m_n + m_p) e^{-E_g/2kT} \quad (3.17)$$

Geçici düzenlemelerde iletkenlik, kristaldeki donör veya akseptör durumlarının yoğunluğu ve elektron ve hollerin mobilitesi tarafından belirlenir. Bu düzenlemede azınlık taşıyıcıların yoğunluğu ihmal edilecek kadar küçüktür. (3.17) eşitliği gibi bir ifade, geçici bölgedeki iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını belirlemek için kullanılabilir. Şekil 3.15. de, safsızlık içeren tipik bir yarıiletken için  $1/T$  nin fonksiyonu olarak  $\ln \sigma$  nın şematik grafiği gösterildi.

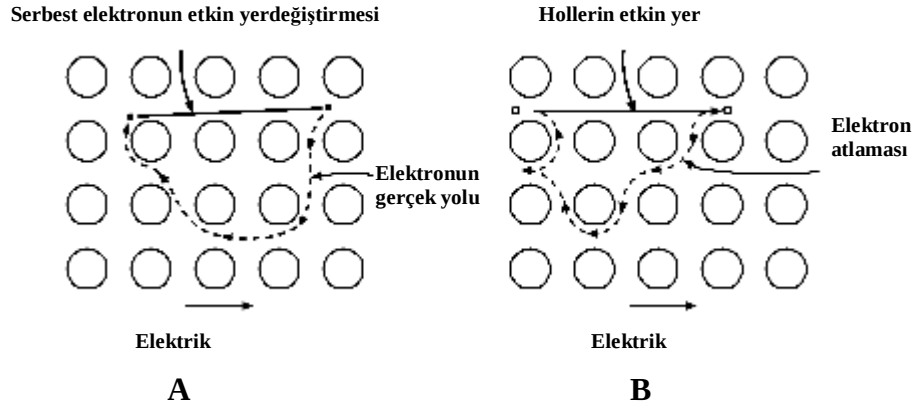


**Şekil 3.15.** Safsızlık içeren tipik bir yarıiletken için  $1/T$ - $\ln\sigma$  grafiği (Azaroff, 1960).

### 3.7. Yük Taşıyıcıların Mobilitesi

Bir yarıiletkenin iletkenliğini etkileyen faktörlerden biri yük taşıyıcılarının mobilitesidir. Mobilité birim elektrik alan başına ortalama sürüklenme hızı olarak tanımlanır. Beklendiği gibi, ortalama sürüklenme hızı yarıiletkendeki taşıyıcıların hareket mekanizmaları farklı olduğundan iki tipi için farklıdır. Şekil 3.16. uygulanan bir elektrik alanın etkisi altında serbest bir elektron ve holün hareketini şematik olarak gösterir. Serbest elektron uygulanan alanın yönüne zıt bir yönde atomlar arasında rastgele bir yolda hareket ederken (Şekil 3.16A), holl Şekil 3.16B de gösterildiği gibi ayrık elektron atlaması aracılığıyla elektrik alan yönünde hareket eder. Elektronlar kristal boyunca hareket ettiği için onlar kristaldeki homojen olmayan durumlar tarafından saçılır. Bu homojen olmayan durumlara aşağıdaki durumlar sebep olur:

1. Atomların ısısal titreşimleri
2. Katı çözeltiye safsızlık atomların yerleşmesi
3. Ara yüzey atomları
4. Boşluklar, yer değiştirmeler vs gibi diğer bozukluklar



**Şekil 3.16.** Elektrik alanının etkisi altında serbest bir elektron ve holün hareketini şematik gösterimi (Azaroff, 1960).

Bir elektronun çarpışmalar arasında harcadığı zaman ortalama serbest zaman  $\tau_r$  olarak isimlendirilir.  $\varepsilon$  elektrik alan yönündeki  $\langle v \rangle$  ortalama sürüklenme hızı aşağıdaki gibi verilir.

$$\langle v \rangle = -\frac{e t_r}{m} e \quad (3.18)$$

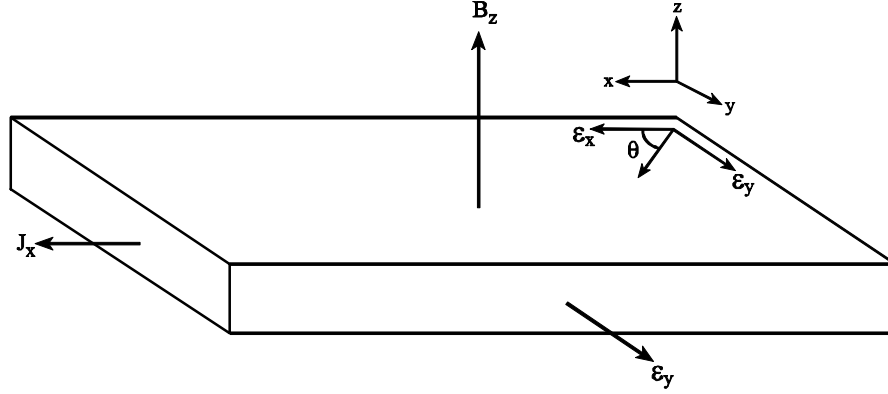
burada eksi işareti hız vektörünün, alan vektörüne zıt bir yöne sahip olduğunu gösterir. Sürüklenme mobilitesi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$m = \frac{\langle v \rangle}{-e} = \frac{e t_r}{m} \quad (3.19)$$

Hall etkisinin yardımıyla mobilitayı hesaplamak mümkündür. Yarıiletkenler için Hall sabiti  $R$ ,  $n_c$  taşıyıcı yoğunluğu tarafından belirlenir:

$$R = \frac{1}{n_c q} \quad (3.20)$$

burada  $q$  Hall sabitinin işaretini belirleyen taşıyıcının yüküdür. Uygulanan elektrik alan  $\epsilon$  ve manyetik alan  $B$  arasındaki ilişki Şekil 3.17. de gösterildi.



**Şekil 3.17.** Uygulanan elektrik alan  $\epsilon$  ve manyetik alan  $B$  arasındaki ilişki (Azaroff, 1960).

$$e_y = RJ_x B_z \quad (3.21)$$

burada  $B_z$ ,  $z$  yönündeki manyetik alanın şiddetini ve  $J_x$ ,  $x$  yönü boyunca akım yoğunluğunu temsil eder.  $J_x$  aşağıdaki ifadeyle temsil edilir.

$$J_x = n_c q \langle v_x \rangle \quad (3.22)$$

(3.20), (3.21) ve (3.22) birleştirilerek,

$$\epsilon_y = me_x B_z \quad (3.23)$$

böylece mobilite kristale uygulanan  $\epsilon_x$  ve  $B_z$  bilindiği zaman  $\epsilon_y$  ölçülerek belirlenebilir. Şekil 3.16. da gösterilen Hall açısı  $\theta$  yı belirlemek için bu nicelikler tanımlanabilir.

$$\tan q = \frac{e_y}{e_x} = mB_z \quad (3.24)$$

böylece Hall etkisi yardımıyla da bir yarıiletkendeki yük taşıyıcıların mobilitesi, (3.24) eşitliğinde tanımlanan Hall açısı ölçülerek belirlenebilir. Hall sabiti R taşıyıcı yoğunluğunun bir ölçümü olduğu için, (3.20) eşitliğinin her iki kenarı  $\mu$  ye bölünerek aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{R}{m} = \frac{1}{n_c q m} = \frac{1}{s} \quad (3.25)$$
$$m = R s$$

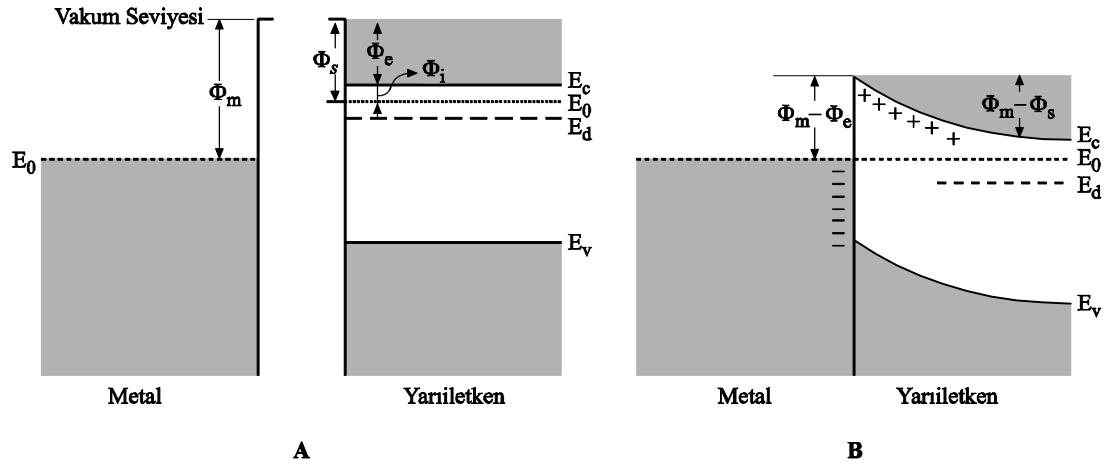
(3.24) ve (3.25) eşitliğinin mobilitiyi belirlemek için kullanılıp kullanılmadığına bakılmaksızın, bu süreçlerin çoğunluk taşıyıcıların mobilitelerini belirlediği akılda tutulmalıdır. Hollerin ve elektronların mobilitelerini belirlemek için, n ve p tipi kristaller üzerinde ayrı ölçümler yapmak gereklidir.

### **3.8. İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri**

İnce filmlerin elektriksel özellikleri onların en önemli fiziksel özelliklerinden biridir ve değişik nedenlerden dolayı ilgili bulk materyalin elektriksel özelliklerinden farklıdır. Bulk materyalin iletkenlik değerinden sapmanın nedeni filmlerin boyutunun bulk elektronlarının ortalama serbest yolunu  $\lambda_0$  kısıtlamasıdır. Eğer film kalınlığı  $d < \lambda_0$  ise elektron saçılmasının birçok örneği, film yüzeyinde gerçekleşir. Böylece etkin elektron ortalama serbest yolu kısalmış ve iletkenlik azalır. Modern teoriler film yüzeyinin yanı sıra tanecik sınırlarıyla elektron saçılmasını dahi hesaba katarlar.

Simmons, kullanılan elektrot tiplerinin iletkenlik sürecini etkilediğini gösterdi. İletkenlik mekanizmalarını ya bulk-limited ya da electrode-limited olarak sınıflandırdı. İlki için yük taşıyıcılar materyalin bulkunda üretilir ve elektrotlar sadece bir sürüklenme akımı oluşturan potansiyeli oluşturmak için kullanılırlar. Sonuncusunda elektrot ve yarıiletken arasındaki ara yüzey yükün akışına potansiyel

engeli oluşturur, oluşan bu engel akımı sınırlar. Kontaklar ya omik ya da blocking olarak ifade edilir. Blocking kontaklar Schottky engeli olarak da bilinmektedir. Temelde oluşturulan kontakların tipleri yarıiletkenin  $\Phi_s$  ve metalin  $\Phi_m$  iş fonksiyonlarına bağlıdır. Kontakların değişik tiplerinin mükemmel enerji-bant diyagramları Şekil 3.18. de verildi.



**Şekil 3.18.**  $\Phi_m > \Phi_s$  kontaklı metal-n-tipi yarıiletkenin enerji diyagramları.  
A. Kontak yapılmadan önce  
B. Kontak yapıldıktan sonra (Azaroff, 1960).

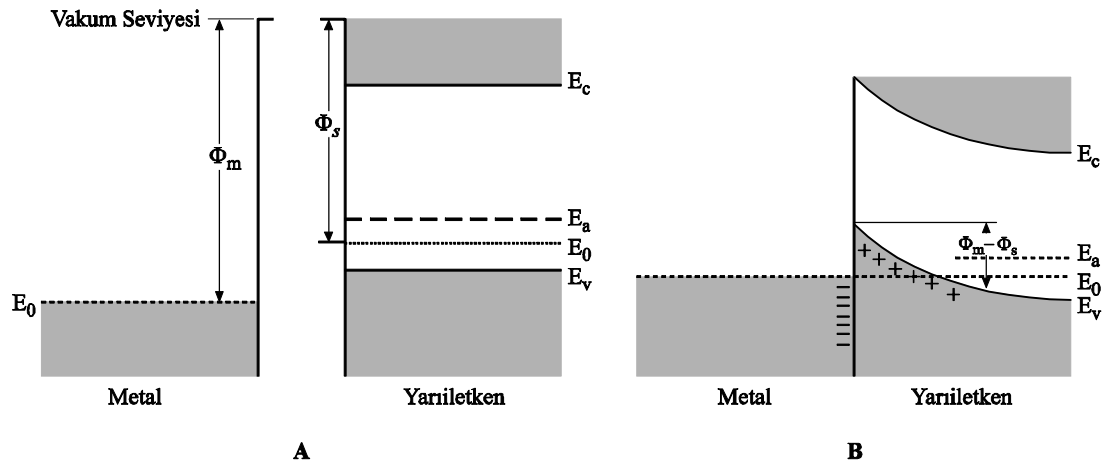
Dengede, vakum ve Fermi seviyesi ara yüzey boyunca süreklidir. Voltaj uygulanmadığı zaman Fermi seviyesi düzdür ve akım akışı yoktur. Materyalin bulkundaki ara yüzeyden uzakta vakum ve enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı iş fonksiyonuna  $\Phi_s$  eşittir ve ara yüzeydeki potansiyel engelinin yüksekliği  $\phi_b$  aşağıdaki eşitlikle bulunur.

$$j_b = \Phi_m - \Phi_e \quad (3.26)$$

burada  $\Phi_e$  filmin elektron ilgisi ve  $\Phi_m$  metalin iş fonksiyonudur. Fakat iletkenliğin tipini belirleyen bariyer yüksekliğinden ziyade kontağın tipidir. Burada yük taşıyıcı olarak elektronları düşündük ve holleri düşük mobilitelerinden ve tuzaklar tarafından yakalanmalarından dolayı ihmal ettik (Kasap, 2006).



Bir p-tipi yarıiletken bir metalle kontak oluşturduğunda yukarıda olayların tam tersi olur.  $\Phi_m > \Phi_s$  ilişkisine sahip bir p-tipi yarıiletken ve bir metalin enerji bant diyagramı kontakta önce Şekil 3.19A da kontakta sonrada Şekil 3.19B de gösterildi. Kontaktaki iki maddenin hepsinde olduğu gibi, dengede her iki materyalin Fermi enerjisi aynı enerji seviyesindedir. Bu tüm kontak olaylarını anlamak için anahtardır. Denge kurulmadan önce Fermi enerjisi, yarıiletkende metalden daha yüksektedir bu yüzden elektronlar yarıiletkenden metale doğru akar. Çünkü yarıiletken p-tipidir, kristalin yüzeyine yakın akseptör durumlarını dolduran elektronlar metale doğru hareket ederler ve yarıiletken de pozitif yüzey yükü oluştururlarken metal yüzeyinde bir negatif yük oluştururlar. Potansiyelin bir yönde uygulandığını varsayalım bu yönde yarıiletkendeki holler metale doğru kayarlar. Alan ters çevrilirse metalde termal olarak oluşturulan holler her hangi bir zorlukla karşılaşmaksızın yarıiletkenin içine aşağıya doğru kayarlar. Bu kontak omiktir. Diğer yandan eğer  $\Phi_m < \Phi_s$  ise bir engel tabaka oluşur ve kontak bir doğrultucu olarak davranır (Azoroff, 1960).



Şekil 3.19.  $\Phi_m > \Phi_s$  olan metal-p-tipi yarıiletkenin enerji diyagramları

A. Kontaktan önce

B. Kontaktan sonra (Azoroff, 1960).

Omik kontak  $\Phi_m < \Phi_s$  şartı için elektron enjeksiyonu yapıldığında meydana gelir. Elektronlar elektrottan yarıiletken içine gerekli termal dengeyi sağlamak için enjekte edilir. Onlar yarıiletkenin iletkenlik bandının içine yerleşirler ve akümülayon

bölgesi olarak ifade edilen negatif uzay yük bölgesini oluşturan ara yüzeyin altında bir  $\lambda_0$  uzaklığına nüfus ederler. Akümülayon bölgesi yük deposu olarak davranır. Simmons'un belirttiği gibi iletkenlik, materyalin bulkuna akabilen elektronların hızıyla sınırlıdır. Diğer taraftan blocking kontaklar veya Schottky engel,  $\Phi_m > \Phi_s$  olduğu zaman oluşur. Bu durumda yükün başlangıç akışı tersine döner, elektronlar yarıiletkenden metal elektroda akar. Omik kontaklar için böyle bir durum yarıiletkendeki ara yüzeye yakın bölgede pozitif uzay-yük bölgesiyle sonuçlanır. Bu bölgede elektron olmadığı için tükenim bölgesi olarak ifade edilir. Eşit miktarda negatif yük elektrot üzerinde indüklenir ve iki yük arasında etkileşme, ara yüzey yakınında yerel bir elektrik alan oluşturur. Bu durumda yarıiletkendeki iletkenlik bandı aşağıya doğru eğilir ve ara yüzey bölgesindeki serbest-elektron yoğunluğu film materyalinin bulkundan çok daha düşüktür. Elektronların akış hızı, ara yüzey engeli üzerindeki akış hızları tarafından sınırlıdır. Prensipite oluşturulan kontak tipleri  $\Phi_m$  ve  $\Phi_s$  değerlerine bağlı olmasına rağmen, gerçekte böyle düşünceler oluşturulan kontak tipinin tahmininde yüzey durumlarının varlığından dolayı genellikle yetersizdir. Yüzey durumları, ya ara yüzeydeki safsızlıklar ve doyuma ulaşmamış bağların etkilerinde ya da ara yüzeyde bulunan yapılarda periyodiklikten sapmalardan kaynaklanır. Yüzey durumlarının yoğunluğunu ve varlığını doğru olarak tahmin etmek çok zordur. Eğer yüzey durumlarının önemli bir yoğunluğu söz konusu ise, (3.26) eşitliği uygulanamaz böyle bir durumda kontakın tipi ve iletkenlik süreci tamamıyla yüzey durumları tarafından belirlenir.

Yarıiletken ince filmlerdeki önemli iletkenlik süreci space charge-limited iletkenliğidir (SCLC). SCLC gerçekleşmesi için enjekte edilen elektronların bir omik kontak meydana getirmesi gereklidir. Böylece akümülayon bölgesinde bir yük depolanması olur ve elektronlar potansiyel engelini aşmak için uyarılmaya ihtiyaç duymazlar. Düşük voltajlarda, termal olarak üretilmiş taşıyıcı yoğunluğu enjekte edilmiş yoğunluğu aşar ve akım yoğunluğu  $J$  uygulanan voltajla orantılıdır bu ifadeyle uyumlu olarak Ohm kanunu

$$J = n_0 e m \frac{V}{d} \quad (3.27)$$

burada  $n_0$  termal olarak üretilmiş taşıyıcı yoğunluğu,  $e$  elektronik yük,  $\mu$  mobilite ve  $d$  film kalınlığını ifade eder. Enjekte edilen elektron yoğunluğu, termal olarak üretilen elektron yoğunluğunu aştığında, SCLC akımı baskın olur. SCLC akım yoğunluk-voltaj ilişkisi hem sürüklenme hem de difüzyon akımı hesaba katılarak ve Poisson eşitliği çözülerek çıkarılır. Hesap, ara yüzeyden uzaklığın bir fonksiyonu olarak elektrik alan için elde edilen bir ifadeyle sonuçlanır. Yük-taşıyıcı tuzakları normal olarak yarıiletken filmlerde vardır ve bunlar enjekte edilmiş elektronların çoğunun hareketini engeller veya tuzaklar. İletkenlik bant kenarının altındaki kesikli bir enerjide yerleşmiş sığ tuzaklar için SCLC akım yoğunluğu,

$$J = \frac{9}{8} e_r e_0 q m \frac{V^2}{d^3} \quad (3.28)$$

burada  $\epsilon_r$  materyalin göreceli dielektrik geçirgenliği  $\epsilon_0$  serbest uzayın dielektrik geçirgenliği ve  $\theta$  serbest yükün tuzaklanan yüke oranıdır. Bu ifade SCLC nin tanımlanmasında önemli bir araçtır. Tuzak içermeyen mükemmel materyaller için  $\theta$ , (3.28) de bir ile yer değiştirir. Tuzaklanmış yüklerin serbest yüklere oranı aşağıdaki ifadeyle verilir,

$$q = \frac{N_c}{N_{t(s)}} \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \quad (3.29)$$

burada  $N_c$  iletkenlik bandındaki durumların etkin yoğunluğu,  $N_{t(s)}$  ayırık enerji seviyelerinde yerleşmiş sığ tuzak yoğunluğudur,  $k_B$  Boltzmann sabitidir ve  $T$  mutlak sıcaklıktır. Omik kontakla SCLC arasındaki geçiş, enjekte edilmiş taşıyıcı yoğunluğu termal olarak üretilmiş taşıyıcı yoğunluğunu aştığı zaman gerçekleşir. Geçiş voltajı  $V_t$  için ifade (3.27) ve (3.28) eşitlikleri birlikte çözüldüğünde aşağıdaki ifade elde edilir,

$$V_t = \frac{8en_0 d^2}{9qe_r e_0} \quad (3.30)$$

kare-kanunu, J-V davranışı gösteren bu tip SCLC ince filmin bir çok türünde gözlenmiştir.

Bir tek sığ tuzak seviyesinin olduğu amorf ve polikristal materyaller için zayıf olarak tanımlı tuzak seviyeleri, tuzakların eksponansiyel dağılımına sebep olabilir. Bu dağılım aşağıdaki ifadeyle verilebilir,

$$N(E) = N_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T_t}\right) \quad (3.31)$$

burada  $N(E)$  iletkenlik bandının altındaki bir E enerjisinde birim enerji aralığı başına tuzak yoğunluğudur,  $N_0$  iletkenlik bant kenarında  $N(E)$  nin değeridir ve  $T_t > T$  için bir sıcaklık parametresidir. Dahası dağılımı kapsayan tuzakların toplam yoğunluğu  $N_{t(e)}$ ,

$$N_{t(e)} = N_0 k_B T_t \quad (3.32)$$

Lambert (29.96) ile tanımlandığı gibi eksponansiyel tuzak dağılımını varsayarak akım yoğunluğu için aşağıdaki gibi bir ifade elde etti,

$$J = emN_c \left(\frac{e_r e_0}{eN_0 k_B T_t}\right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (3.33)$$

Bu ifade J nin V ye bağıllığını gösterir, burada  $l$ ,  $T_t/T$  oranını temsil eder. J'nin  $d^{-(2l+1)}$  ile orantılı olduğu kabul edilir. Tek bir sığ tuzak seviyesi için benzer bir durum SCLC ve omik iletkenlik arasındaki bir geçiş voltajında dahi vardır. Bu durumdaki geçiş voltajı aşağıdaki gibi verilir,

$$V_t = \left(\frac{n_0}{N_c}\right)^{1/l} \frac{eN_0 k_B T_t d^2}{e_r e_0} \quad (3.34)$$

Başlangıç noktası olarak (3.31) ve (3.33) eşitlikleri kullanılarak SCLC bölgesinde sabit uygulanan voltajda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak J nin ölçümü hem

mobilitiyi hem de tuzak yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir. Veriler  $1/T$  ye karşı  $\log_{10} J$  formunda grafiğe dökülürse, eğriler lineer olmalıdır ve  $1/T$  nin negatif değerine ekstrapolasyon yapıldığında uygulanan voltajın bir ortak noktasına bakmaksızın hepsi kesişmelidir. Bu noktaların koordinatları aşağıdaki ifadeyle verilir,

$$\log_{10} J = \log_{10} \left( \frac{e^2 m d N_c N_{t(e)}}{e_r e_0} \right); \quad \frac{1}{T} = -\frac{1}{T_t} \quad (3.35)$$

ve  $\log_{10} J$  ekseninde  $\log_{10} J_0$  kesişmesi için,

$$\log_{10} J_0 = \log_{10} \left( \frac{e m N_c V}{d} \right) \quad (3.36)$$

Eşitliklerin bu seti SCLC nin bu formunu gösteren birkaç farklı materyaldeki tuzak yoğunluğunu ve mobilitiyi belirlemek için kullanılır.

Tartışılmakta olan ikinci bulk-sınırlı iletkenlik süreci Poole-Frenkel etkidir, bu etki iletkenlik bant kenarı ve safsızlık yerlerine yerleşmiş olan elektronlar arasındaki Coulombic potansiyel engelinin  $\phi$  azalan alan etkisidir. Bu tür merkezlerdeki elektronlar, potansiyel engelini aşana ve iletkenlik bandına geçene kadar iletkenliğe katkıda bulunamazlar. Uygulanan bir elektrik alan için potansiyel  $eEx$  miktarı kadar azalır burada  $e$  elektronik yük ve  $x$  merkezden uzaklıktır. Yüksek elektrik alan için potansiyel azalması önemli olabilir. Coulomb alanındaki elektronun potansiyel enerjisi  $-e/4\pi\epsilon_1\epsilon_0$  dir ve potansiyel enerjiye diğer bir katkı  $-eEx$  dir. Poole-Frenkel emisyonu için etkin potansiyel engeli  $\Delta\phi_{PF}$  miktarı kadar azalır azalma miktarının elektrik alanla ilişkisi aşağıdaki gibi ifade edilir,

$$\Delta j_{PF} = b_{PF} E^{1/2} \quad (3.37)$$

burada

$$b_{PF} = \left( \frac{e^3}{p e_r e_0} \right)^{1/2} \quad (3.38)$$

$\beta_{PF}$ , Poole-Frenkel alan azaltıcı sabit olarak kabul edilir. İletkenlik dolayısıyla akım yoğunluğu, iletkenlik bant içindeki elektronların uyarılması için potansiyel engeline eksponansiyel olarak bağlıdır. Akım yoğunluğu bir eksponansiyel çarpan kadar artırılır. Akım yoğunluğu aşağıdaki ifadeyle belirtilir,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{b_{PF} E^{1/2}}{kT}\right) \quad (3.39)$$

burada  $J_0 = \sigma_0 E$  düşük-alan akım yoğunluğudur. Bu ifadedeki  $J_0$ ,  $E$  ye lineer olarak bağlı olmasına rağmen  $E$  ile daha hızlı olarak artan eksponansiyel ifadeyle karşılaştırıldığında genellikle ihmal edilir. Eşitlik (3.39), tuzakların var olduğu yarıiletken ince filmlere genellikle uygulanır. Eğer tuzaklar yoksa ve düşük alan iletkenliği  $\sigma_0$ ,  $\exp(-E_g/2kT)$  faktörüyle orantılı bir bağıllık gösterir, burada  $E_g$ , enerji aralığıdır 2 çarpanı (3.39) eşitliğindeki eksponansiyel terimin paydasında görülür.  $E=V/d$  olduğu için yukarıdaki ifade aşağıdaki gibi yazılır,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{b_{PF} V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (3.40)$$

Böylece  $V^{-1/2}$  ye karşı  $\log J$  grafiği Poole-Frenkel iletkenliği durumunda lineer bir ilişki gösterir. Buradan alan azaltıcı sabitin değeri bulunabilir ve eşitlik (3.38) deki teorik değerle karşılaştırılabilir. Poole-Frenkel etki yalıtkan oksitler, yarıiletkenler ve organik materyalleri içeren ince filmlerin birçok türünde gözlemlenmiştir. Schottky etki durumunda da gözlenmiş olmasına rağmen Poole-Frenkel iletkenliğinin temel göstergesi  $\log J$  nin  $V^{-1/2}$  ye lineer bağıllığıdır.

İnce filmlerde gözlemlenen üçüncü bulk sınırlı iletkenlik süreci hoppingdir. İletkenliğin bu tipi özellikle kristal olmayan materyallerde gözlemlenir. Kristal olmayan materyallerde düzenin çok uzun olmaması lokalize olarak bilinen bir olayla sonuçlanır, burada enerji seviyeleri sürekli şekilde birleşmez özelliklerde enerji bant kenarındaki bant kuyruk bölgelerinde. Elektronlar, bir lokalize enerji seviyesinden

diğerine atlama veya zıplamayla materyal boyunca ilerlerler. Hopping süreci termal enerjinin sadece küçük bir miktarı olduğunda lokalize olmuş enerji seviyeleri arasında olabilir çünkü lokalize olmuş seviyeler çok yakındır. Bu nedenden dolayı diğer süreçlerin enerjik olarak imkânsız olduğu çok küçük sıcaklıklarda bu süreç gerçekleşebilir. Mott ve Davis iletkenliğin farklı sıcaklık bölgelerinde farklı davranışlar sergilediğini ileri sürdüler. Yüksek sıcaklıklarda bant kenarlarına taşıyıcıların termal uyarılması mümkündür ve genişletilmiş durumlar veya serbest bant iletkenliği olabilirken düşük sıcaklıklarda hopping olabilir. Hoppingin değişik türleri gerçekleşebilir ve bunlar atlamanın uzunluğuna bağlıdır. Değişik uzunluklardaki hopping durumunda iletkenlik aşağıdaki ilişkiliyle ifade edilir,

$$s = s_0 \exp\left(-\frac{A}{T}\right)^{1/4} \quad (3.41)$$

burada  $s_0$  ve  $A$  sabittir. Bu ilişki Mott  $T^{1/4}$  kanunu olarak bilinir çünkü  $T^{-1/4}$  karşı  $\log \sigma$  grafiği negatif bir eğimle lineer karakteristik gösterir. Hopping iletkenlik birçok materyalde gözlenmiştir.

Düşünülen ilk elektrot-sınırlı iletim süreci, kuantum mekaniksel bir etki olan tunellemedir. Tünellemede elektron dalga fonksiyonu bir ince engel tarafından azaltılır. Yüksek elektrik alan uygulandığı zaman bir elektrodun Fermi seviyesinden diğerinin iletkenlik bandına direk olarak tünelleme 10 nm den daha ince filmler için mümkündür. Simmons  $s$  kalınlıklı iki yalıtkan ince filmle ayrılmış benzer iki elektrot arasında tünelleme olayını keşfetti. Burada filmde bulunan engel, keyfi bir şekle sahip olabilir. Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) yaklaşımı bir elektron geçen engelin olasılığını tahmin etmek için kullanıldı.

Akım yoğunluğu için farklı yaklaşımlar bulundu. Bu yaklaşımlar uygulanan voltaja  $V$  ve  $\phi_0/e$  ye bağlıdır.  $\phi_0$ , elektrot ara yüzey arasında engel yüksekliğidir ve elektronik yüküdür. İkinci elektrottaki doldurulmamış seviyelere ulaşmak için bir elektrodun Fermi seviyesinden bir  $\Delta s < s$  uzaklığına elektronları tünellemek için  $V > \phi_0/e$  şartı gereklidir.

$V > \phi_0/e$  durumu için Fowler-Nordheim, bir ara yüzey boyunca tünellemenin uygulanabilirliğini ifade ettiler. Bu durumda engeldeki elektrik alan, Fermi seviyesinden ölçülen engel yüksekliğini azaltmak için yeterince yüksektir. Bu şartlar altında akım yoğunluğu, aşağıdaki ifadeye göre voltaj ve engel yüksekliği ile ilgilidir.

$$J = \frac{e^3 V^2}{8ph j_0 d_t^2} \exp\left(-\frac{8p(2m)^{1/2} j_0^{3/2} d_t}{3ehV}\right) \quad (3.42)$$

burada  $h$  Planck sabiti,  $\phi_0$  ve  $d_t$  sırasıyla engel yüksekliği ve tünel engelinin etkin kalınlığıdır ve  $m$  serbest elektron kütesidir. Tünel akımı engel yüksekliği tarafından kontrol edilir. Fowler-Nordheim tünelleme,  $1/V - \log J/V^2$  nin lineer bağıllığından anlaşılır.

Düşünülen ikinci elektrot-sınırlı iletkenlik süreci, yarıiletken ince filmler çok kalın ve yasak enerji aralığında izinli durumların yoğunluğu hopping sürecinin gerçekleşmesi için çok düşük olduğu zaman olabilir. Bu süreç Schottky etki olarak bilinir. Enjekte edilen elektrotta bir potansiyel engelinin alan yardımıyla azalmasıyla gerçekleşir ve Poole-Frenkel etkisinin başlangıcına benzerdir. Enjekte edilmiş elektrotun ara yüzeyindeki potansiyel engeli aşağıdaki ifadeye gösterildiği gibi  $\Delta\phi_s$  miktarı kadar azalır.

$$\Delta j_s = b_s E^{1/2} \quad (3.43)$$

burada

$$b_s = \left(\frac{e^3}{4pe_r e_0}\right)^{1/2} \quad (3.44)$$

$\beta$ , Schottky alan-düşürücü sabittir. Engel düşürme süreci Poole-Frenkel etkisine benzerdir. (3.38) ve (3.44) eşitlikleriyle verilen standart Poole-Frenkel ve Schottky



sabitler, iki durumdaki potansiyel engeliyle de ilişkilidir. İki alan azaltıcı sabit arasında  $\beta_{PF}=2\beta_S$  şeklinde bir eşitlik vardır. Richardson'nun temel termoiyonik emisyon eşitliği aşağıdaki ifadeyle verilmiştir,

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{j}{kT}\right) \quad (3.45)$$

bu eşitlik T sıcaklığında potansiyel engel yüksekliği  $\phi$  üzerinde gerçekleşen elektron emisyon sürecinden kaynaklanan akım yoğunluğunu verir. Bu ifade de Richardson sabiti olarak bilinen A sabiti  $1.2 \times 10^6$  A/m<sup>2</sup> değerindedir. Akım yoğunluğu sadece potansiyel engeline değil sıcaklığa da bağlıdır ve akış için bir potansiyel uygulamaya gerek olmamakla birlikte elektronların hareketi için sadece termal enerji gereklidir. Schottky emisyonu için (3.26) eşitliği ile verilen  $\phi_0$  sıfır-voltaj engel yüksekliğinde ise o zaman indirgenmiş engel yüksekliği  $\phi$ , ( $\phi_0 - \Delta\phi_s$ ) ile verilir, böylece (3.45) eşitliği,

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{j_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{b_s E^{1/2}}{kT}\right) \quad (3.46)$$

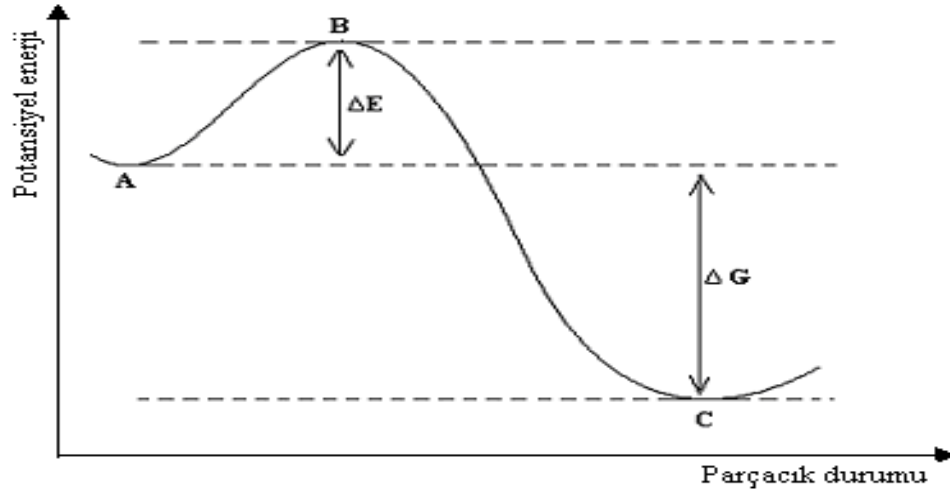
veya

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{j_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{b_s V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (3.47)$$

Schottky etki  $\log J-V^{1/2}$  nin lineer bağıllığını göstermelidir, Poole-Frenkel etki (29.106) eşitliğinde tanımlanmıştır. Prensipite iki etki alan azaltıcı sabitin ölçülen değerleriyle birbirlerinden ayrılırlar. Schottky etki birçok organik materyalde, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda rapor edilmiştir (Kasap, 2006).

### 3.9. Akımın Sıcaklık ile Değişimi ve Aktivasyon Enerjisi

Bir atom veya parçacık, fiziksel veya kimyasal değişimler sırasında içinde bulunduğu yarı kararlı durumdan, yüksek enerjili bir duruma buradan da daha kararlı bir duruma geçebilir. Daha açık bir ifadeyle A durumundaki bir parçacık kararsız B durumundan geçerek, daha kararlı C durumuna gelebilir (Şekil 3.20.). Bunun için önce kararsız duruma geçişi sağlayacak kadar  $\Delta E$  enerjisini alması gerekir. Bu enerji aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır. C durumu en düşük enerjili durumdur. İlk durumdan son duruma geçerken parçacık  $\Delta G$  kadar net bir enerjiyi herhangi bir şekilde dışarıya verir. Aktivasyon enerjisinden daha büyük veya eşit enerjilere sahip parçacıklar, bulundukları yarı kararlı durumdan kararlı duruma potansiyel enerji bariyerini aşarak geçeceklerdir.



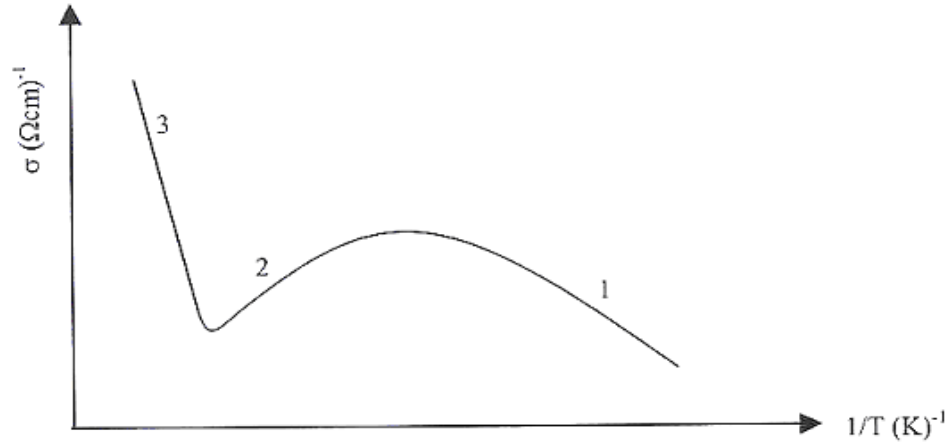
**Şekil 3.20.** Bir atomun veya parçacığın yüksek enerjili bir durumdan geçerek yarı kararlı bir durumdan daha kararlı bir duruma hareketi (Göde, 2007).

Elektriksel iletkenlik sıcaklığa eksponansiyel olarak,

$$s = s_0 \exp(-\Delta E / k_B T) \quad (3.48)$$

ifadesiyle bağlıdır. Burada  $\Delta E$  aktivasyon enerjisini,  $s$  herhangi bir  $T$  sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği gösterirken  $s_0$  ise oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği göstermektedir. İletkenliğin sıcaklığa karşı değişimi Şekil 3.21. de gösterilmiştir.

Şekil 3.21. ye göre 1 bölgesinde sıcaklık çok düşük olduğundan elektronlar donör enerji seviyelerinden iletim bandına veya valans bandından akseptör enerji seviyelerine geçerler. Valans bandından iletim bandına elektronların geçişi azdır. İletkenlikteki bu artış katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve bu bölge katkı bölge olarak adlandırılmaktadır.



**Şekil 3.21.** İletkenliğin sıcaklıkla değişimi (Göde, 2007).

2 bölgesinde sıcaklık arttıkça donör enerji seviyelerindeki elektronlar tükenebilir veya akseptör enerji seviyeleri doyuma ulaşabilir. Sıcaklık arttığı için fononların sayıları artacak ve dolayısıyla mobilité düşecektir. Mobilitenin düşmesiyle birlikte iletkenlik bir miktar azalacaktır.

3 bölgesinde daha yüksek sıcaklıklarda yeterli ısı enerjisi nedeniyle çok sayıda elektron valans bandından iletim bandına geçer. Katkı atomlarının taşıyıcı yoğunluğunda bir artış olamayacağından iletim bu bölgede yarıiletkenin yapısal özelliği olan has iletkenlik şeklinde olur.

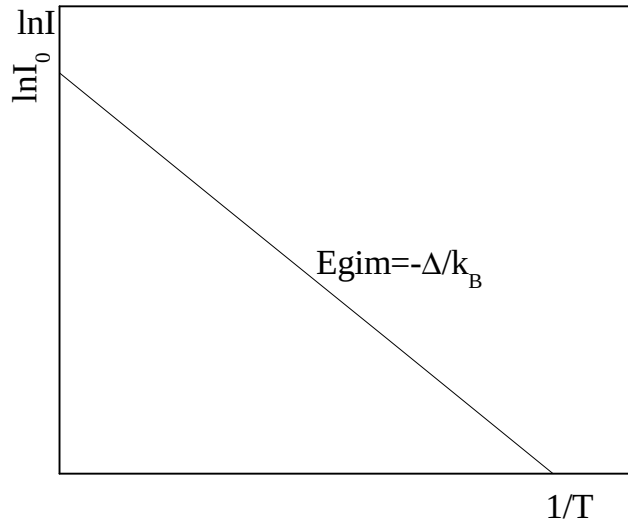
Elektriksel iletkenlik  $\sigma$  ile akım yoğunluğu ( $\vec{J}$ ), dolayısıyla akım (I) doğru orantılıdır. Buradan akımın sıcaklığa göre değişimi,

$$I = I_0 \exp(-\Delta E / k_B T) \quad (3.49)$$

bağıntısıyla verilir. (3.49) eşitliğinin her iki tarafının logaritması alınırsa,

$$\ln I = -\Delta E / k_B T + \ln I_0 \quad (3.50)$$

eşitliği elde edilir.  $\ln I$ 'nın  $(1/T)$ 'ye karşı grafiği lineerdir. Bu doğrunun eğimi  $-\Delta E/k_B$ 'ye eşittir. Aktivasyon enerjisi bu yöntemle hesaplanabilir. Şekil 3.22. de gösterildiği gibi doğrunun y-eksenini kestiği nokta  $\ln I_0$ 'dır (Göde 2007).

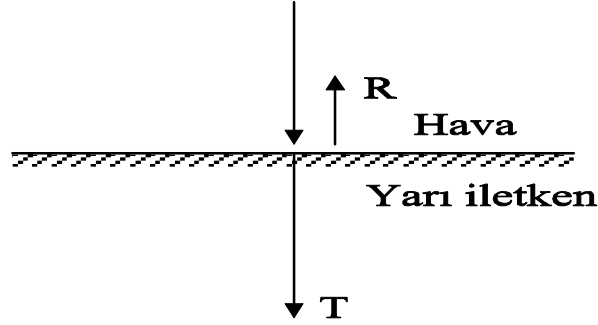


Şekil 3.22.  $\ln I$  nın  $(1/T)$  ye karşı grafiği (Göde, 2007).

### 3.10. Işığın Yarıiletkenle Etkileşmesi

Şekil 3.23. deki gibi güneş ışınları yatay duran bir yarıiletken üzerine normal olarak gelsin. Gelen ışınımın  $R$  kadarı geriye yansır, geri kalanı  $(T)$  ise yarıiletken

içine girer. Yarıiletken içine giren ışınım, eğer ışınımın enerjisi  $h\nu > E_g$  ise, elektron-hol çiftleri oluşturarak yarıiletken tarafından soğurulur. Eğer  $h\nu < E_g$  ise ışınım, enerjisini yarıiletken atomlarına aktararak yarıiletkenin ısınmasına neden olarak yok olur.



**Şekil 3.23.** Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli ışınım (Engin, 1995).

Soğurucu malzemenin kırılma indisi  $n_c = n - ik$  olarak verilir.  $k$ 'ya sönüm katsayısı denilmektedir. Bir soğurucu yüzeyine dik olarak gelen ışınımın yansıması,

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.51)$$

ile verilir (Engin, 1995).

### 3.10.1. Optik Soğurma

Işık bir maddeyle etkileştiği zaman maruz kaldığı değişimler maddenin optik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu optik özellikler yüzey ve elektronik yapısının doğası gibi maddenin makroskobik ve mikroskobik özellikleri tarafından belirlenir. Maddenin direk olarak makroskobik ve mikroskobik özelliklerini incelemek, bir maddeyle ışık etkileşme şeklini incelemekten daha zor olduğundan

maddenin optik özellikleri diğer özelliklerini belirlemek için kullanılır. Yansıma, kırılma, geçirgenlik ve soğurma en çok bilinen optik özelliklerdir. Bu optik özelliklerin çoğu kırılma indisi sönüm katsayısı gibi önemli optik sabitlerle ifade edilmiştir (Kasap, 2006).

### **3.10.1.1. Temel Soğurma**

Açısal frekansı  $\omega$  olan bir radyasyon yarıiletken üzerine düşerse ve fotonun  $h\nu$  enerjisi  $E_g$  bant aralığından daha büyük olursa o zaman bu radyasyon valans bandındaki bir elektron tarafından soğurulabilir. Valans bandındaki elektron soğurmuş olduğu bu enerji ile iletkenlik bandına uyarılmış olur (Rosenberg, 1978). Elektronun valans bandından iletkenlik bandına geçmesi temel soğurma olarak ifade edilir. Soğurmadaki hızlı bir artışla ortaya çıkan temel soğurma kenarı, yarıiletkenin enerji aralığını belirlemek için kullanılabilir. Fakat geçirgenlik, bazı seçim kurallarına uymak zorunda olduğu için soğurma kenarından enerji aralığının tahmini basit bir süreç değildir. Çünkü  $\lambda$  ışığın boyu olmak üzere  $h/\lambda$  ifadesini karşılayan fotonun momentumu, kristalin momentumuyla karşılaştırıldığında çok küçüktür. Foton soğurma sürecinde elektronun momentumu korunmalıdır.  $h\nu$  ile verilen bir foton enerjisi için  $\alpha(h\nu)$  soğurma sabiti, ilk durumdan son duruma geçiş olasılığıyla  $P_{if}$  ve ilk durumdaki elektronların yoğunluğu  $n_i$  hatta mevcut boş son durumların yoğunluğu  $n_f$  ile orantılıdır. Foton soğurma süreci,  $h\nu$  ye eşit bir enerji farkıyla ayrılan durumlar arasında tüm mümkün geçişler için toplanmalıdır:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (3.52)$$

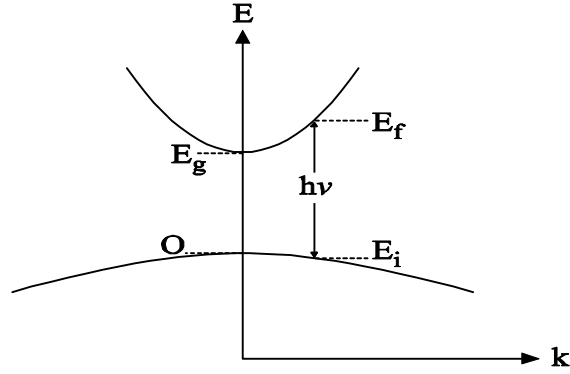
Olayları daha iyi ifade edebilmek için tüm taban durumların dolu ve tüm tavan durumların boş olduğunu kabul edeceğiz. Aslında kabul ettiğimiz bu şartlar 0 K de doplanmamış bir yarıiletken için zaten geçerli bir durumdur.

## 3.10.1.2. İzinli Direk Geçişler

Şekil 3.24. de gösterilen iki direk vadi arasındaki soğurma sabitini düşünelim, momentumun korunduğu geçişlerin izin verildiği yani geçiş olasılığı  $P_{if}$  fotonun enerjisinden bağımsız olduğu durum göz önünde tutulacaktır.  $E_i$  deki her ilk durum  $E_f$  deki son durumla birleşir. Böylece

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (3.53)$$

olarak yazılır.



Şekil 3.24. Parabolik bant yapısında doğrudan geçiş (Pankove, 1971).

Fakat parabolik bantlarda,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad \text{ve} \quad E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (3.54)$$

böylece,

$$h\nu - E = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3.55)$$

Direk olarak birleştirilmiş durumların yoğunluğu,

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8pk^2 dk}{(2p)^3} = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2p^2 h^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (3.56)$$

burada  $m_r$  indirgenmiş kütle olup;

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (3.57)$$

ifadesiyle tanımlanır. Böylece soğurma sabiti,

$$a(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.58)$$

$h\nu$  ve  $E_g$  birimi eV tur ve burada  $A^*$  aşağıdaki ifadeyle verilir,

$$A^* \approx \frac{q^2 (2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*})^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (3.59)$$

### 3.10.1.3. Yasaklı Doğrudan Geçişler

Bazı materyallerde kuantum geçiş kuralları  $k=0$  da direk geçişlere izin vermezken  $k \neq 0$  da izin verir, geçiş olasılığı  $k^2$  ile birlikte artar. Şekil 3.25. de gösterilen modelde, geçiş olasılığının  $(h\nu - E_g)$  ile orantılı olarak arttı anlaşılmaktadır. Direk geçişlerde bağlantılı durumların yoğunluğu  $(h\nu - E_g)^{1/2}$  ile orantılı olduğu için soğurma sabiti aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$a(h\nu) = A' (h\nu - E_g)^{3/2} \quad (3.60)$$



burada  $A'$  aşağıdaki ifadeyle verilir,

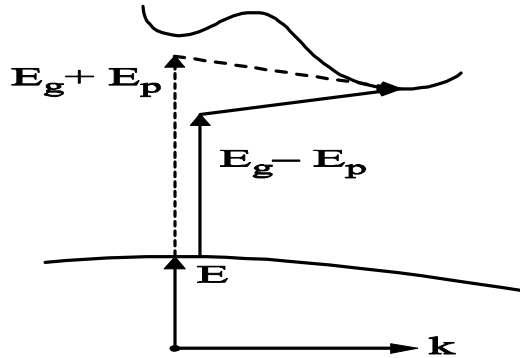
$$A' = \frac{4}{3} \frac{q^2 \left( \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{5/2}}{nch^2 m_e^* m_h^* hu} \quad (3.61)$$

eşitliğiyle tanımlanır.

#### 3.10.1.4. Dolaylı Bantlar Arasında Dolaylı Geçişler

Bir geçiş olduğunda hem enerjide hem de momentumda bir değişme olursa geçiş iki adımda gerçekleşir. Momentum Şekil 3.25. de gösterildiği gibi bir fonon etkileşmesi yoluyla korunur. Fonon, örgü titreşimlerinin bir kuantumudur. Fononların bir geniş spektrumu olmasına rağmen sadece gerekli momentum değişmesi kullanılabilir. Bunlar genellikle boyuna ve enine akustik fononlardır. Bu fononların her biri karakteristik bir  $E_p$  enerjisine sahiptir. Böylece  $E_i$  den  $E_p$  ye geçişleri tamamlamak için bir fonon ya yayınlanır ya da soğrulur. Bu iki süreç söylenen sıraya göre aşağıdaki gibi verilir;

$$\begin{aligned} hu_e &= E_f - E_i + E_p \\ hu_p &= E_f - E_i - E_p \end{aligned} \quad (3.62)$$



Şekil 3.25. Dolaylı geçişler (Pankove, 1971).

Dolaylı geçişlerde valans bandının tüm doldurulmuş durumları iletkenlik bandının tüm boş durumlarıyla bağlantılı olabilir.  $E_i$  enerjisindeki ilk durumların yoğunluğu aşağıdaki şekilde ifade edilir,

$$N(E_i) = \frac{1}{2p^2 \hbar^3} (2m_h^*)^{3/2} |E_i|^{1/2} \quad (3.63)$$

$E_f$  deki durumların yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde ifade edilir,

$$N(E_f) = \frac{1}{2p^2 \hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} (hu - E_g - E_p + E_i)^{1/2} \quad (3.64)$$

Soğurma sabiti (3.63) eşitliği ile verilen ilk durumların yoğunluğunun çarpımıyla orantılıdır ve (3.64) eşitliği ile verilen son durum  $hn \pm E_g$  tarafından ayrılan durumların tüm mümkün kombinasyonlarıyla birleşmiştir;  $\alpha$  fononlarla etkileşme olasılığıyla dahi orantılıdır. Fononların sayısı Bose-Einstein istatistiği tarafından verilir,

$$N_p = \frac{1}{\exp \frac{E_p}{kT} - 1} \quad (3.65)$$

Soğurma katsayısı bu durumda aşağıdaki gibi ifade edilir,

$$a(hu) = Af(N_p) \int |E_i|^{1/2} (hu - E_g - E_p + E_i)^{1/2} dE_i \quad (3.66)$$

(3.65) eşitliğine (3.66) eşitliğindeki ifade yerleştirildikten ve integre edildikten sonra fonon soğurmasıyla birlikte bir geçiş için soğurma sabiti,

$$a_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp \frac{E_p}{kT} - 1} \quad (3.67)$$

yukarıdaki ifade  $h\nu > E_g - E_p$  için yazıldı. Fonon yayılma olasılığı  $N_p + 1$  ile orantılıdır; böylece fonon yayılımıyla bir geçiş için soğurma sabiti,

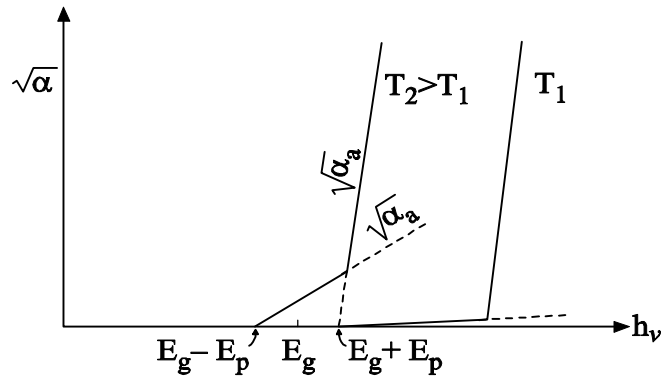
$$a_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp(-\frac{E_p}{kT})} \quad (3.68)$$

(3.68) eşitliği  $h\nu > E_g - E_p$  için geçerlidir.

Hem fonon yayılımı hem de fonon soğurması,  $h\nu > E_g + E_p$  olduğu zaman mümkündür soğurma sabiti bu durumda,

$$a(h\nu) = a_a(h\nu) + a_e(h\nu) \quad (3.69)$$

yukarıdaki ifadeye eşittir. Düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu çok küçüktür, bu yüzden  $\alpha_a$  küçüktür.  $\alpha_a$  ve  $\alpha_e$  nın sıcaklığa bağlılığı Şekil 3.26. da gösterildi. Bu grafikten yararlanarak  $E_g - E_p$  ve  $E_g + E_p$  değerleri bulunabilir.



Şekil 3.26. Soğurmanın sıcaklığa bağlılığı (Pankove, 1971).

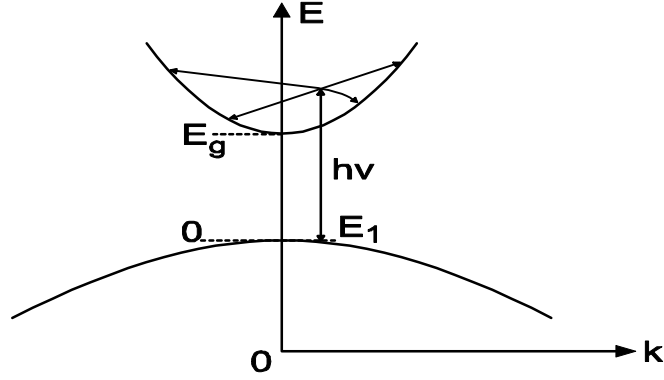
Ağır olarak doplu dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde elektron-elektron saçılması gibi saçılma işlemleriyle momentumu korumak mümkündür. Bu durumlarda saçılma olasılığı saçıcıların sayısı  $N$  ile orantılıdır ve fonon yardımına ihtiyaç duyulmaz. Böylece soğurma katsayısı;

$$a(h\nu) = AN(h\nu - E_g - \epsilon_n)^2 \quad (3.70)$$

burada  $A$  bir sabittir.

#### **3.10.1.5. Direk Bantlar Arasındaki Dolaylı Geçişler**

Direk bantlar arasındaki geçişler, dolaylı bantlar arasındaki geçişlerin durumuna çok benzerdir. Momentum, fononun soğrulması veya yayılması ya da safsızlıklar veya taşıyıcılar tarafından saçılması gibi ikinci mertebeden bir süreç tarafından korunur. Burada valans bandındaki doldurulmuş her hangi ilk durum iletkenlik bandının tüm boş durumlarıyla bağlantılıdır. Eğer fononlarla ilgileniliyorsa bu durum için soğurma sabiti, (3.70) eşitliğindeki formül tarafından belirlenir. Her iki durumda soğurma kenarındaki soğurma sabiti foton enerji değerinin karesi olarak artar. İki basamakta gerçekleşen böyle dolaylı geçişler direk geçişlere göre daha az olasılığa sahiptir. Gerçek soğurma sabiti katkının toplamı olmalıdır (Pankove, 1971).



**Şekil 3.27.** Bir  $E_i$  ilk durumdan iletkenlik bandına mümkün dolaylı geçişlerden dördü (Pankove, 1971).

### 3.11. İnce Film Optiği

Optik soğurma için Beer-Lambert yasası,

$$a = \frac{1}{I(l)} \frac{dI(l)}{dx} \quad (3.71)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $I(\lambda)$  ışık şiddetini,  $x$  ortam içinde alınan yolu,  $a$  ise soğurma katsayısını göstermektedir. Dik açı ile gelme halinde yansıma katsayısı,

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (3.72)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $n_2$  ve  $n_1$  ikinci ve birinci ortamların kırılma indislerinin gerçel kısmı,  $k$  ise sanal kısmı,  $R$  yansıma katsayısıdır. Görünür bölgede  $n$ ,  $k$  dan çok büyük olduğu için  $k^2$  terimi ihmal edilebilir. Böylece (3.72) eşitliği,

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (3.73)$$

halinde basitleşmiş olur. Malzemenin etkilendiği camdan gelen soğurma teriminin etkisi, ölçüm sırasında fark ölçüm tekniği ile kaldırıldığından tabanın soğrulması için düzeltme yapmaya gerek yoktur.

Girişim ihmal edildiği zaman  $d$  kalınlığındaki bir ince filme  $I_0$  şiddetindeki tek renkli ışık düşürülürse film içerisine giren ışık miktarı  $I$ ,

$$I = (1 - R)I_0 \quad (3.74)$$

şeklinde yazılabilir. Film sonuna ulaşan ışık şiddeti ise,

$$I = I_0(1 - R)e^{-ad} \quad (3.75)$$

dir. Filmden geçen ışık miktarı ise

$$I = I_0(1 - R)^2 e^{-ad} \quad (3.76)$$

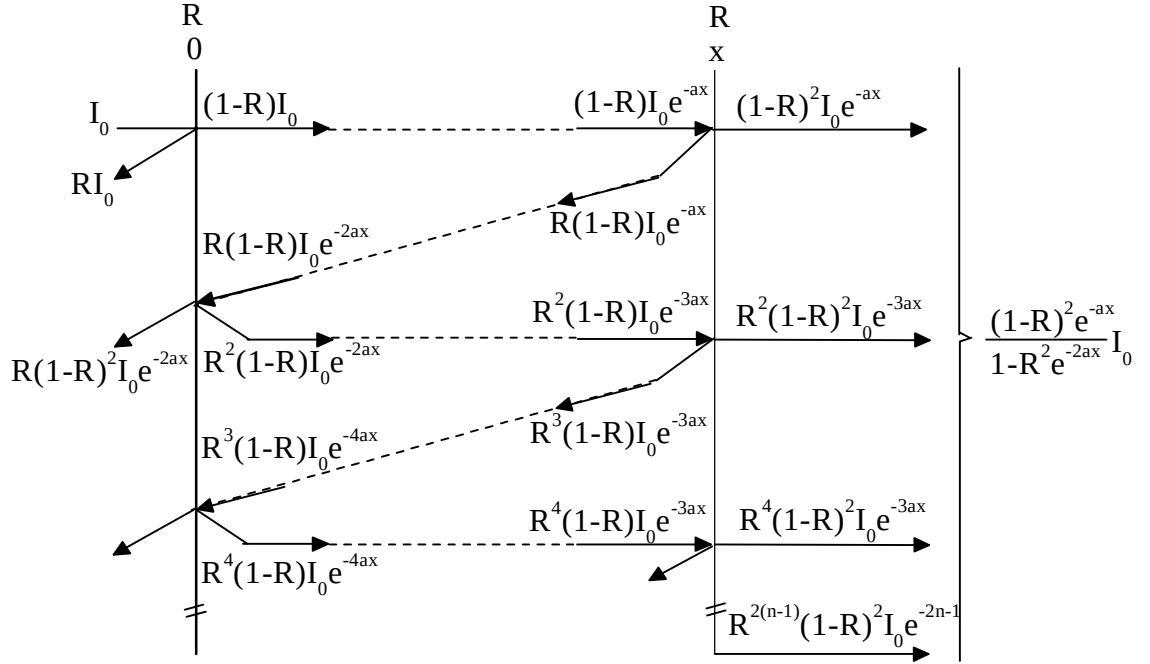
ve geriye yansıyan ışık miktarı ise,

$$I = R(1 - R)I_0 e^{-ad} \quad (3.77)$$

dir. Bu şekilde iç yansımalar Şekil 3.28. de görüldüğü gibi devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir

$$I = R^{2n}(1 - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)ax} \quad (3.78)$$

terimi kadar arttığı görülür.



**Şekil 3.28.** İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi (Gümüş, 1998).

Bu katkılar göz önüne alınarak filmin toplam ışık geçirgenliğinin (3.78) eşitliği kadar arttığı görülmektedir ve filmin toplam ışık geçirgenliği

$$I = (1-R)^2 I_0 e^{-ad} \left( \sum_n R^{2n} e^{-2nax} \right) \quad (3.79)$$

şeklinde ifade edilir bu ifade ise geometrik bir seridir. Böylece

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-ad}}{1-R^2 e^{-2ad}} \quad (3.80)$$

şekline indirgenir. Optik yoğunluk aşağıdaki formülle tanımlanır.

$$\text{Optik yoğunluk} = O.D. = \log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (3.81)$$

Aynı eşitlik geçirgenlik T cinsinden

$$T = 10^{-O.D.} \quad (3.82)$$

şeklinde yazılabilir. (3.80) eşitliği içler dışlar çarpımı ile

$$TR^2 e^{-2ax} + (1-R)^2 e^{-ax} - T = 0 \quad (3.83)$$

haline gelir. Burada  $e^{-ad} = y$  tanımı yaparsak  $e^{-2ad} = y^2$  olur ve (3.83) eşitliği

$$TR^2 y^2 + (1-R)^2 y - T = 0 \quad (3.84)$$

halinde bilinen ikinci dereceden denklem şekline girer. Bu denklem kökü ( $e^{-ad}$  en küçük sıfır olabileceğinden eksi kök atılırsa)

$$y = \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2TR^2} \quad (3.85)$$

ve son olarak  $a$  ise

$$a = -\frac{1}{x} \ln \left[ -\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2TR^2} \right] \quad (3.86)$$

elde edilir. Böylece optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir. (3.86) eşitliği kullanılarak soğurma katsayısı hesaplanıp optik karakterizasyonda kullanılabilir (Gümüş, 1998).



**3.12. Kimyasal Depolamaya Teknik Bakış**

Kimyasal depolama; bir çözeltide gerçekleşen reaksiyon yardımıyla katı bir alttaban üzerinde ince film oluşturma tekniğidir. Bu teknik yarıiletken ince filmleri oluşturmak için kullanılan yaygın birçok teknikten daha fazla avantaja sahiptir. Kimyasal depolama yöntemi; ucuz, hazırlaması kolay ve gerekli aletleri herhangi bir kimya laboratuvarında bulunabilecek bir yöntemdir. Kimyasal depolama yönteminde dört temel prensibi sağlayan herhangi bir bileşik kullanılabilir;

1. Bileşik basit çökelmeyle yapılabilir. Bu genel olarak iyonik reaksiyonla oluşturulan bir stoikometrik bileşiğin oluşumunu temsil eder,
2. Bileşik kullanılan çözeltide nispeten kararlı olmalıdır,
3. Bileşik çözeltide kimyasal olarak kararlı olmalıdır,
4. Eğer reaksiyon serbest anyonlar yoluyla sağlanıyorsa, o zaman bu anyonu ani çökelmeden korumak için yavaş olarak üretilmesi sağlanmalıdır. Eğer reaksiyon kompleks-bozulma tipine sahipse, o zaman metal kompleksinin çözülmesi benzer olarak yavaş gerçekleştirilmelidir.

Bunların dışında bileşiğin alttaban üzerine yapışan bir filmi oluşturup oluşturmayacağı konusunda göz önünde bulundurulması gereken birçok faktör vardır.

Sülfidler için tipik bir kimyasal depolama süreci; bir sülfür anyon kaynağı, metal iyonu ve bir baz içeren alkali çözelti gerektirir. Kimyasal depolamada amaç çözeltideki reaksiyon hızını kontrol etmektir. Örneğin alttaban üzerinde aşamalı olarak CdS ince filmin oluşmasını sağlamak için reaksiyon yeterince yavaş olmalıdır. Reaksiyonun yavaşlatılmasıyla çözelti içinde büyük parçacıkların çökmesi engellenmiş olur. Sülfür iyonlarının oluşum hızı dolayısıyla reaksiyon hızı; sülfür iyon öncüllerinin yoğunluğu, çözelti sıcaklığı ve pH içeren birden fazla parametre tarafından kontrol edilir. Sülfür öncüllerinin yoğunluğu, çözelti içinde ayarlanabilir ve  $S^{2-}$  iyonlarının yoğunluğu sıcaklık ve pH tarafından kontrol edilebilir. Bu alttaban üzerinde CdS ince filmini oluşturmak için  $Cd^{+2}$  iyonu ile birleşecek olan  $S^{2-}$  iyonlarının yavaş oluşmasını sağlarken, çözelti içindeki çökelmeyi de azaltacaktır.

Bu tekniğin ilginç bir yanı da depo edilen filmlerin kristallerinin çok küçük olmasıdır. Nanoparçacıkları düşündüğümüzde kimyasal depolama, nanokristal filmleri depolamak için mükemmel bir tekniktir. Daha özel olarak eğer nanokristaller yeterince küçükse, onlar kuantizasyon boyut sergilerler ki bunun en açık göstergesi de kristal boyutundaki azalmayla birlikte optik bant aralığındaki artıştır. Doğrusu, nanokristal boyutun bir fonksiyonu olarak bu filmler de olan optik spektrumdaki değişimler, depolama sürecinin farklı mekanizmaları üzerinde bilgiyi sağlamak için kullanılmaktadır.

Referans olarak kullandığımız CdS bileşiğinde, çözeltide bir Cd tuzuna sülfid iyonları yani  $H_2S$  ve  $Na_2S$  eklenerek CdS'e dönüştürülebilir. Solüsyon çok seyreltilmezse CdS hemen çöker. Serbest sülfid iyonlarına gerek olmayan ve CdS'ün oluşturulduğu diğer bir yol Cd-thiocomplexin çözünmesidir. Cd-thiocomplex bir sülfür atom aracılığıyla Cd'a bağlanan bir bileşiktir. Kimyasal depolamada trick veya onlardan en az biri reaksiyonun hızını kontrol etmek içindir. Böylece onlar CdS'ün ya aşamalı olarak alttaban üzerinde oluşmasına ya da alttaban filmin büyümesi için yapışmalara izin verecek kadar yavaş olmasını sağlar böylece çözeltide büyük parçacıklar kümeleşmez.

Depolama hızı, depolama çözeltisinde sülfidleri yavaşça üreterek kontrol edilebilir. Sülfidlerin üretim hızı dolayısıyla reaksiyon hızı sülfidi oluşturan öncüllerin yoğunluğu, çözelti sıcaklığı ve pH gibi birçok parametre aracılığıyla kontrol edilebilir.

Kimyasal depolama hem asidik hem de alkali çözeltide gerçekleşmesine rağmen çoğu reaksiyon alkali çözeltide gerçekleşir. Depolama çözeltisinde metal hidroksitin çökmesini önlemek için metal iyonları kompleks olmalıdır.

### **3.12.1. Kimyasal Depolama Mekanizmaları**

Kimyasal depolama mekanizması iki farklı sürece bölünebilir; serbest anyonları içeren iyonik reaksiyonlarla gerekli bileşiklerin oluşumu ve metal kompleksin çözünmesi. Bunlarda kendi içlerinde iki ayrı sürece bölünebilir; izole

edilmiş tek molekülün oluşumu ki onlar kümeleşir ve nihayet bir kristal veya parçacık oluşur ve bir katı fazın arabuluculuğu, genellikle de metal hidroksittir.

Kimyasal depolama mekanizmasının başlangıç noktası, basit bir çökeltme reaksiyonunu düşünmek olmalıdır. Birçok katyon sülfidinde çökelebilen  $H_2S$ , Cd tuzunun sulu bir çözeltisine eklenirse, sarı CdS aniden çökeltir. Alkali ve alkali dünyası sülfidleri suda çözünür. Böyle bir çökeltme alttaban veya reaksiyon kabı duvarı üzerinde film oluşturmaz. Bazı durumlarda bir film oluşabilir fakat bu film son derece incedir. CdS'ün görünen bir filmini elde etmek için, uygun şartlar oluşturulmalı böylece bulk çözülmesi azaltılmalı veya en azından yavaşlatılmalıdır. Bu chalcogenide öncülerinin amacıdır. Onlar metal chalcogenidenin yavaş oluşumunu sağlayan chalcogenideyi üretir.

Chalcogenide iyonların oluşumuyla elde edilen filmler, genel olarak farklı süreçler aracılığıyla meydana gelir.

### **3.12.2. İyon-İyon Mekanizması**

En basit mekanizma olup sıralı iyonik reaksiyonlarla gerçekleşen iyon-iyon mekanizmasıdır. Bu mekanizmanın temeli, CdS için gösterildi. Eğer iyon ürünü  $[Cd^{+2}][S^{-2}]$  CdS çözelti ürünü  $K_{sp}$  yi aşarsa ( $10^{-28}$ ) o zaman çekirdekleşmenin kinetik problemleri ihmal edilir ve CdS katı faz olarak oluşur. Eğer reaksiyon alkali çözeltide gerçekleşirse o zaman çözeltide metal iyonlarını tutmak ve çökeltmeden hidroksiti korumak için bir kompleks gereklidir. Chalcogenide öncülün çözülmesi; sıcaklık, pH, konsantrasyon gibi çok geniş bir alandan etkilendiği için, CdS'ün oluşum hızı daha iyi kontrol edilebilir.

### **3.12.3. Hidroksit Küme Mekanizması**

Cd kompleksinin,  $Cd(OH)_2$ 'in çökeltmesini önlemesi gerektiği başlangıçta belirtildi. Eğer kompleks yoğunluğu,  $Cd(OH)_2$ 'nin oluşumunu önlemek için yeteri kadar yüksek değilse, o zaman  $Cd(OH)_2$ 'nin nispeten küçük miktarı oluşabilir. CdS,  $S^{-2}$  iyonu ile  $Cd(OH)_2$ 'nin reaksiyona girmesiyle oluşur.



ardından



Reaksiyon (3.87), CdS ( $10^{-28}$ )  $K_{sp}$  Cd(OH)<sub>2</sub> ( $2 \times 10^{-14}$ ) kinden daha küçük olduğundan dolayı gerçekleşir. Farklı bir bakışla tepkimeyi değerlendirdiğimizde; CdS'ün oluşum enerjisinin, Cd(OH)<sub>2</sub> den daha negatif olmasıdır. Hatta thiourea çözünmesi için hidroksit kümesinin bir kataliz olarak davrandığı önerilebilir. Bu durumda, sülfid oluşumu çözeltide ayrı olarak çekirdekleşmeden hidroksitin yüzeyinde tercihli olarak gerçekleşecektir.

Mekanizmanın depolama sırasında değişebileceği akılda tutulmalıdır. Metal, çözeltide azaldığı zaman kompleks/metal oranı artar ve katı hidroksit fazın çözeltide olmadığı bir noktaya geçebilir. Bu durumda, eğer şartlar uygunsa iyon–iyon süreci gerçekleşecektir.

#### **3.12.4. Kompleks - Çözünme Mekanizması**

Chalcogenide öncüller iyonlar oluşturmaktan başka birçok yeteneğe sahiptirler hatta metal iyonlarıyla kompleks dahi oluşturabilirler. Bu bölümün başlangıcında not edildiği gibi, iyon–iyon ve hidroksit küme mekanizmasındaki fark göz ardı edildi. Kimyasal depolama süreci iki temel mekanizmaya ayrılabilir; serbest sülfür iyonlarının katılımı ve serbest sülfidleri oluşturmaksızın bir metal/chalcogeni içeren kompleksin çözünmesi. Ne yazık ki, bu iki sürecin arasındaki farkı tartışmak genel olarak zordur.

Serbest chalcogenide sürecine gelince kompleks-çözünme mekanizması ya iyon–iyon (veya molekül–molekül çünkü serbest iyonlara ihtiyaç duyulmayabilir) ya da katı–faz aralığı.

**3.12.5. Çekirdekleşme, Yapışma ve Film Büyütme**

Belki de kimyasal depolama sürecinin en az bilinen yönü alttaban üzerinde çekirdekleşme ve film büyütme parametreleridir. Kimyasal depolamaya bu açıdan bakıldığında, iyon–iyon ve hidroksit küme mekanizmaları ayrı ayrı incelenmelidir, onların ortak bir çok özelliği olmasına rağmen tartışılan prensipler hem serbest chalcogenide hem de kompleks–çözünme mekanizmaları için farklı olmalıdır.

**3.12.6. İyon – İyon Büyütme**

İyon-iyon sürecinde; parçacığın serbest olduğu çözeltide homojen olarak çekirdekleşme için süper doyum genelde gereklidir. Bir yüzeyin varlığı (alttaban veya reaksiyon kabının duvarı) çekirdekleşmeyi kolaylaştıran heterojenliğin derecesini belirtir. Bundan dolayı, iyon–iyon süreciyle sağlanan depolamalar, alttaban veya diğer yüzeyler üzerinde tutunma eğilimindedir. Yüzey, çekirdekleşme için bir katalizer olarak düşünülebilir.

Genelde bir alttaban üzerine depozitin yapışmasıyla ilgili en önemli kuvvet van der Waals çekici kuvvetidir. Büyütmenin ilk aşamasında depozit ve alttaban arasında özel kimyasal etkileşimler olabilir. Örneğin altın, bir alttaban olarak kullanıldığında S, Cd ve onların bileşikler S(Cd)–Au bağlarını oluşturmak için altınla kimyasal olarak etkileşirler. Bu etkileşme altına depozitin iyi yapışmasına yardımcı olur. Tek tek kristalin yüzeyleri arasında elektrostatik ve kimyasal etkileşimler dahi gerçekleşebilir. Örneğin polar kristallerin pozitif S(Cd) yüzeyinin ilgili yönelimleri uygunsa bitişik kristalin negatif metal yüzeyiyle bağ yapabilir. Yine de güçlü iyonik çözeltilerde kristaller arasında van der Waals etkileşmesi kristallerin birbirlerine yapışmasını desteklemek için pek çok durumda yeterlidir.

Çekirdekleşme alttaban üzerinde başlar başlamaz (bu genellikle reaksiyon kabının iç duvarında gözlemlenir) filmin büyümesi kolaylaşır. Çünkü genel olarak depolama temiz bir yüzeyden ziyade çekirdekleşmiş yüzey üzerinde daha hızlı gerçekleşir. Birbirlerine yakın kristallerin etkileşmesi sonucu oluşan engeller veya çözeltiden yüzey aktif maddesinin soğurulması gibi bazı süreçler tarafından bloke

edilene kadar kristaller büyümeye devam edecektir. İlki belki de çoğu durumda büyümenin bitmesi için en baskın sebeptir.

### **3.12.7. Hidroksit Mekanizması**

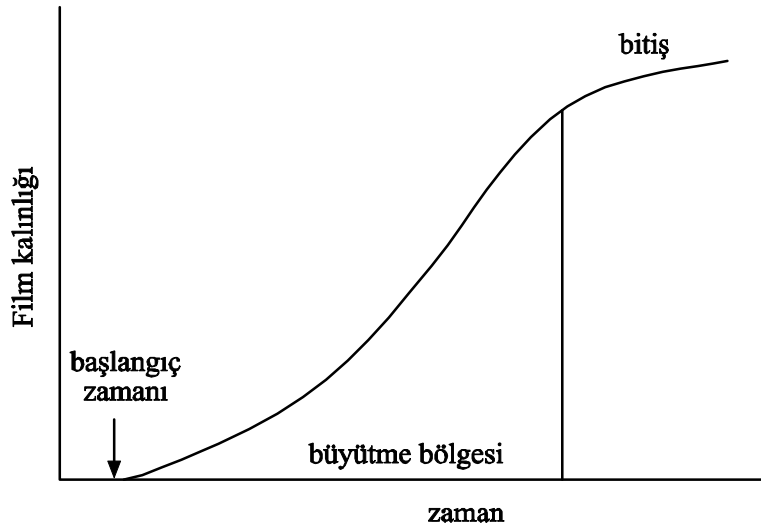
Chalcogenidenin çekirdeklenmesi, bu süreçte daha basittir çünkü katı bir faz, -metal hidroksit katı fazı (veya diğer katı faz)- zaten vardır ve süreç katı faz üzerinde bir yer değiştirme reaksiyonu ile gerçekleşir. Bu hidroksit daha sonra CdS kümelerinin bir başlangıç noktası olabilir. Reaksiyon ilerledikçe daha çok Cd(OH)<sub>2</sub>, CdS ve özellikle dönüştürülen hidroksit alttabana diffuse olur ve bağlanır. Burada alttaban, ya depolamanın ilk aşamasında kaplanmamış ya da zaten kaplı materyal olup yapışkan olabilir. Bu temel olarak kümeleşmeyle aynı süreçtir. Hidroksitin başlangıç çekirdeklenmesi çözeltide homojen olarak gerçekleştiği için, CdS dahi homojen olarak depolanır. Çökeltme izole edilmiş kristallerin büyük yumaklarını oluşturmak için yeterli bir genişlemeyle kümeleşirse gerçekleşir. Film oluşumu, büyük kümeler çökeltmeden önce tek nanokristaller veya küçük kümeleşmeler gibi yüzey enerjileri yüksek olan parçacıklar alttabana ulaştıkları zaman gerçekleşir. Bu kümeleşme ve homojen çökeltme, depolama parametrelerinin optimize edilmesiyle en aza indirgenebilir hatta bazı durumlarda tamamen önlenir. Böylece büyük çökeltme bir hidroksit mekanizmasıyla önlenirken bazı çökelmeler iyon-iyon sürecinde olabilir.

### **3.12.8. Depolama Kinetikleri**

Kimyasal depolama farklı yollardan gerçekleştiği için, kinetikler depolamadan depolamaya değişir. Depolama için geçen zaman söz edildiğinde bazı depolamalar birkaç dakika veya daha kısa sürede tamamlanırken tam aksine bazılarının bitmesi günlerce sürebilir.

Kimyasal depolama metoduyla depolanan filmlerin büyütülmesi üzerine yapılan kinetik çalışmalar depolama sürecini üç ayrı periyoda ayırmıştır. Bunlar sırasıyla; açık olarak büyümenin gözlenmediği sürecin başlangıcındaki giriş

periyodu, çekirdekleşmenin başlamasıyla gerçekleşen yaklaşık olarak bir lineer büyüme ve öncüllerin bitmesinden kaynaklanan büyümenin olmadığı son basamak şeklindedir.



**Şekil 3.29.** Depolama zamanıyla film kalınlığının değişimi (Hodes, 2003).

Bu tip bir büyüme, depolama mekanizmasında gayri ihtiyari gerçekleşir. İyon–iyon büyümesi için, bu süreci açıklamak çok basittir. Depolama, chalcogenide yoğunluğunun çekirdekleşmesine izin verecek kadar yüksek olduğu zaman başlar. Bundan sonra büyüme bu ilk çekirdekleşme üzerinde olur. Yeni çekirdekleşme boyunca büyüme yaklaşık olarak lineer bölgededir. Sınırlı öncüller tükendiği zaman, büyüme yavaşlamaya başlayacak ve nihayet öncüllerin tükenmesinden dolayı duracaktır.

Yığılma mekanizması için, büyüme ve sonlanma benzer olarak açıklanabilirken, başlangıç periyodu daha az açıktır. Hidroksit oluşması, depolama çözeltisinde alttabanın daldırılmasından hemen sonra alttaban üzerinde soğrulmak için başlayabilir, fakat deneyler bir süre film büyümesinin bazen olmadığını göstermiştir. Bunun belirli bir nedeni yokken, hidroksit parçacıklarının kendi aralarında bir film oluşturamadığı gerçeğiyle bağlantılı olabilir. Metal chalcogenideyi oluşturan reaksiyon gerçekleştiği zaman film oluşumu başlar. Bu

durumda, chalcogenide iyonunun minimum bir yoğunluğuna tekrar ihtiyaç duyulabilir. Depolama hızıyla ilgili bazı çalışmalarda, hız sınır basamağının difüzyon değil de kimyasal bir süreç olduğunu önerdiler, bu da alttaban yığılma türlerinin difüzyonundan ziyade sınırlanan basamak olarak chalcogenidenin oluşumunu destekler. Önceki bölümlerde tanımlandığı gibi metal hidroksitin çözeltiden elde edilemeyeceği bir durumda, alttaban üzerine metal hidroksit depo edilebilir fakat böyle bir depolanma için yüzey tabakasına, metal hidroksitin tutunabilmesi gerekir.

Eğer reaksiyonun son aşamaya ulaşana kadar sürmesine izin verilirse, filmlerin son kalınlıkları birkaç 100 nm olur. Bu son kalınlık depolama parametrelerine bağlıdır. Bir uç durum düşünelim, Cd iyonlarının çözeltisine sülfite eklenmesi CdS'ün ani çökmesine neden olur. Fakat depolama kabının duvarında depolanmaz veya son derece ince bir tabaka oluşur. Bu tabaka zamanla biraz kalınlaşabilir fakat görünmez, normal bir kimyasal depolama reaksiyonu için eğer çökme çözeltide homojen olacak olursa, o zaman çökme son kalınlıktaki azalmayla birlikte filmi depolamak için tükenir. Böylece iyon-iyon süreci genel olarak yığılma süresinden daha kalın bir son kalınlığa sebep olur. Alternatif olarak, son kalınlıktan daha kalın filmler depolama tekrar edilerek elde edilebilir. Burada kalınlık sınırlı olacaktır, çünkü kalın filmler alttaban tarafından soğrulma eğilimindedirler.

### **3.12.9. Alttabanlar**

Filmler herhangi bir yüzey üzerine kimyasal depolamayla depo edilebilir. Bu da kimyasal depolamanın avantajlarından biridir. Yinede bazı sınırlamalar söz konusudur örneğin, depolama çözeltisinde alttabanın kararsız veya kirli olması. Kimyasal depolamanın önemli bir avantajı da alttabanın şeklinin genel olarak önemli olmaması ve çok düzensiz şekilli alttabanların dahi bu yöntemde kullanılabilmesidir.

İkinci bir yaklaşıma göre alttabanın doğası bir yapışkan filmi elde etmek için genel olarak önemlidir. Bazı alttabanlar üzerinde diğerlerinden daha yapışkan filmler elde edilebilir. Pürüzlü yüzeyler çoğu depolama sürecinde, geometrik yüzey alan başına kontak en büyük yüzey alanı ve alttaban deliklerindeki ilk depolamanın



başlama olasılığı yüksek olduğu için tercih edilir. Oksitler (kolayoksit ve ITO, kuarz) soğurma özelliklerinden dolayı oldukça reaktiftir. Bu, güçlü hidrojen bağlarından kaynaklanan hidroksil yüzey gruplarının varlığından dolayıdır. Farklı camlara yapışma farklı olabilir. Depozitlerin cama göre kuarza yapışma eğilimleri daha fazladır.

Camdaki metal iyonlarıyla çözeltidekiler arasında iyon değişim olasılığı ilk kimyasal depolama sürecinde, filmin alttaban üzerinde oluşmasında önemli bir rol oynar. Metaller genelde iyi alttabanlardır, çünkü asil metaller özellikle de altın chalcogenideleri güçlü olarak soğurma eğilimindedir asil olmayan metaller ise oksit tabakayla kolaylıkla kaplanabilir.

Kimyasal depolamayla elde edilen filmlerin büyük bir çoğunluğu, değişik aktivasyon incelemelere maruz kalan farklı polimer yüzeyler üzerine depo edildi.

Filmin kristografik özellikleri çok sıklıkla görülmemiş olmasına rağmen bazı zamanlarda alttabanın doğasına bağlıdır. Buna örnek olarak kristografik düzenli alttaban üzerinde epitaksiyel depolama verilebilir. Depolama epitaksiyel olmasa bile filmlerin farklı yapılanması gerçekleşebilir.

Depolamanın yığılma mekanizmasının gözenekli bir filme neden olduğu düşünülmektedir. Çünkü yığılmalar alttaban örgüsüyle birlikte birbirleriyle de birleşmelidir Bu yüzden bir epitaksiyel film iyon–iyon büyümesiyle büyüdüğü kabul edilir, iyon-iyon büyümesi alttabanla direk olarak daha uyumludur (Hodes, 2003).

### **3.13. Kimyasal Depolama Yöntemi Kullanılarak SnS İnce Filmlerinin Elde Edilmesi**

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , tampon ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ), trietholamine (TEA), thioacetamide (TA), trisodyum sitrat tuzu ve saf suyun devamlı karıştırılmasıyla elde edilen çözelti, SnS ince filmi oluşturmak için kullanıldı. SnS ince filmi oluşturacak olan bu çözelti 10 ml'lik nitrik asit çözeltisinde bir müddet tutulduktan sonra çeşme suyunda durulanıp deiyonize sudan geçirilen cam kapların içine döküldü. Kapların içine 76×26 mm boyutlu aşağıdaki temizlik aşamalarından geçirilen cam alttabanlar yerleştirildi. Yerleştirme işlemi yapılırken alttabanın her iki yüzeyinde homojen

filmler oluşturabilmek için dik yerleştirilip yerleştirilmediğine dikkat edildi. Cam alttabanlar temizlenirken aşağıdaki işlem basamakları takip edildi;

1. Deterjanlı suda temizlenip çeşme suyunda durulandı,
2. Seyreltilmiş cam yıkama asidinde kısa bir müddet bekletildi ve durulandı,
3. İzopropil alkolde 3 dk bekletildikten sonra saf suyla tekrar durulandı,
4. Kurutuldu.

Filmler; depolama süresi, sıcaklık, çözelti karıştırma süresi ve öncül madde oranları değiştirilerek elde edildi ve film kalitesini neyin belirlediği tespit edilmeye çalışıldı. Elde edilen filmlerin koyu kahverenginde olduğu görüldü. Yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini incelemek için cam alttabanların bir yüzeyi HCl ile temizlendikten sonra saf sudan geçirildi ve kurumaya bırakıldı.

### **3.14. Kimyasal Reaksiyon**

SnS ince filmi oluşturmak için kullanılan her bir kimyasal malzeme özenle seçildi. Seçilen bu kimyasal malzemelerin hepsinin çözelti içinde önemli görevleri olduğu kesindir. Örneğin  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiği Sn kaynağı olarak seçilmiştir. Bu bileşik  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ya göre daha ucuz ve  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  %33.9 Sn içerirken  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  % 52.9 Sn içermesidir. Aynı zamanda  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  genelde iyonikken  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kovalent olup tuz değildir. TEA, Sn'nin çözeltide yavaş oluşmasını sağlayarak tepkimeyi yavaşlatıyor ve çökelpmenin hemen olmasını engelliyor. Kimyasal depolamanın temel prensibine göre eğer çökelpme çok hızlı olursa alttaban üzerinde film oluşmaz oluşsa bile oldukça ince olur. Deneysel çalışma sırasında da çözeltiye TEA konulmadığı zaman alttaban ve cam kabın üzerinde film oluşmadığı çökelpmenin de çok çabuk gerçekleştiği gözlenmiştir. TA, S kaynağı olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışma esnasında sülfür kaynağı olarak  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CSN}_2\text{H}_4$  bileşikleri de kullanıldı fakat çökelpmenin TA ile karşılaştırıldığında çok hızlı olduğu dolayısıyla da cam alttaban üzerinde film oluşmadığı gözlemlendi. Metal bağlarını düzenlemesi içinde trisodyumsitrat (TSS) bileşiği kullanıldı. Yine aynı görevi yapabilen EDTA tuzu kullanılarak da çözelti hazırlandı fakat EDTA tuzu kullanılarak yapılan denemelerde istenilen sonuçlar elde edilemediğinden

trisodyumsitrat bileşiği filmi oluşturan çözeltide kullanılmaya devam edildi. pH değerini sabitlemek içinde tampon kullanıldı ve tüm deneysel çalışma boyunca pH değeri 10.7 de tutuldu.

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , tampon ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ), trietholamine (TEA), thioacetamide (TA), trisodyum sitrat tuzu (TSS) ve saf su karışımı devamlı karıştırılarak oluşturuldu. 25 ml lik beherlere konulan bu çözeltinin renginin süt beyazından sarıya daha sonrada koyu kahverengiye doğru değiştiği tespit edildi. Alttaban ve beherin duvarları üzerinde oluşan filmin renginin de koyu kahverengi olduğu görüldü. SnS ince filmini üreten birçok araştırmacı koyu kahverengi rengini gözlemlemiştir (Reddy, 1998).

### **3.15. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıklarının Hesaplanması**

Elde edilen filmlerin kalınlıkları basit ağırlık metodu ve Filmetrics F30 thin-Film Measurement Systems filmetrik aleti kullanılarak bulunmuştur.

#### **3.15.1. Basit Ağırlık Metodu**

Bu metodun gerektirdiği gibi alttaban depolanmadan önce ve sonra Petit Balance MK-50C marka hassas terazisi kullanarak tartıldı. Hassas terazide ölçülen bu değerlerin farkı alınarak filmin yaklaşık kütle değeri tespit edildi. Filmin yüz ölçümü A belirlendikten sonra SnS'nin öz kütlesi  $5.019 \text{ gr/cm}^3$  kullanılarak  $h=m/A\rho$  eşitliği yardımıyla filmin kalınlığı belirlendi. Basit, hızlı ve yıkıcı olmayan metodu kullanırken alttabanların arka ve yan kenarlarında oluşan film tabakasının kütleye katkısı ihmal edildi.

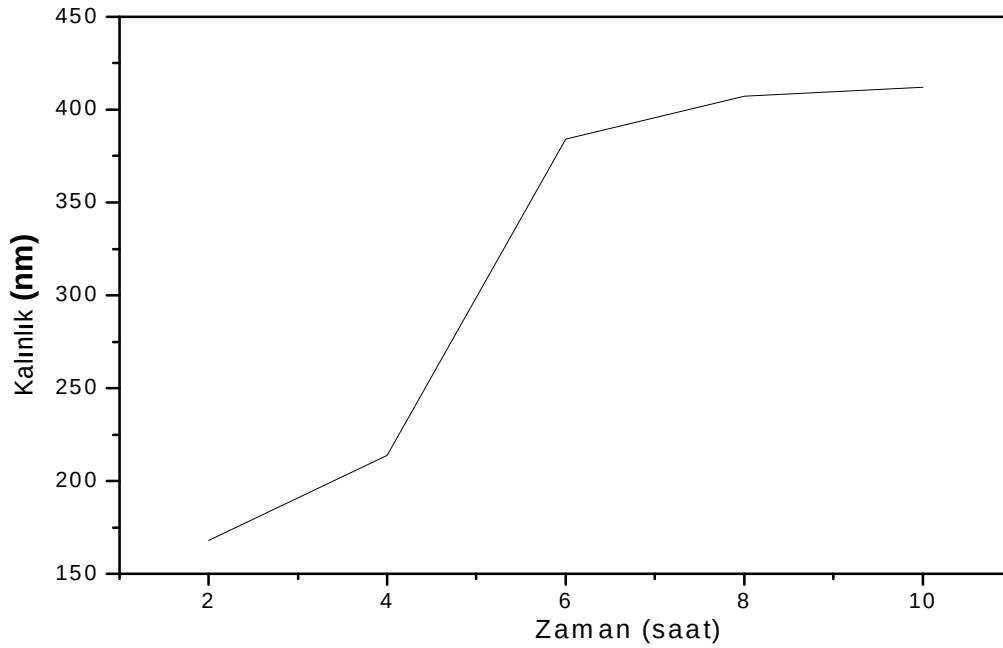
#### **3.15.2. Filmetrik Ölçümü**

Filmetrics F30 thin-Film Measurement System marka filmetrik aleti kullanılarak depolanan filmlerin kalınlık değerleri bulundu. Şekil 3.30. da filmetrik aleti kullanılarak belirlenen kalınlık değeri gösterilmiştir.



**Şekil 3.30.** SnS ince filmi Filmetrics F30 thin-Film Measurement Systems aletiyle ölçülen kalınlık değeri

Şekil 3.31. 60 °C de depolanan filmlerin depolama zamanıyla film kalınlığının değişimini gösterildi. Şekle göre 2-4 saat aralığı depolamanın tam olarak gözlenmediği giriş periyoduna, 4-8 saat aralığı büyümenin gerçekleştiği zaman aralığına ve 8-10 saat aralığı öncüllerin bitmesinden kaynaklanan depolamanın bittiği zaman aralığına karşılık gelir.



**Şekil 3.31.** 60 °C de depolanan filmlerin depolama zamanıyla film kalınlığının değişimi.

Kümelenme mekanizmasında başlangıç periyodu çok az açık olduğu hatta bazen alttaban üzerinde film oluşmadığı araştırmacılar tarafından gözlenmiştir. İyon-iyon sürecinde ise depolama, TA yoğunluğu çekirdekleşmenin olmasını sağlayacak kadar yüksek olduğu zaman başlar. Bundan sonra büyüme bu ilk çekirdekleşme üzerinde olur. Yeni çekirdekleşme boyunca büyüme yaklaşık olarak lineer bölgededir. Sınırlı öncüllerin tükendiği zaman, büyüme yavaşlamaya başlayacak ve nihayet öncüllerin tükenmesinden dolayı duracaktır (Hodes, 2003). Bu süreçte araştırmacılar tarafından kalınlık-zaman ilişkisi belirlenerek gözlemlenebilir. Bundan dolayı SnS ince filmlerin depolanmasında iyon-iyon sürecinin etkin olabileceği düşünüldü.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

##### 4.1. SnS İnce Filmlerin X-Işını Çalışmaları

XRD yöntemi kullanılarak kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen filmlerin X-ışını analizleri İnönü Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Rigaku RadB difraktometre sistemi ( $\text{CuK}\alpha_1$ , 1.5405 Å, 30 kV, 15 mA, tarama hızı 6 derece/dakika) kullanılarak  $20^\circ$ - $70^\circ$  difraksiyon açısı ( $2\theta$ ) aralığında yapıldı. Elde edilen analiz bilgileri kullanılarak SnS ince filmlerin kristal yapıları, fazları ve örgü parametre değerleri belirlendi.

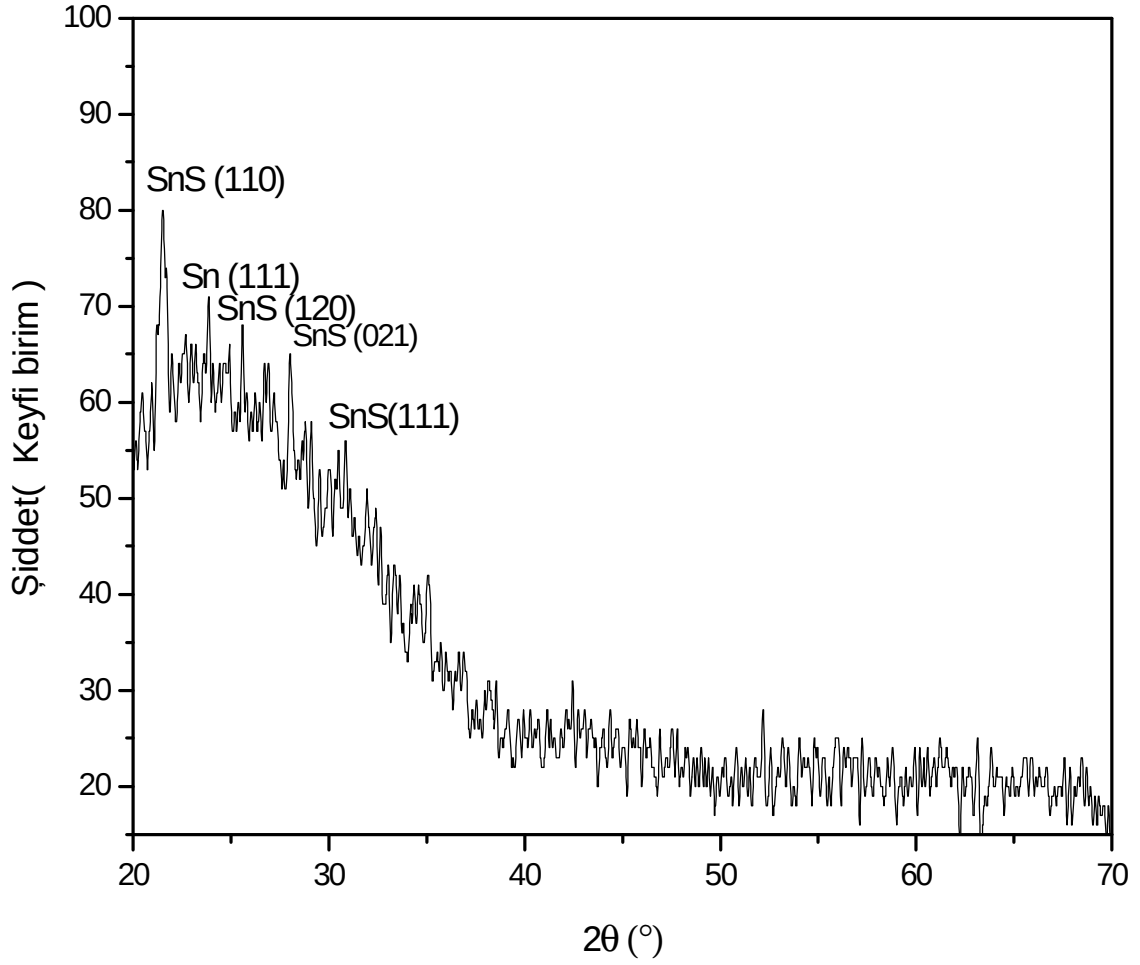
Filmlerin X-ışını analizi sonucu elde edilen pikleri ile bulkun pikleri karşılaştırıldığı zaman piklerin nispeten geniş olduğu tespit edildi. Bu tespite dayanarak depo edilen materyalin çok küçük kristal boyutuna sahip olduğu sonucuna varıldı.  $25^\circ\text{C}$  de amorf cam alttabanlar üzerine depo edilen SnS ince filmlerin XRD spektrumu Şekil 4.1. de gösterildi. XRD spektrumu incelendiğinde piklerin d ve  $2\theta$  değerleri Çizelge 4.1. de verilen SnS'nin standart kartındaki (PDF#39-0354) verilerle karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görüldü. XRD spektrumunda gözlemlenen  $2\theta=21.484^\circ$ ,  $25.580^\circ$  ve  $28.018^\circ$  üç pikin sırasıyla 4.133 Å, 3.479 Å, 3.182 Å d değerli (110), (120) ve (021) difraksiyon yüzeylerine karşılık geldiği ve ortorombik kristal yapılı SnS ince film oluştuğu tespit edildi.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

Ortorombik bir kristal yapının örgü parametrelerini bulmak için kullanılan (4.1) eşitliği ile  $25^\circ\text{C}$  de üretilen SnS ince filminin örgü parametreleri  $a=4.428$  Å,  $b=11.18$  Å ve  $c=3.869$  Å olarak hesaplandı.

Çizelge 4.1. SnS'nin PDF#39-0354 standart kartı

| Örgü=Ortorombik<br>Kalite=Yüksek |      |              |        | Radyasyon=1.540598 Å |      |       |        |
|----------------------------------|------|--------------|--------|----------------------|------|-------|--------|
| a=4.32910 Å                      |      | b=11.19230 Å |        | c=3.98380 Å          |      |       |        |
| d (Å)                            | I(f) | (hkl)        | 2θ (°) | d (Å)                | I(f) | (hkl) | 2θ(°)  |
| 4.03500                          | 40   | (110)        | 22.011 | 1.40370              | 12   | (171) | 66.564 |
| 3.42300                          | 50   | (120)        | 26.010 | 1.39910              | 11   | (080) | 66.812 |
| 3.24400                          | 65   | (021)        | 27.473 | 1.36440              | 20   | (232) | 68.745 |
| 2.93100                          | 70   | (101)        | 30.474 | 1.34700              | 2    | (311) | 69.760 |
| 2.83500                          | 100  | (111)        | 31.532 | 1.32010              | 6    | (081) | 71.396 |
| 2.79700                          | 50   | (040)        | 31.972 | 1.29890              | 11   | (162) | 72.746 |
| 2.30500                          | 50   | (131)        | 39.046 | 1.29200              | 8    | (023) | 73.197 |
| 2.28900                          | 6    | (041)        | 39.330 | 1.28610              | 7    | (270) | 75.588 |
| 2.16500                          | 3    | (200)        | 41.685 | 1.22610              | 8    | (252) | 77.842 |
| 2.12500                          | 25   | (210)        | 42.507 | 1.22080              | 9    | (341) | 78.245 |
| 2.02400                          | 35   | (114)        | 44.570 | 1.20200              | 8    | (133) | 79.710 |
| 1.99210                          | 50   | (002)        | 45.496 | 1.19520              | 6    | (190) | 80.255 |
| 1.87510                          | 45   | (211)        | 48.511 | 1.16210              | 5    | (312) | 83.035 |
| 1.78640                          | 25   | (112)        | 51.088 | 1.15600              | 12   | (143) | 83.572 |
| 1.77910                          | 35   | (151)        | 51.313 |                      |      |       |        |
| 1.72190                          | 40   | (122)        | 53.148 |                      |      |       |        |
| 1.71310                          | 17   | (160)        | 53.443 |                      |      |       |        |
| 1.69460                          | 19   | (231)        | 54.073 |                      |      |       |        |
| 1.68930                          | 16   | (061)        | 54.257 |                      |      |       |        |
| 1.62280                          | 35   | (042)        | 56.676 |                      |      |       |        |
| 1.55610                          | 8    | (250)        | 59.342 |                      |      |       |        |
| 1.51930                          | 4    | (142)        | 60.930 |                      |      |       |        |
| 1.46610                          | 7    | (202)        | 63.391 |                      |      |       |        |
| 1.45530                          | 30   | (212)        | 64.006 |                      |      |       |        |
| 1.44960                          | 22   | (251)        | 64.198 |                      |      |       |        |
| 1.40730                          | 9    | (152)        | 66.372 |                      |      |       |        |



**Şekil 4.1.** 25 °C de depolanan SnS ince filmin kırınım deseni

Tercihli olarak yönelmiş kristal yüzeyine dik bir çizgi boyunca ki kristal boyutu, eşitlik (4.2) de verilen Scherrer formülü ile hesaplandı.

$$X = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta} \quad (4.2)$$

Burada X tanecik büyüklüğü,  $\theta$  Bragg kırınım açısı,  $\beta$  maksimum yoğunluğa sahip pikin yarı maksimumdaki genişliği (FWHM),  $\lambda$  X-ışının dalga boyudur ( $\lambda=1.5405$  Å) (Cullity,1967). Filmlerdeki kusurların miktarını gösteren bozuk yerleşme yoğunluğu  $\delta$ , eşitlik (4.3) ile hesaplandı ( Ilıcan, 2008).



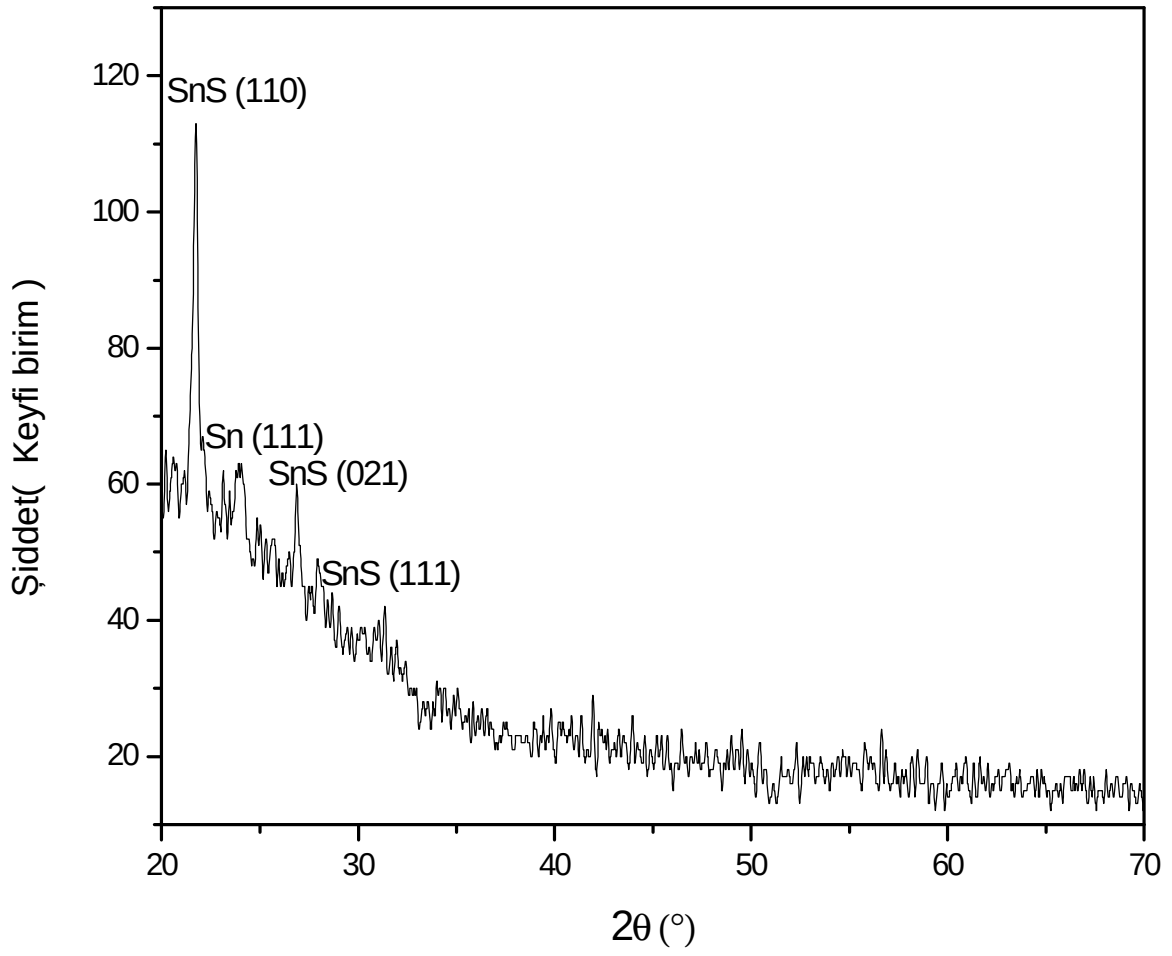
$$d = \frac{1}{X^2} \quad (4.3)$$

25 °C de 24 saatte depolanan film için FWHM, hesaplanan tanecik boyutu değeri, bozuk yerleşme yoğunluğu ve bunlara karşılık gelen düzlemler Çizelge 4.2. de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** SnS ince filmin mikro yapısal parametreleri

| (hkl) | FWHM  | X (Å) | $\delta (\times 10^2 \text{ nm})^{-2}$ |
|-------|-------|-------|----------------------------------------|
| (110) | 0.446 | 186   | 0.289                                  |
| (120) | 0.125 | 1000  | 0.01                                   |
| (021) | 0.534 | 156   | 0.411                                  |
| (111) | 0.309 | 280   | 0.128                                  |

Şekil 4.2. de 27 °C de 24 saatte depolanan SnS ince filmin X-ışını kırınım deseni gösterildi. Kırınım desenindeki piklerin  $2\theta$  ve  $d$  değerlerinin SnS'nin PDF#39-0354 nolu standart kartındaki verilerle karşılaştırıldığında uyumlu olduğu tespit edildi. Piklerin  $2\theta$  açısı değerleri 21.741°, 26.880°, 31.370° olup bunlara karşılık gelen  $d$  ve (hkl) değerleri söylenen sıraya göre 4.0844 Å, 3.314 Å, 2.8492 Å ve (110), (021), (111) değerlerine sahip oldukları belirlendi. Oluşturulan yapının birim hücre parametrelerinin, belirlenen  $d$  ve (hkl) değerleri eşitlik (4.1) de kullanılarak  $a=4.343$  Å,  $b=11.995$  Å,  $c=3.976$  Å değerlerine sahip olduğu ve ortorombik yapıda bulunduğu tespit edildi. SnS ince film için verilen kırınım deseninde (Şekil 4.1.)  $2\theta=23.920^\circ$  de kalaya ait PDF#5-0390 nolu standart kartındaki verileriyle uyumlu bir pik gözlemlendi.



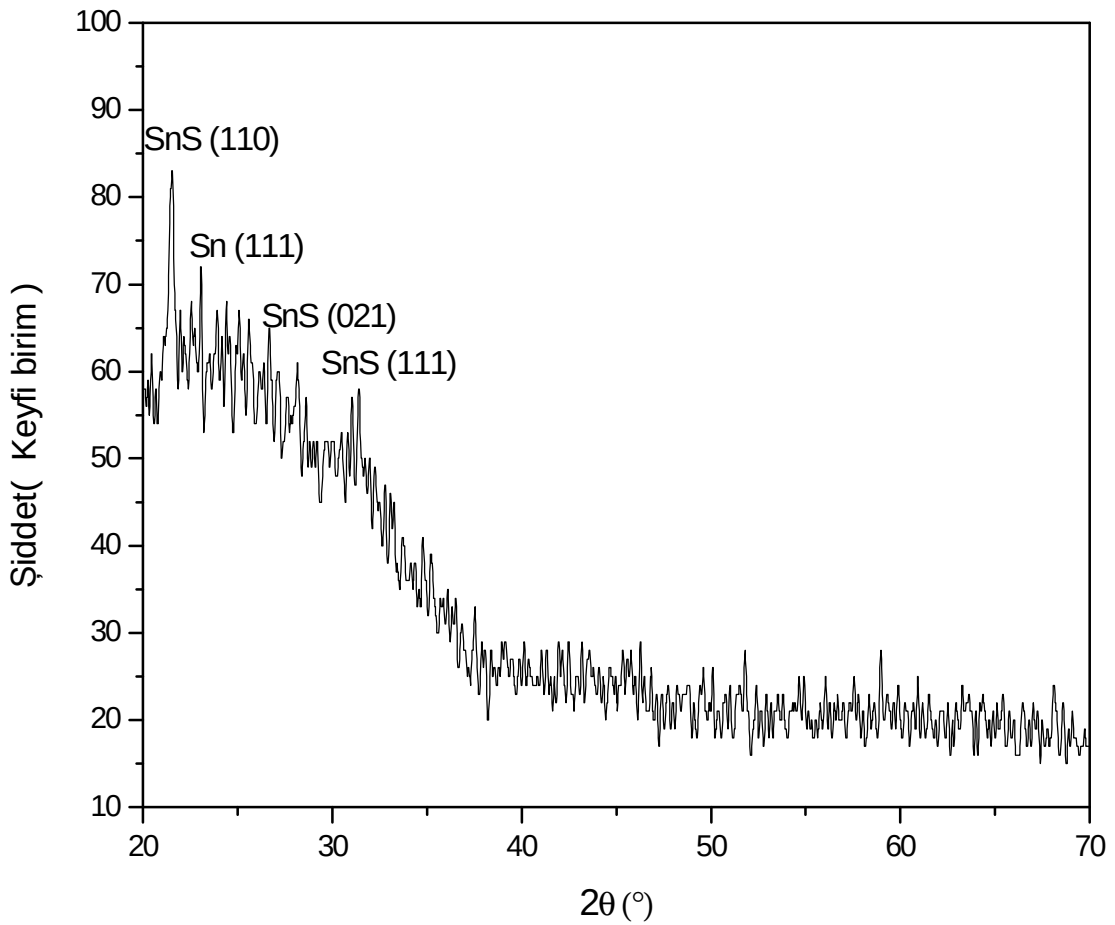
**Şekil 4.2.** 27 °C de depolanan SnS ince filmin kırınım deseni

27 °C de depolanan film için FWHM, hesaplanan tanecik boyutu değeri, bozuk yerleşme yoğunluğu ve bunlara karşılık gelen düzlemler Çizelge 4.3. de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** SnS ince filmin mikro yapısal parametreleri

| (hkl) | FWHM  | X (Å) | $\delta (\times 10^2 \text{ nm})^{-2}$ |
|-------|-------|-------|----------------------------------------|
| (110) | 0.346 | 244   | 0.168                                  |
| (021) | 0.293 | 296   | 0.114                                  |
| (111) | 0.352 | 244   | 0.168                                  |

Şekil 4.3. de 30 °C de 24 saatte depolanan SnS ince filmin X-ışını spektrum deseni gösterildi. Şekilde bulunan difraksiyon deseni PDF#39–0354 nolu standart kartın difraksiyon değerlerine yakındır. Difraksiyon deseninde  $2\theta=21.540^\circ$ ,  $26.659^\circ$ ,  $31.382^\circ$  üç pikin sırasıyla 4.122 Å, 3.3410 Å, 2.848 Å, 1.763 Å ve 1.566 Å d değerli (110), (120) ve (111) difraksiyon yüzeylerine karşılık gelen küçük ama keskin pikler tespit edildi. Bu piklerin (*hkl*) Miller indisleri, eşitlik (4.1) de kullanılarak ince filmin örgü parametreleri ve kristal yapısı belirlendi. Yapılan işlemler sonunda örgü parametrelerinin  $a=4.432$  Å,  $b=11.017$  Å ve  $c=3.953$  Å değerlerine sahip olduğu ve ince filmin ortorombik kristal yapıda oluştuğu bulundu.  $23.061^\circ$  de şiddeti oldukça fazla olan bir pik tespit edildi. Söz edilen bu pikin kalaya ait olan PDF#5–0390 nolu standart karttaki pikle uyumlu olduğu görüldü.



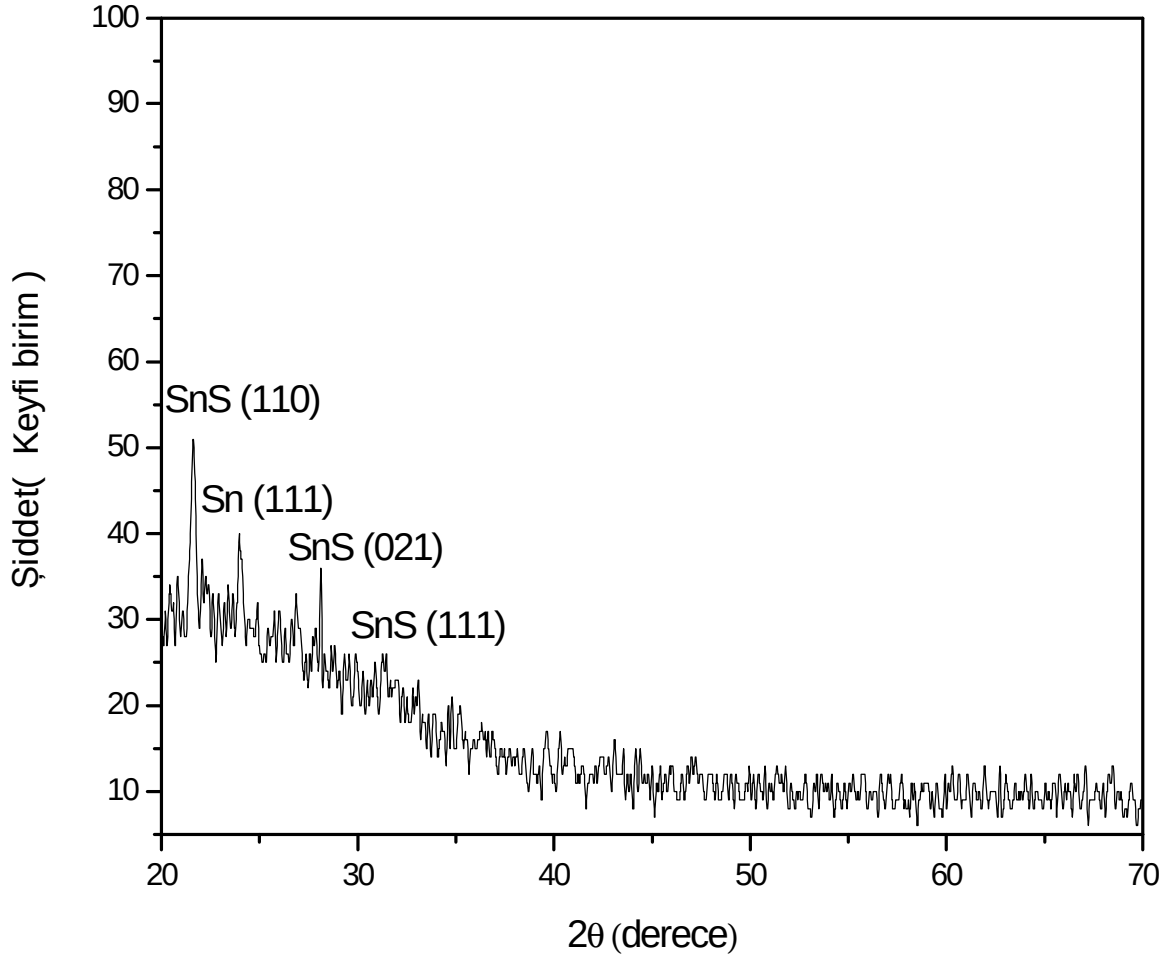
Şekil 4.3. 30 °C de depolanan SnS ince filmin kırınım deseni

30 °C de depolan film için FWHM, hesaplanan tanecik boyutu değeri, bozuk yerleşme yoğunluğu ve bunlara karşılık gelen düzlemler Çizelge 4.4. de gösterildi.

**Çizelge 4.4.** SnS ince filmin mikro yapısal parametreleri

| (hkl) | FWHM  | X (Å) | $\delta (\times 10^2 \text{ nm})^{-2}$ |
|-------|-------|-------|----------------------------------------|
| (110) | 0.317 | 269   | 0.138                                  |
| (120) | 0.256 | 346   | 8.353                                  |
| (021) | 0.397 | 213   | 0.220                                  |
| (111) | 0.447 | 190   | 0.277                                  |

60 °C de 4 saatte depolanan SnS ince filmin X-ışını kırınım deseni Şekil 4.4. de görülmektedir. Bu desenin PDF#39-0354 nolu standart kartın difraksiyon desenine yakın olduğu gözlemlendi. 21.601°, 26.862°, 31.320° de gözlenen pikler sırasıyla (110), (021) ve (111) düzlemlerinden gerçekleşen yansımayla ilgilidir. Bu düzlemler arasındaki uzaklıklar ise yine söylenen sıraya göre 4.1105 Å, 3.3163 Å ve 2.8536 Å değerlerini almaktadırlar. 60 °C de 4 saatte depolanan SnS ince filmin örgü parametre değerleri a=4.461 Å, b=10.569 Å, c=3.964 Å olarak hesaplandı.



**Şekil 4.4..** 60 °C de depolanan SnS ince filmin kırınım deseni

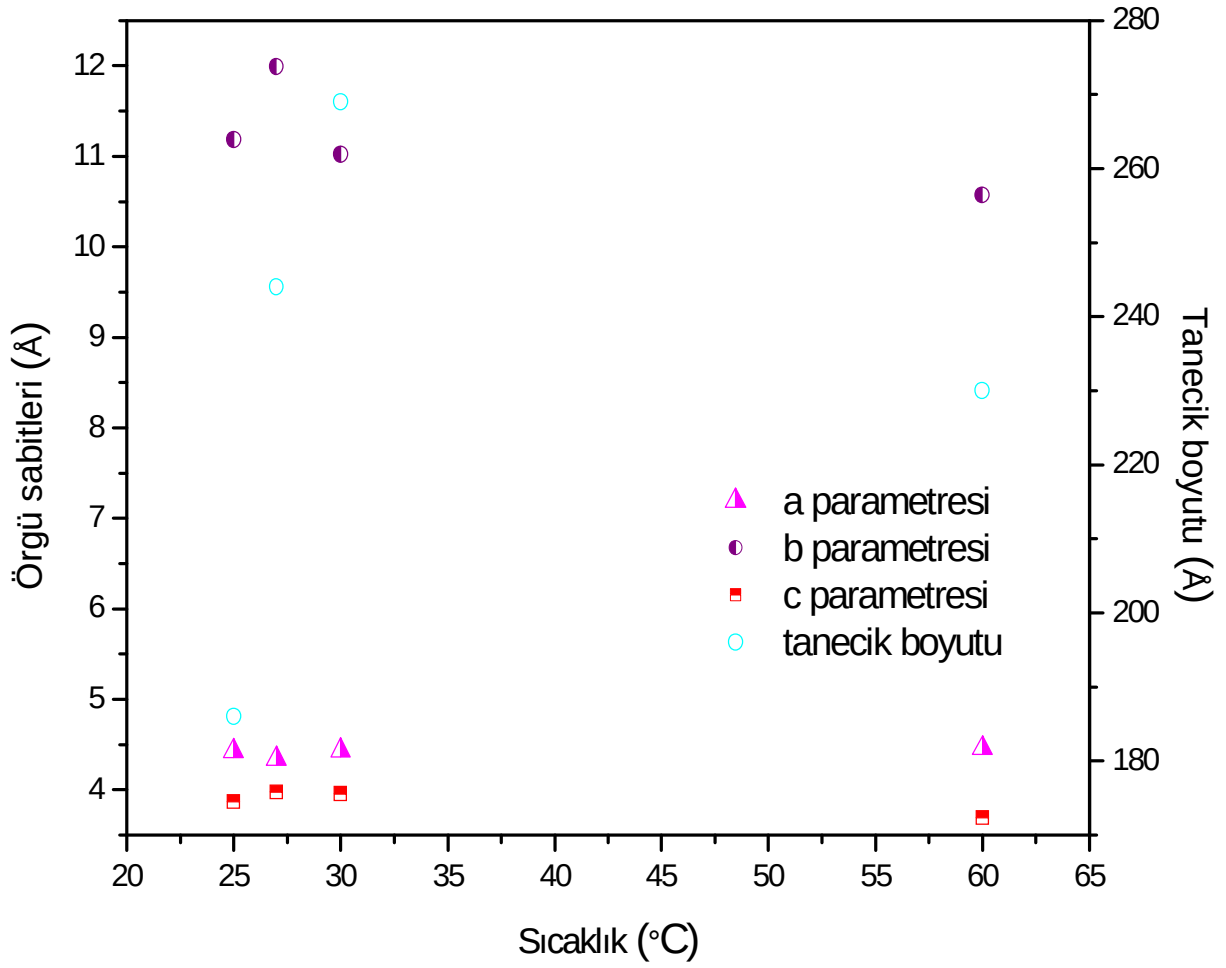
60 °C de depolan film için FWHM, hesaplanan tanecik boyutu değeri, bozuk yerleşme yoğunluğu ve bunlara karşılık gelen düzlemler Çizelge 4.5. de gösterildi.

**Çizelge 4.5.** SnS ince filmin mikro yapısal parametreleri

| (hkl) | FWHM  | X (Å) | $\delta (\times 10^2 \text{ nm})^{-2}$ |
|-------|-------|-------|----------------------------------------|
| (110) | 0.365 | 230   | 0.189                                  |
| (120) | 0.346 | 247   | 0.164                                  |
| (021) | 0.290 | 300   | 0.111                                  |
| (111) | 0.100 | 1000  | 0.10                                   |

Depolanan tüm filmlerin pikleri, PDF#39–0354 nolu standart kartın difraksiyon verileriyle karşılaştırılarak indislendi fakat piklerin yoğunluğu PDF kartındaki değerlerle birebir aynı olmadığı tespit edildi. Yoğunluklarındaki bu fark tercihli büyüme yönüne bağlanabilir. X-ışını analiz sonucu elde edilen veriler kullanılarak SnS filmlerin ortorombik yapıda kristalleştiği bulundu. X-ışını kırınım desenlerine göre filmlerin zayıf kristallenmeye sahip olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi film içindeki SnS'nin amorf yapıdaki fazlarından kaynaklanabilir. Ayrıca desenlerin tamamında amorf camdan kaynaklanan geniş tepecikler görüldü. Amorf cam yerine alttaban olarak Si (111) tek kristali kullanılmış olsaydı bu negatif durum oluşmayabilirdi. Daha önceki çalışmalarda tek kristal alttaban kullanarak malzemelerin kristalliğinin arttığı rapor edilmiştir (Sartale, 2000).

DeneySEL çalışma esnasında 40 °C ve 50 °C de depolama çalışmaları yapıldı. Fakat bu sıcaklıklarda amorf cam alttabanlar üzerinde film oluşmadığı görüldü. SnS ince filmin örgü parametreleri ve en baskın piki olan (110) pikinin sahip olduğu tanecik boyutu değerlerinin depolama sıcaklığına bağlı değişimi Şekil 4.5. de görülmektedir.



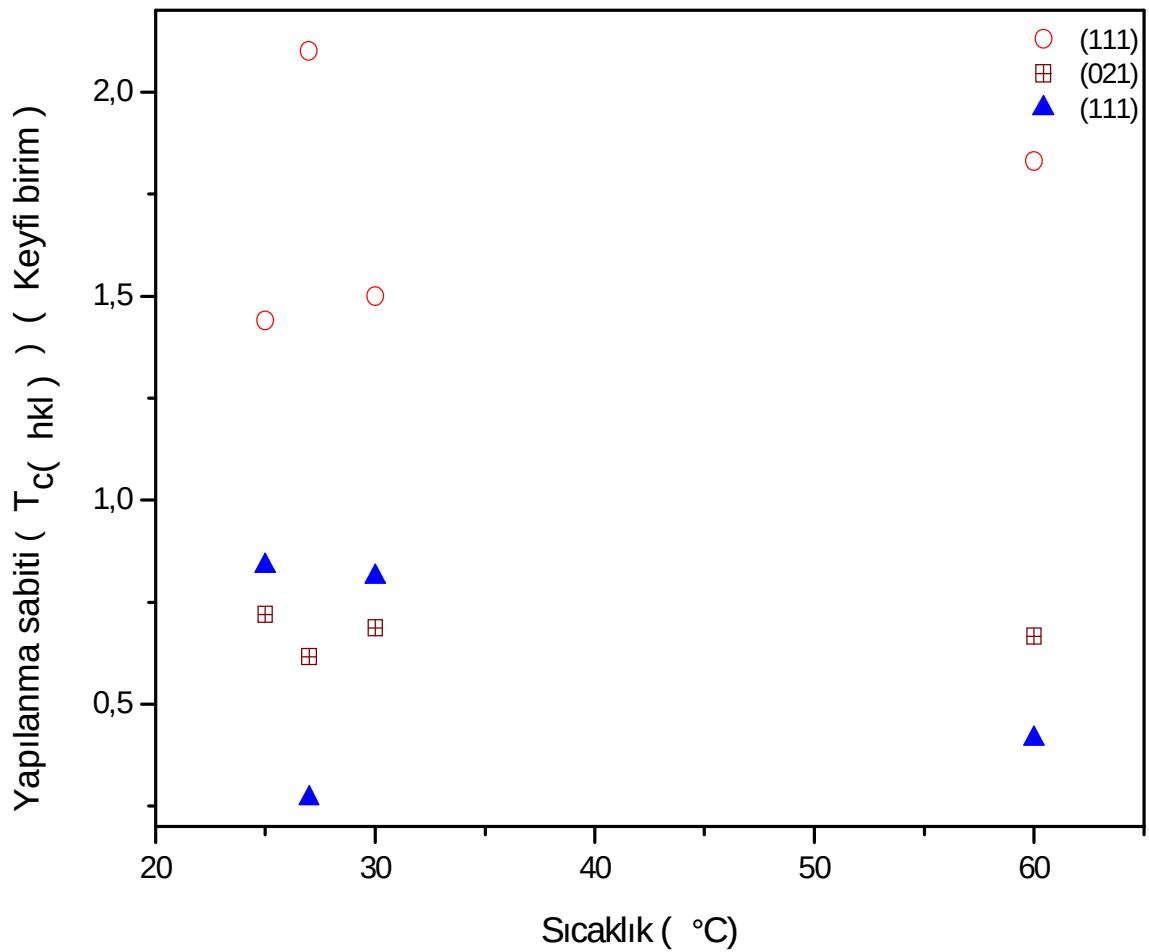
**Şekil 4.5.** Depolama sıcaklığına bağlı olarak SnS ince filmlerin örgü sabitlerinin ve tanecik boyutlarının değişimi

Şekil 4.5. incelendiğinde örgü sabitinin oluşum sıcaklığıyla fazla değişmediği fakat tanecik büyüklüğünün değiştiği görülmektedir.

Polikristal filmlerin yönelimleri üzerinde, depolama şartlarının etkileri yapılanma katsayısı  $T_{c(hkl)}$  değerlendirilerek incelendi. Bu sabit eşitlik (4.4) kullanarak hesaplandı.

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{1 / N \left[ \sum_n I_{(hkl)} / I_{0(hkl)} \right]} \quad (4.4)$$

Burada;  $T_{c(hkl)}$  ( $hkl$ ) düzleminin yapılanma katsayısı,  $I_{(hkl)}$  ( $hkl$ ) düzlemi için ölçülen şiddet,  $I_{o(hkl)}$  malzemenin X-ışını kırınım deseniyle uyan desene sahip PDF kartındaki verilerinden alınan ( $hkl$ ) düzleminin standart yoğunluğu,  $n$  difraksiyon piklerinin sayısı,  $N$  yansıma sayısını ifade eder. Bir filmin herhangi bir ( $hkl$ ) düzleminde yönelime sahip olması için yapılanma sabitinin en az 1 olması gerekir. Yapılanma sabitinin değeri büyüdükçe ( $hkl$ ) düzleminde bulunan kristallerin sayısı artar (Güneri, 2009). Farklı sıcaklıklarda üretilen filmlerin  $T_{c(hkl)}$  değerleri (110), (120), (021) ve (111) düzlemleri için hesaplandı ve Şekil 4.6. da hesaplanan bu değerlerin sıcaklığa bağlı değişimleri görülmektedir.



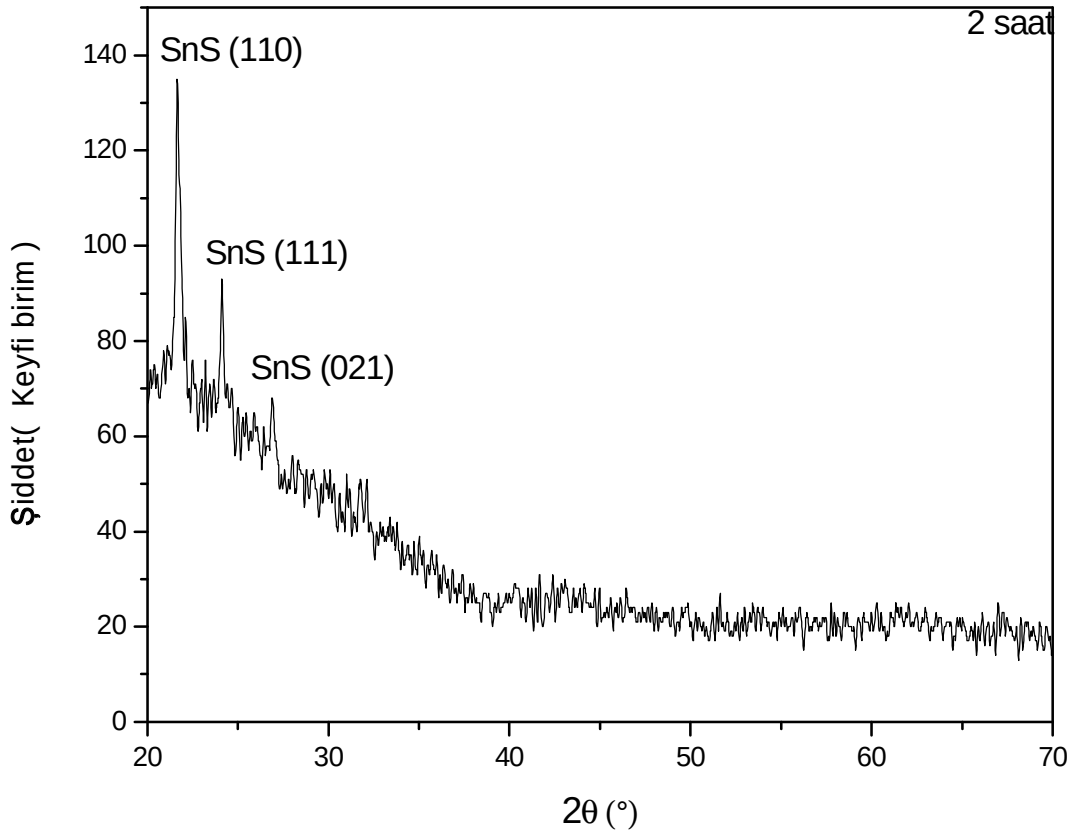
**Şekil 4.6.** Farklı sıcaklıklarda depolanan SnS ince filminlerin (110), (120) ve (111) düzlemleri boyunca yapılanma sabitinin değişimi

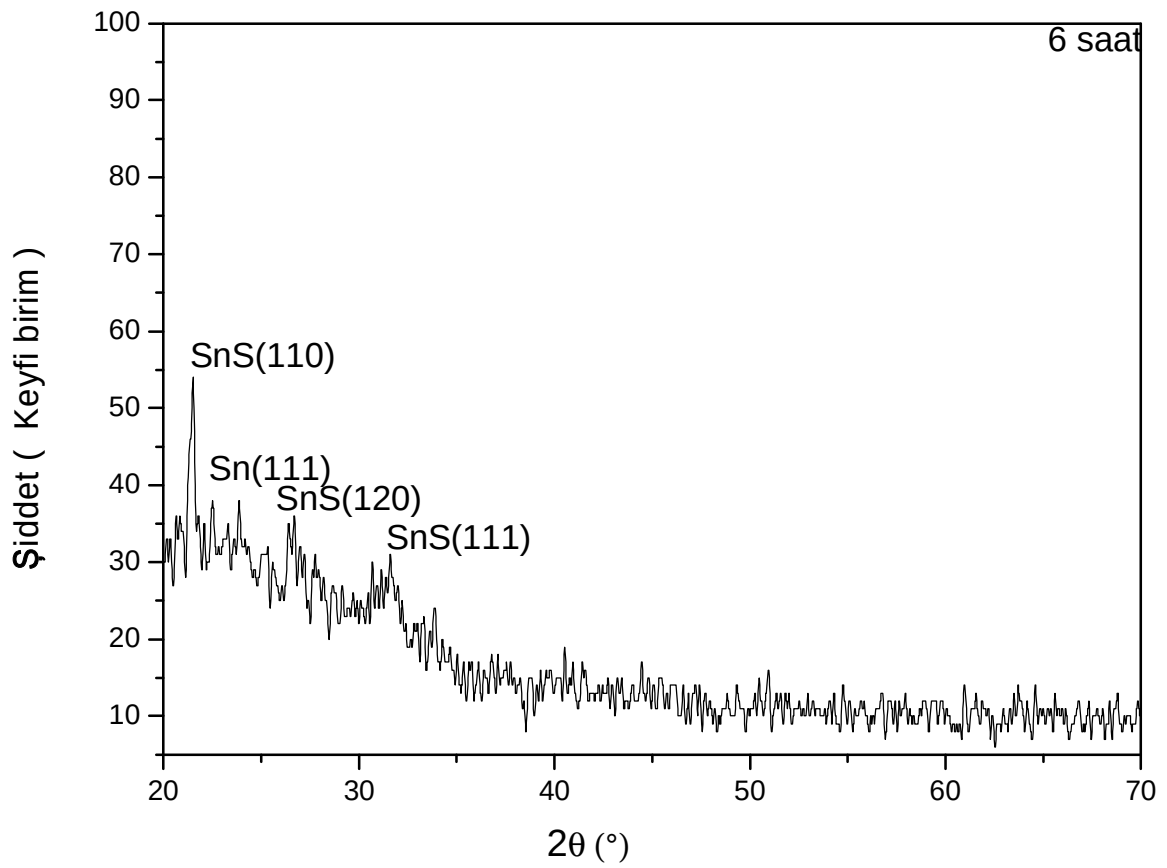
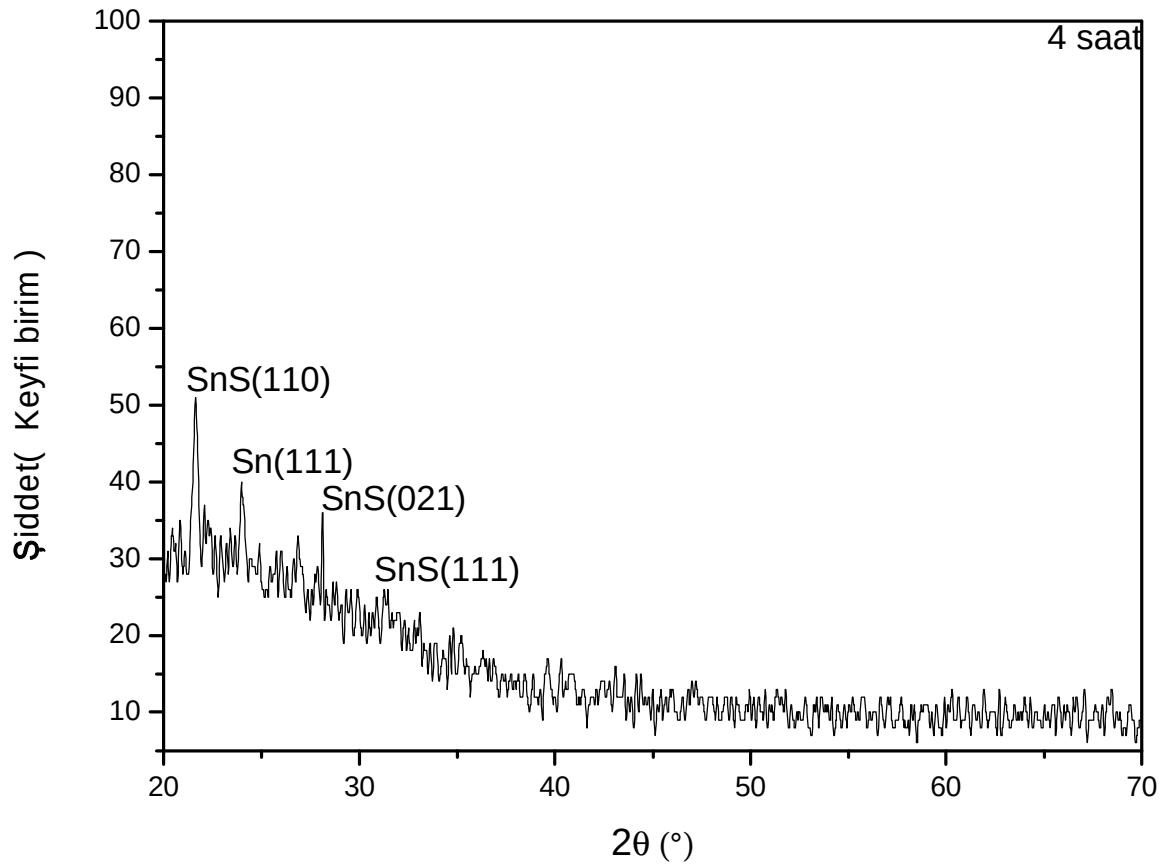


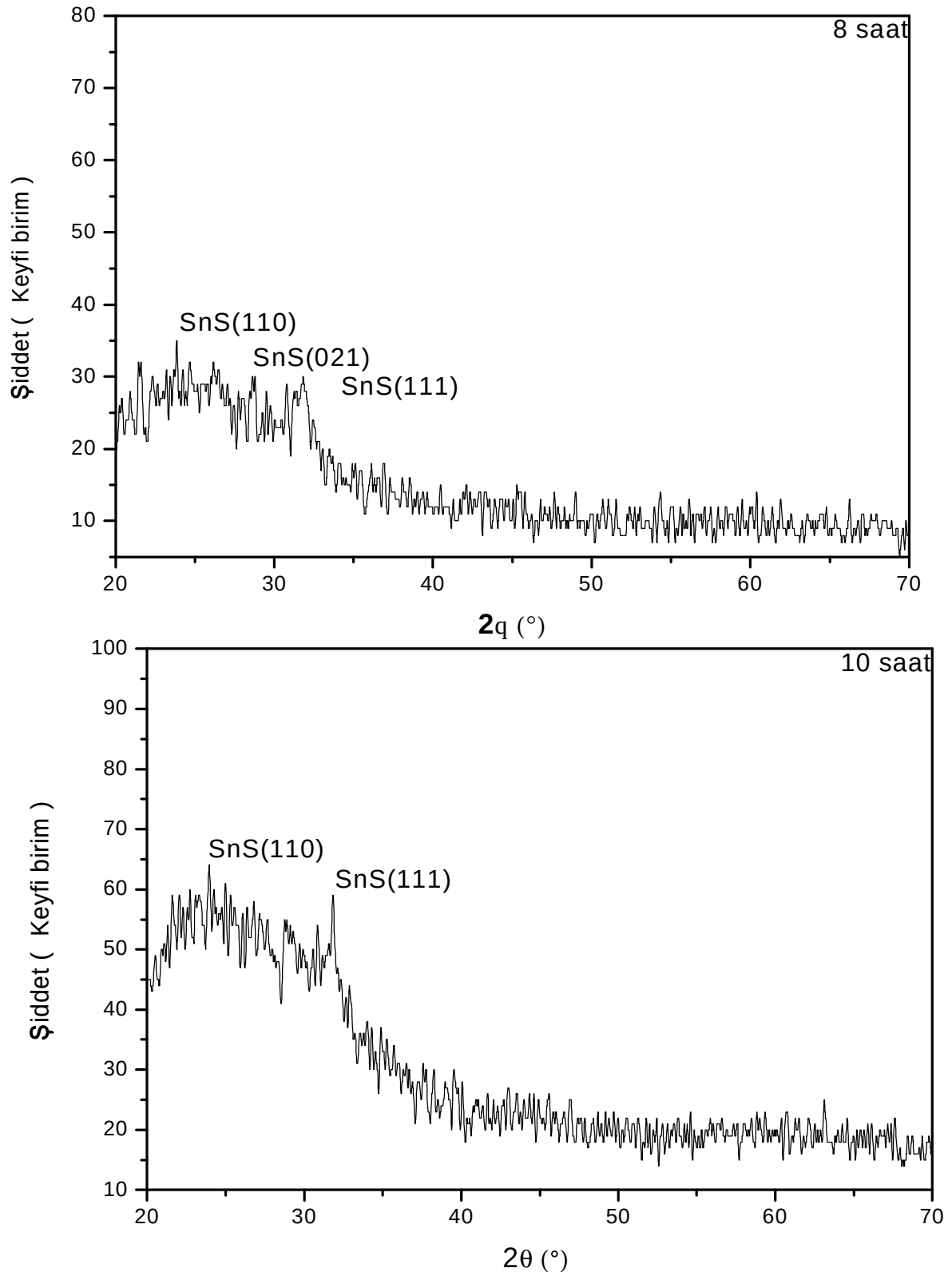
Şekil 4.6. incelendiğinde bütün filmlerin tercihli yöneliminin (110) düzlemi doğrultusunda olduğu görülüyor. Yapılanma sabiti değeri (110) düzlemi için 27 °C de maksimum bir değere ulaştıktan sonra 30 °C den 60 °C ye lineer bir artış göstermiştir. (021) düzleminin yapılanma sabiti değeri sıcaklıkla aşırı bir değişme göstermezken (111) piki 27 °C de minimum bir değer aldıktan sonra 30 °C den 60 °C ye lineer bir azalış göstermiştir. Azalan yapılanma sabiti değeri filmlerin tanecik boyutundaki azalmayı da ifade eder. Tanecik boyutundaki azalma filmlerin kristallüğünde bozulma olarak X-ışını desenlerine yansımıştır.

#### 4.1.1. Kristoğrafik Düzlemlerde Depolama Zamanının Etkisi

Depolama, 60 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirildi. 2-4-6-8-10 saatte depolanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.7. de görülmektedir.







**Şekil 4.7.** Değişik depolama zamanlarında depolanan SnS filmlerin X-ışını kırınım deseni

SnS ince filmler, X-ışını spektrumundaki (110), (120) ve (111) pikleri kullanılarak karakterize edildiler. PDF#39-0354 nolu standart kartın difraksiyon verileriyle karşılaştırılarak depolanan tüm filmlerin pikleri indislendi. X-ışını kırınım deseni SnS ortorombik fazın varlığını gösterdi. Depolanan filmlerin tamamının X-ışını kırınım deseninde  $2\theta=23.500^\circ$  civarlarında oldukça şiddetli bir pik tespit edildi, bu pikin kalay elementine ait olan PDF#5-0390 nolu karttaki verilerle uyumlu olduğu bulundu.

Çizelge 4.6. da değişik depolama zamanlarında üretilen SnS filmlerin piklerinin şiddetleri ve (*hkl*) indisleri gösterildi.

**Çizelge 4.6.** Depolama zamanının ( $t_d$ ) bir fonksiyonu olarak SnS ince filminin piklerinin şiddet değerleri ve (*hkl*) Miller indisleri

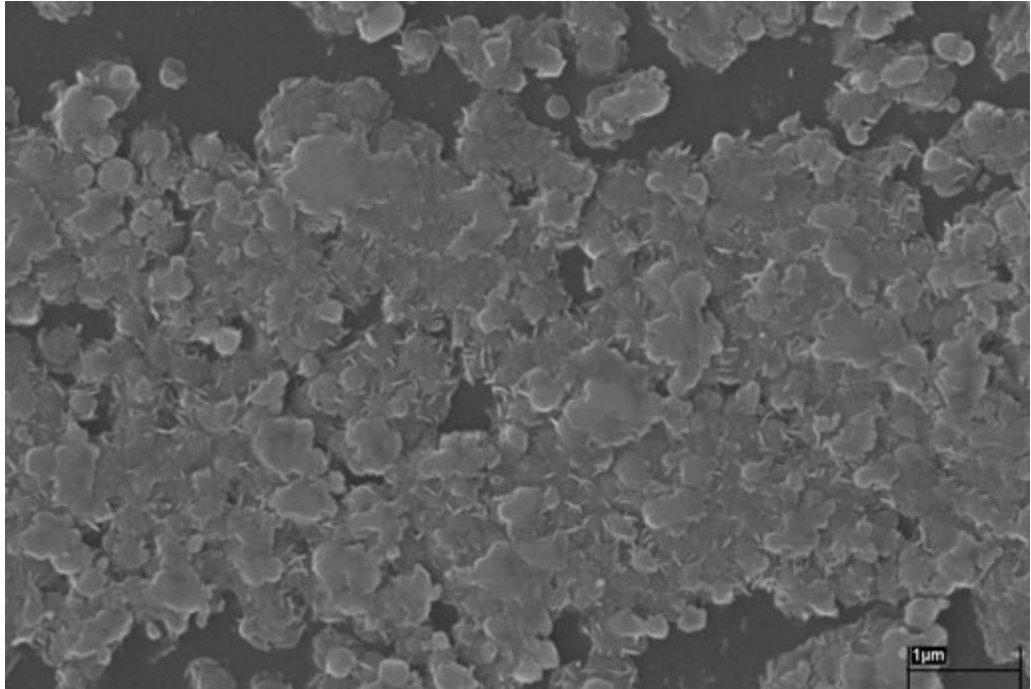
| (hkl) | $t_d$ (saat) |      |      |      |      |
|-------|--------------|------|------|------|------|
|       | 2            | 4    | 6    | 8    | 10   |
|       | I(f)         | I(f) | I(f) | I(f) | I(f) |
| (110) | 100          | 100  | 100  | 100  | 68.8 |
| (120) | 14.1         | 36.4 | 40   | 60   | 50   |
| (021) | 25           | 59.1 | 32   | 80   | -    |
| (111) | 18.8         | 22.7 | 36   | 100  | 100  |

Çizelge 4.6. incelendiğinde, 2-6 saat zaman aralığında depolanan filmlerin tüm piklerinin şiddetleri artış gösterirken tercihli yönelimlerinin (110) doğrultusunda olduğu yapılanma sabiti hesaplamaları sonucunda bulundu. 60 °C de 10 saatte üretilen filmin tercihli yöneliminin hesaplamalar sonucunda (111) doğrultusunda olduğu tespit edildi ve diğer filmlerdeki en şiddetli pik olan (110) pikinin yoğunluğunun azaldığı belirlendi. 6 saatten daha uzun depolama sürelerinde film tabakalarının pürüzlü bir yapıya sahip olduğu deneysel çalışma esnasında gözlemlendi ve X-ışını deseninin kristallikten uzaklaşıp amorf yapıya yaklaştığı Şekil 4.7. incelendiğinde tespit edildi. Bu sıcaklıkta, 10 saatten daha uzun depolama zamanlarında SnS ince filmi oluşmadığı görüldü bunun, çözelti içindeki filmi oluşturan öncüllerin bitmesinden kaynaklanabileceği düşünüldü. Değişik sıcaklıklarda depolanan filmlerde tespit edildiği gibi 60 °C de 2-4-6-8-10 saatte

depolanan filmlerin pik yoğunluklarının da PDF#39–0354 nolu standart kartındaki pik yoğunluklarıyla birebir uyuşmadığı belirlendi.

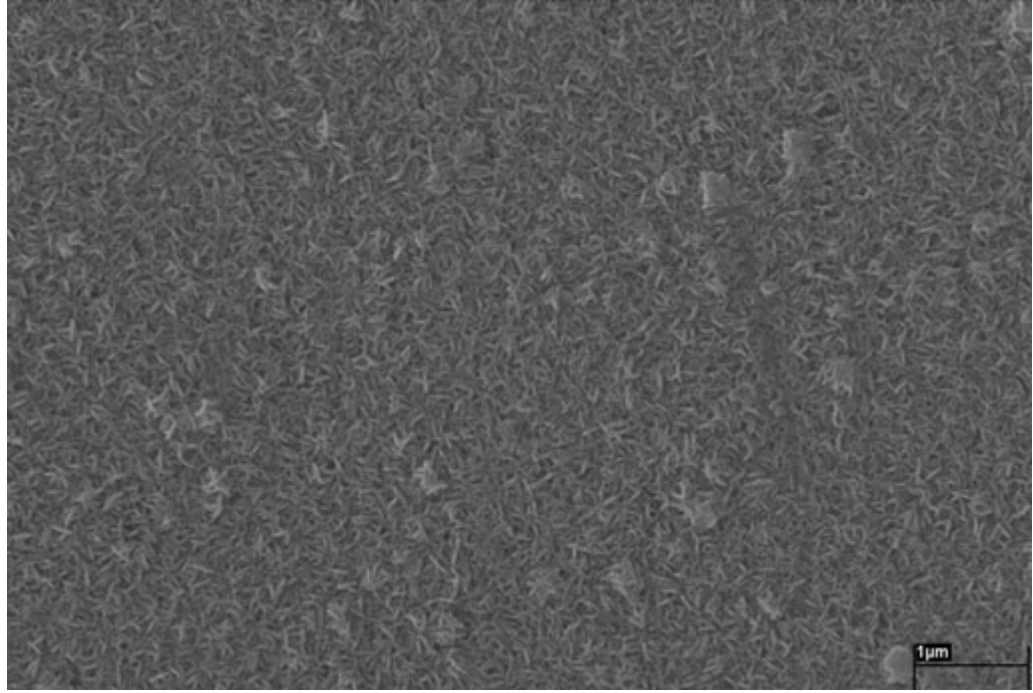
#### **4.2. SnS İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri**

İnönü Üniversitesinde bulunan EVO40-LEO bilgisayar kontrollü dijital taramalı elektron mikroskobu ve Erciyes Üniversitesinde bulunan LEO 440 bilgisayar kontrollü dijital taramalı elektron mikroskobu kullanılarak depolanan SnS filmlerin, yüzey morfolojilerinin görüntüleri alındı. Yine bu görüntülerden filmleri oluşturan taneciklerin farklı şekil ve boyutlarda oluştuğu anlaşılmaktadır.



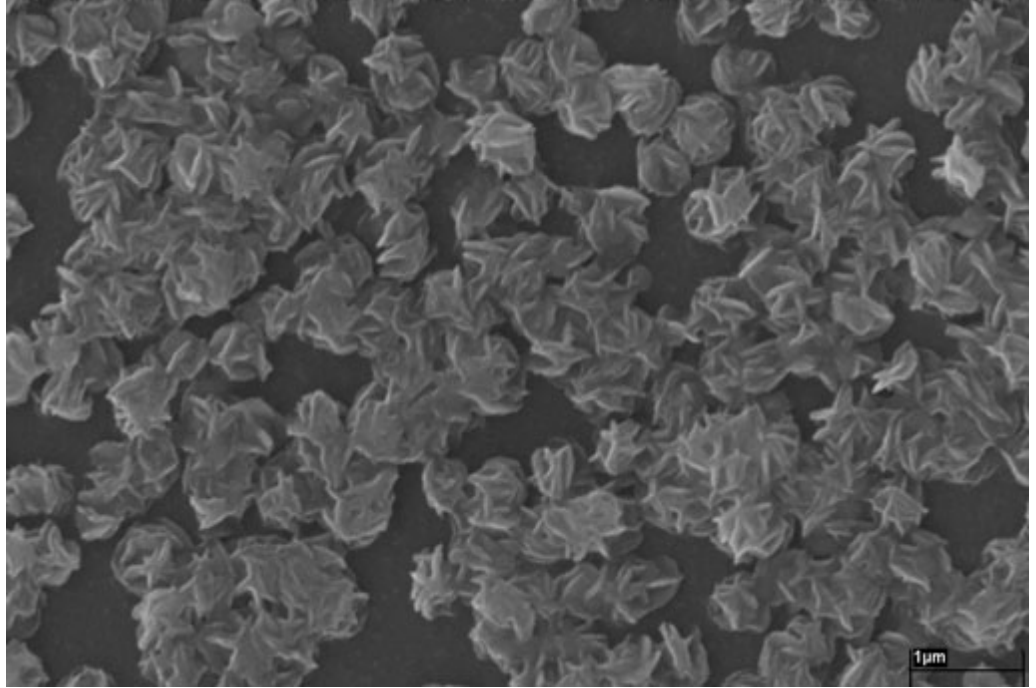
**Şekil 4.8.** 25 °C de 24 saatte depolanmış SnS ince filmin SEM görüntüsü

25 °C de 24 saatte depolanmış SnS ince filmin yüzey morfolojisi diğer filmlerin yüzey morfolojisiyle karşılaştırıldığında daha pürüzlü yüzey morfolojisine sahip olduğu filmlerin SEM görüntülerinden tespit edildi.



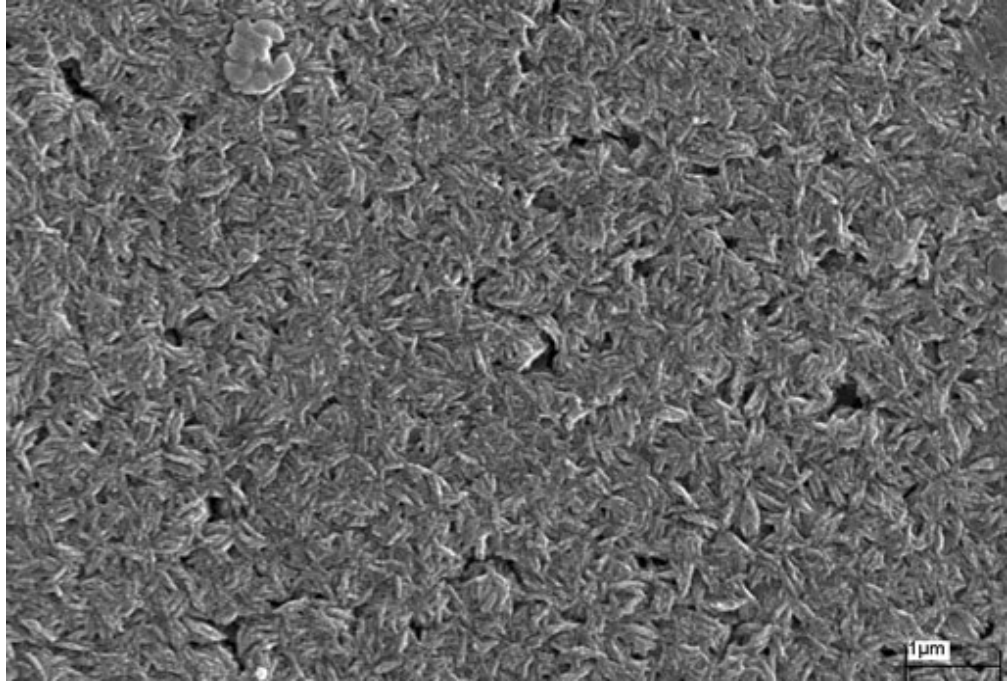
**Şekil 4.9.** 27 °C de 24 saatte depolanmış SnS ince filmin SEM görüntüsü

27 °C de 24 saatte depolanmış SnS ince filmin, iğne şekilli tanecikli yapıya sahip olduğu, filmin yüzeyinde çatlakların olmadığı, parçacıkların kristallenmesinin nispeten iyi, tanecik boyutlarının birbirine yakın olduğu ve homojen bir şekilde yüzeyin iyi kaplandığı Şekil 4.9. dan anlaşılmaktadır. Bu yüzey özellikleri geçirgenlik, soğurma, yansıma gibi optik özellikler üzerinde güçlü etkiye sahiptir. Bu tip bir yüzey morfolojisi gas sensörleri ve süper kapasitörlerin yüzeylerinde kullanıldığında reaksiyonlar için geniş yüzey alanları sağlayabilir (Garnier, 2009).



**Şekil 4.10.** 30 °C de 24 saatte depolanmış SnS ince filmin SEM görüntüsü

30 °C de 24 saatte depolanmış SnS ince filmin SEM görüntüsünden yoğun olarak kümelenmiş küçük tanecikli adacıkların ve adacıklar arasında boşlukların olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.11.** 60 °C de 6 saatte depolanmış SnS ince filmin SEM görüntüsü

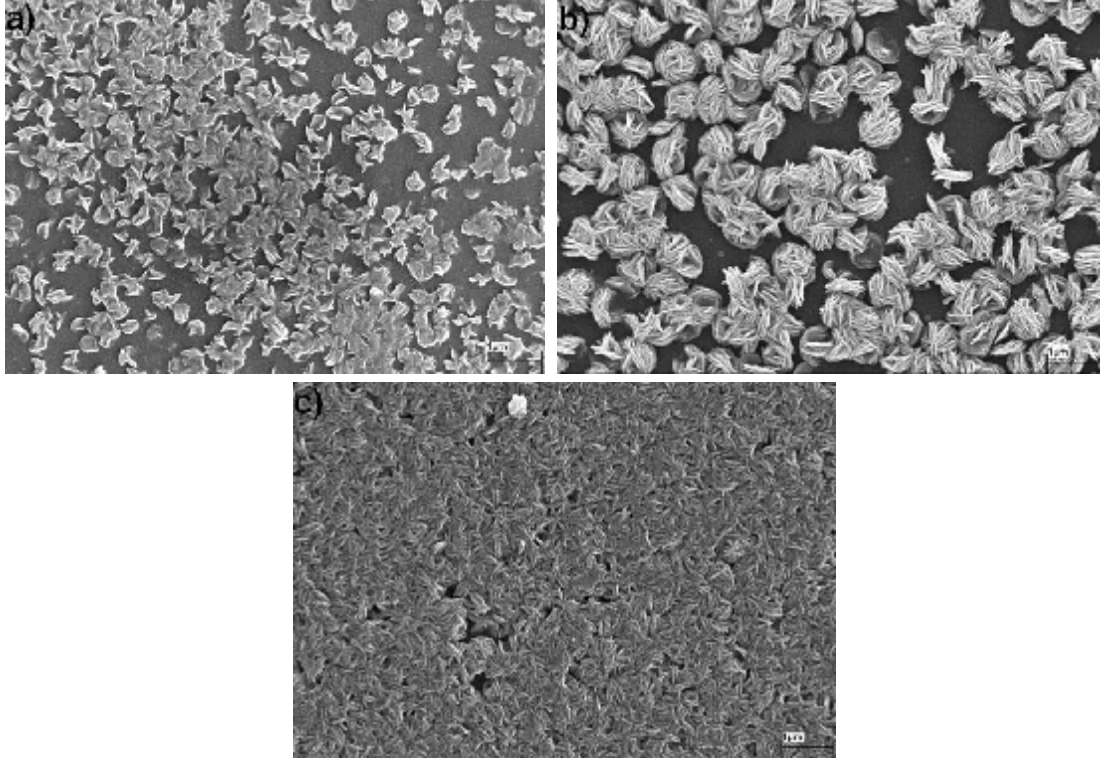
60 °C de 6 saatte depolanmış SnS ince filmin SEM mikroskopuyla alınan yüzey morfolojisinin görüntüsü Şekil 4.11.de görülmektedir. Bu filmin yüzey morfolojisi iğne şekilli kristal yapıyı yansıtır. Bu kristaller rastgele olarak yönelmiş olsalar bile yaklaşık olarak eşit boyutlara sahip oldukları şekilden anlaşılmaktadır. Yine şekilden filmin az miktarda boşluğa sahip olduğu görülmektedir.

27 °C de 24 saatte depolanmış SnS ince filmiyle 60 °C de 6 saatte depolanmış SnS ince filmler iğnenin şekline benzeyen taneciklere sahipken 25-30 °C de 24 saatte depolanmış SnS ince filmlerin büyük yığılmalara sahip oldukları SEM görüntülerinden tespit edildi. Bu fark muhtemelen büyüme ve çekirdekleşme süreçlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. SnS filmlerin yapısal ve morfolojik olarak en iyi oluştuğu sıcaklık ve zamanı bulmak için yapılan çalışmalar sonunda, filmlerin 27 °C de 24 saatte oluştuğuna X-ışını verileri ve SEM görüntüleri referans alınarak karar verildi. Kimyasal depolama kullanılarak depo edilen filmlerin tanecik boyutu ve düzenlenimi alttabanın doğasına, çözeltinin sıcaklığına ve kompozisyon gibi birçok parametreye bağlı olduğu önceki çalışmalardan da bilinmektedir (Ravichandran, 2009).



#### 4.2.1. Filmin Morfolojik Özelliklerinde Depolama Zamanının Etkisi

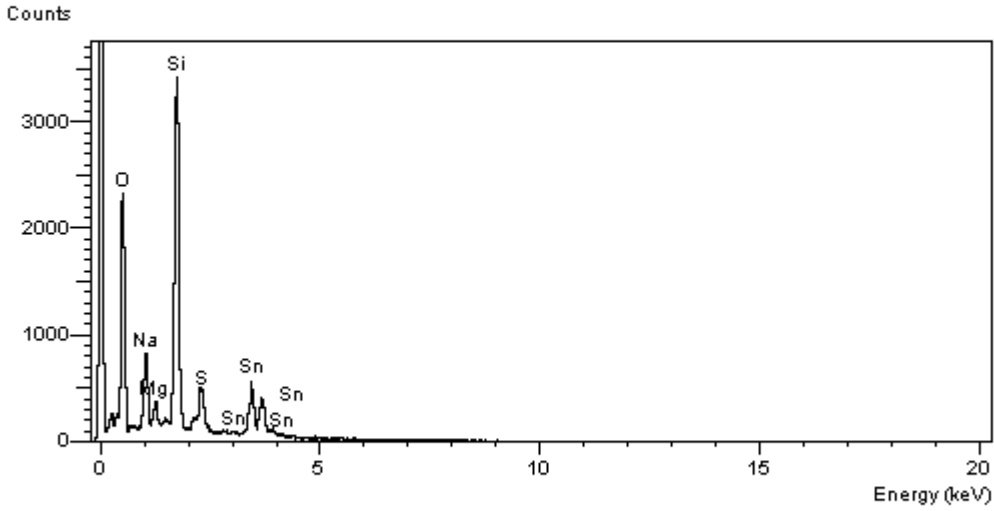
2-4-6 saatte depolanan filmler için zaman artıka kümeleşme sayısının arttığı ve filmlerin daha homojen yapıda oluştuğı görüldü.



**Şekil 4.12.** 60 °C de a) 2 b) 4 c) 6 saatte depolanan SnS ince filmlerin SEM görüntüleri

#### 4.3. SnS İnce Filmlerin EDX Analizi

EDX tekniğı, SnS ince filmlerin kompozisyonunu belirlemek için kullanıldı. Şekil 4.13. de 27 °C de 24 saatte depo edilen SnS ince filmin EDX spektrumu gösterilmiştir. Şekil 4.13. de beklendiğı gibi filmin Sn ve S elementlerini içerdiği görülmektedir. Diğer elementler (Na, Mg, Si ve O) cam alttabanın yapısından kaynaklanmaktadır. Kuantatif analizle Sn/S atomik oranının 54.13/45.8 olduğunu bulundu.

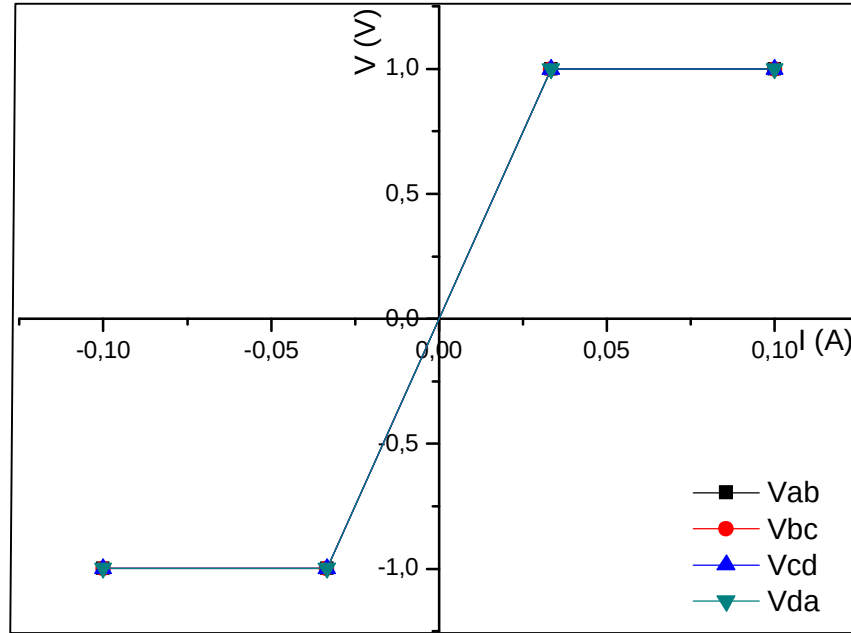


**Şekil 4.13.** SnS ince filmin EDX spektrumu

EDX analizi, ürettiğimiz filmin stoikometrik kompozisyona yakın bir kompozisyona sahip olduğunu göstermiştir.

#### 4.4. SnS İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

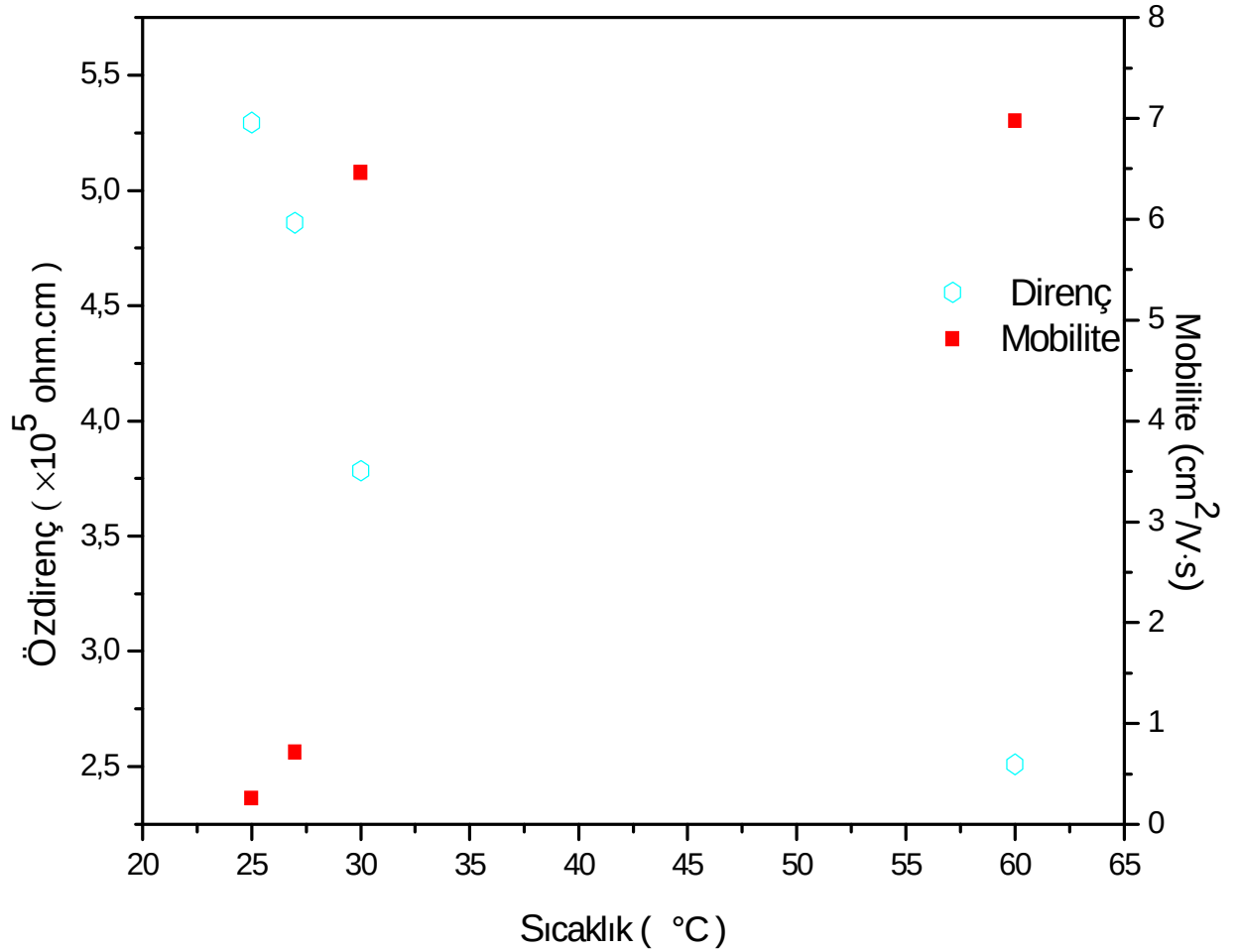
SnS ince filmlerin mobilite, taşıyıcı yoğunluğu, direnç, iletkenlik tipi gibi elektriksel parametreleri oda sıcaklığında yapılan Hall ölçümlerinden çıkarıldı. Hall ölçümlerinde “Hall Effect Measurement System HS-3000 ManualVer” 3.5 sistemi kullanıldı. Omik kontaklar, kare şeklinde kesilen örneklerin dört köşesine indiyum lehimleyerek yapıldı. Şekil 4.14. de görüldüğü gibi SnS ve In arasında kontakların iyi olduğunu gösteren lineerlik, kontakların I-V eğrilerinden tespit edildi.



**Şekil 4.14.** In kontaklı SnS ince filmin I-V eğrisi

Hall ölçümleri sonunda tüm filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğu, dirençlerinin  $2.158 \times 10^5 - 3.988 \times 10^6$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) arasında değiştiği ölçümler sırasında bulundu. Bu değerler yine kimyasal depolama tekniği kullanılarak P. P. Hankare ve diğerleri tarafından yapılan filmlerin direnç değerleriyle uyumludur (Hankare, 2008).

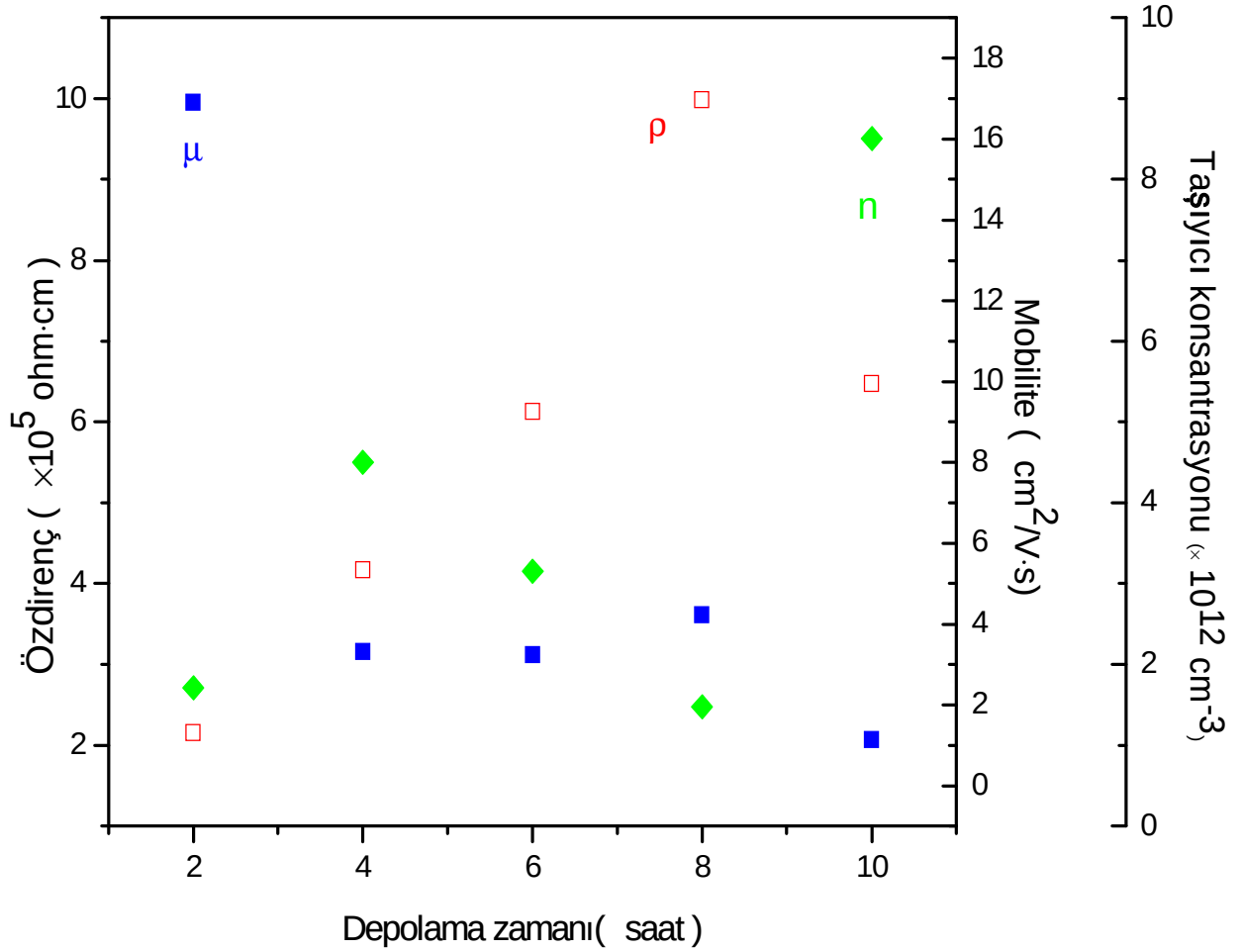
Direnç; kusurların sayısı, tabakanın mikro yapısı ve taşıyıcıların yoğunluğu tarafından belirlenir. Şekil 4.15. de farklı sıcaklıklarda depo edilen SnS ince filmlerin dirençlerinin ve mobilitelerinin depolama sıcaklığına göre değişimi gösterilmiştir.



**Şekil 4.15.** Farklı sıcaklıklarda depolanan SnS ince filmlerin direnç ve mobilite değerlerinin değişimi

Farklı sıcaklıklarda depo edilen SnS ince filmlerin depolanma sıcaklığı artıkça direnç değerleri azalmış ve mobilite değerleri artmıştır. Literatürde de benzer durumlar gözlenmiştir (Gupta, 2009). Bu durum polikristal ince filmlerde gözlenen genel bir durumdur. Nedeni filmin kristal doğasının gelişmesidir. Malzemenin kristal doğasının gelişmesiyle tanecik sınır saçılma mekanizması azalır dolayısıyla iletkenlik artarken direnç azalır.

2'şer saat aralıklarla depolama banyosundan çıkarılan filmlerin Hall ölçümleri sonucunda elde edilen özdirenç ( $\rho$ ), mobilite ( $\mu$ ) ve taşıyıcı yoğunluğunun ( $n$ ) depolama zamanıyla nasıl değiştiği Şekil 4.16. da görülmektedir.



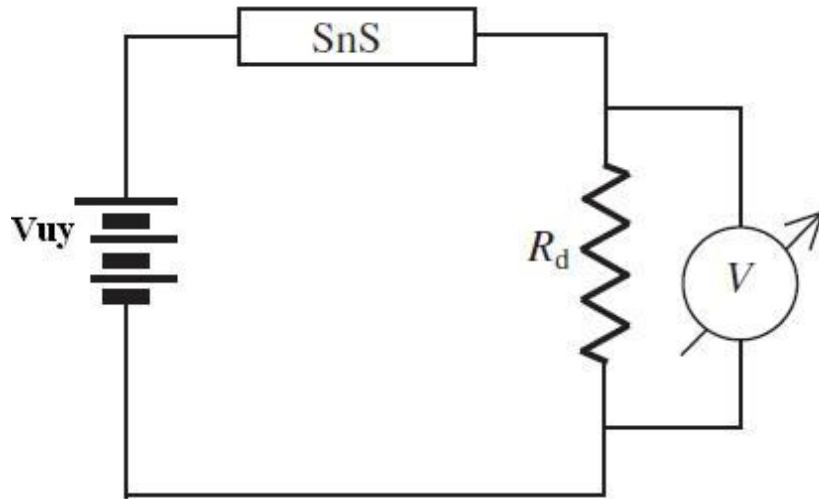
**Şekil 4.16.** SnS ince filmin direnci ( $\rho$ ), mobilitesi ( $\mu$ ) ve taşıyıcı yoğunluğu ( $n$ ) üzerinde depolama zamanının etkisi

Şekil 4.16. incelenirken mutlaka farklı depolama zamanlarında elde edilen bu filmlerin X-ışını desenleri de tekrar incelenmelidir. Şekillerden anlaşılabileceği gibi malzeme kristal yapıdan uzaklaşıp amorf yapıya yaklaştığı zaman direnç artmaktadır. Bu da filmin sahip olduğu taşıyıcı yoğunluğunun azalmasına sebep olmuştur. Önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi taşıyıcı yoğunluğu düştüğü zaman taşıyıcı mobilitesi yükselmiştir (Şekil 4.16.). Filmlerin yüksek dirence sahip olmalarının nedeni depolanma esnasında oluşan yapısal kusurlardır. Ek olarak gözlenen küçük tanecikler ve amorf yapı, depolanan filmlerin yüksek dirence sahip olmalarına neden olmuş olabilir (Wang, 2003).

Farklı sıcaklıklarda depolanan SnS ince filmlerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığını bulmak için JEOL JEE-4X Vacuum evaporator sisteminde indiyum buharlaştırılarak eşit büyüklükte düzlemsel kontaklar yapıldı. Kontak yapılan filmler Şekil 4.17. de gösterilen devreye bağlandı. Uygulanan sabit voltaj ( $V_{uy}=10\text{ V}$ ) olup kullanılan  $R_d$  direncinin değeri  $320\ 000\ \Omega$  dur. Filmlerin  $R_F$  direnç değerleri Şekil 4.17. de gösterilen devreye Kirchhoff kuralları uygulanarak elde edilen aşağıdaki eşitlik kullanılarak bulundu.

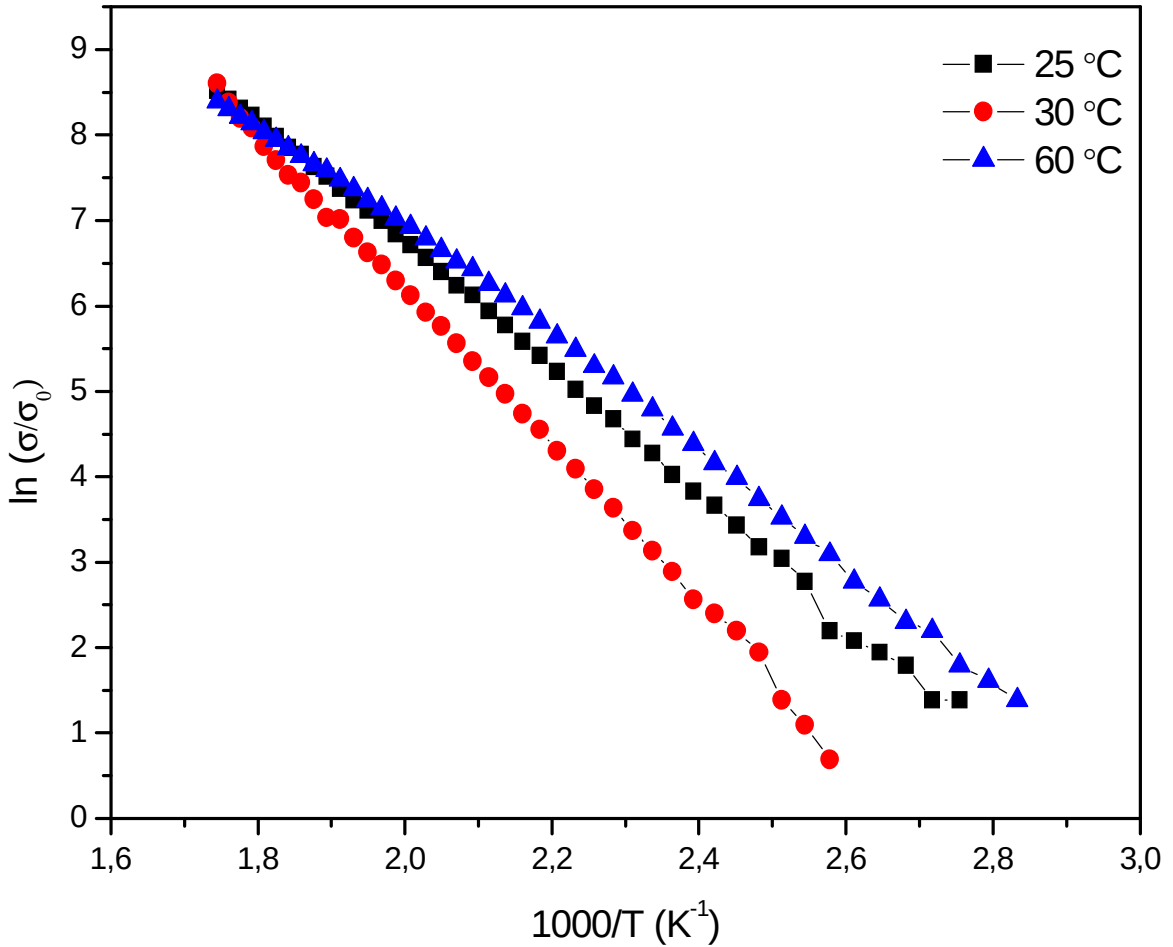
$$R_F = \frac{10V - V_{ölçülen}}{V_{ölçülen}} (R_d) \quad (4.5)$$

Direnci bilinen filmlerin iletkenlik değerleri  $R = \frac{L}{sA}$  formülü kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplama için filmlerin üzerine yapılan kontaklar arası mesafenin ve film kalınlıklarının tespit edilmesi gerekmektedir. Bulunan  $R_F$  değerlerinden  $s$  değerlerine ulaşılabilir.



**Şekil 4.17.** SnS filmlerinin elektriksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimini ölçmek için oluşturulan devrenin şekli

Yukarıdaki devreye yerleştirilen filmler 300 °C ye kadar ısıtıldı. Daha sonra her 5 °C lik sıcaklık düşüşüne karşılık gelen voltaj değerleri kaydedildi. Deneysel veriler eşitlik (3.48) de belirtilen Arrhenius eşitliğinde kullanılarak Şekil 4.18. de gösterilen  $\ln(\sigma/\sigma_0)$  nın  $1000/T$  ye göre değişimi çizildi.



**Şekil 4.18.** Farklı sıcaklıklarda depo edilen SnS ince filmlerin  $\ln(\sigma/\sigma_0)$  değerlerinin  $1000/T$  ye göre değişimi

Şekil 4.18. de gösterilen grafiğin eğimi bulunarak materyal için önemli olan aktivasyon enerji değeri belirlendi. 25-30-60 °C de depo edilen filmler için yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 0.531 eV, 0.529 eV ve 0.527 eV tur. Bulunan bu değerler S. Lopez ve A. Ortiz tarafından spray

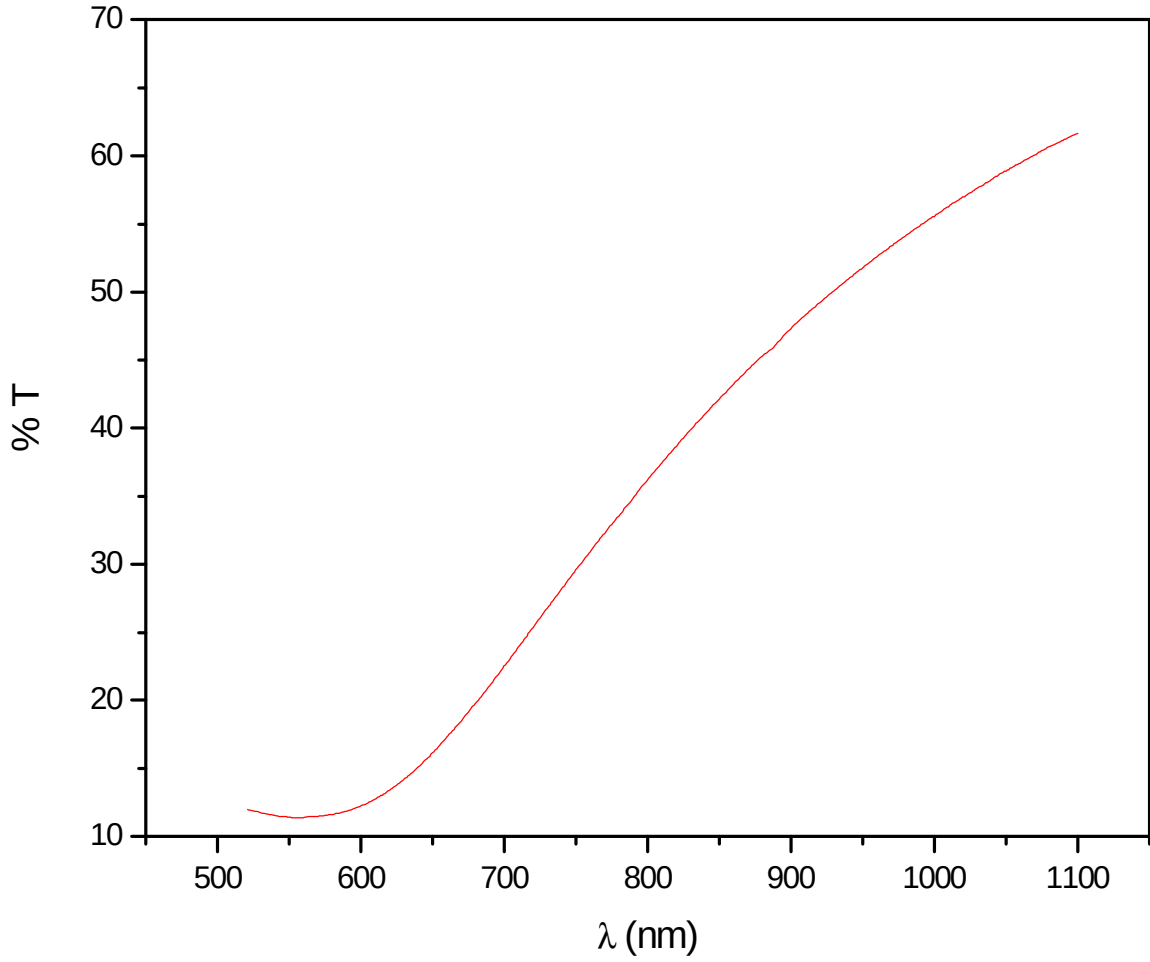
pyrolysis depolama yöntemi kullanılarak üretilen SnS ince filmler için bulunan 0.54 eV değeri ile uyum içindedir (Lopez, 1994).

Şekil 4.18. den tüm yarıiletken malzemelerde olduğu gibi filmlerin iletkenliğinin sıcaklığın artmasıyla arttığını görmekteyiz. SnS filmlerin aktivasyon enerjisi, bu bileşiğin p-tipi iletkenliğin oluşmasında önemli rol oynayan Sn boşluklarından kaynaklanan derin akseptör durumlarına atfedilir. SnS filmlerin aktivasyon enerji değeri; filmlerin kalınlığına, depolama tekniğine ve film kompozisyonuna bağlıdır (Devika, 2006).

#### **4.5. SnS İnce Filmlerin Oda Sıcaklığındaki Optik Özellikleri**

İnce filmlerin optik karakterizasyonu, bant aralığı enerjisi ve bant yapısı gibi fiziksel özellikleri hakkında bilgi verir. Kimyasal depolama yöntemiyle amorf cam alttabanlar üzerine depo edilen katkısız SnS ince filmlerin optik karakterizasyonunu belirlemek için oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik spektrum ölçümleri Perkin Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrofotometresi kullanılarak  $\lambda=190-1100$  nm dalga boyu arasında alındı. Sistemin önce zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edildi. Böylece numuneler üzerinden okunacak oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri alttaban soğurmasından bağımsız hale getirildi.





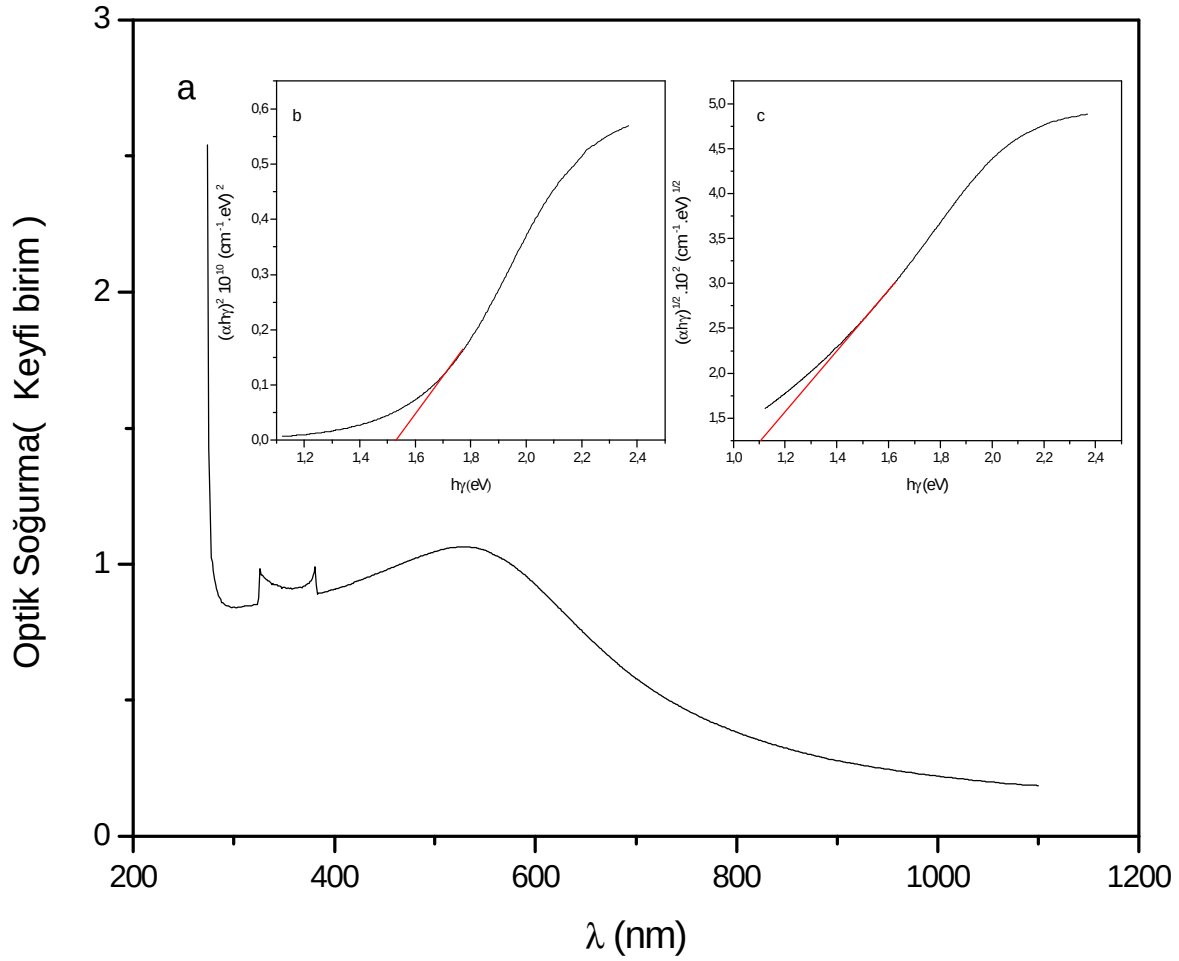
**Şekil 4.19.** 25 °C de 24 saatte depolanan 210 nm kalınlıklı SnS ince filmin optik geçirgenliğinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi

Şek.4.19. incelendiğinde ışığın dalga boyu azaldıkça SnS ince filmin geçirgenliğinin azaldığı ve 550 nm dalga boyunda filmin gelen ışığı soğurdu tespit edildi.

Geçirgenlik miktarı yardımıyla gelen foton başına soğrulan foton sayısının miktarını belirten soğurma sabitini belirleyip buradan da optik bant aralığı değeri bulunabilir. Optik bant aralığı değerini bulabilmek için foton enerjisiyle optik soğurma değeri arasındaki aşağıdaki bağıntıdan yararlanıldı.

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g)^n \quad (4.6)$$

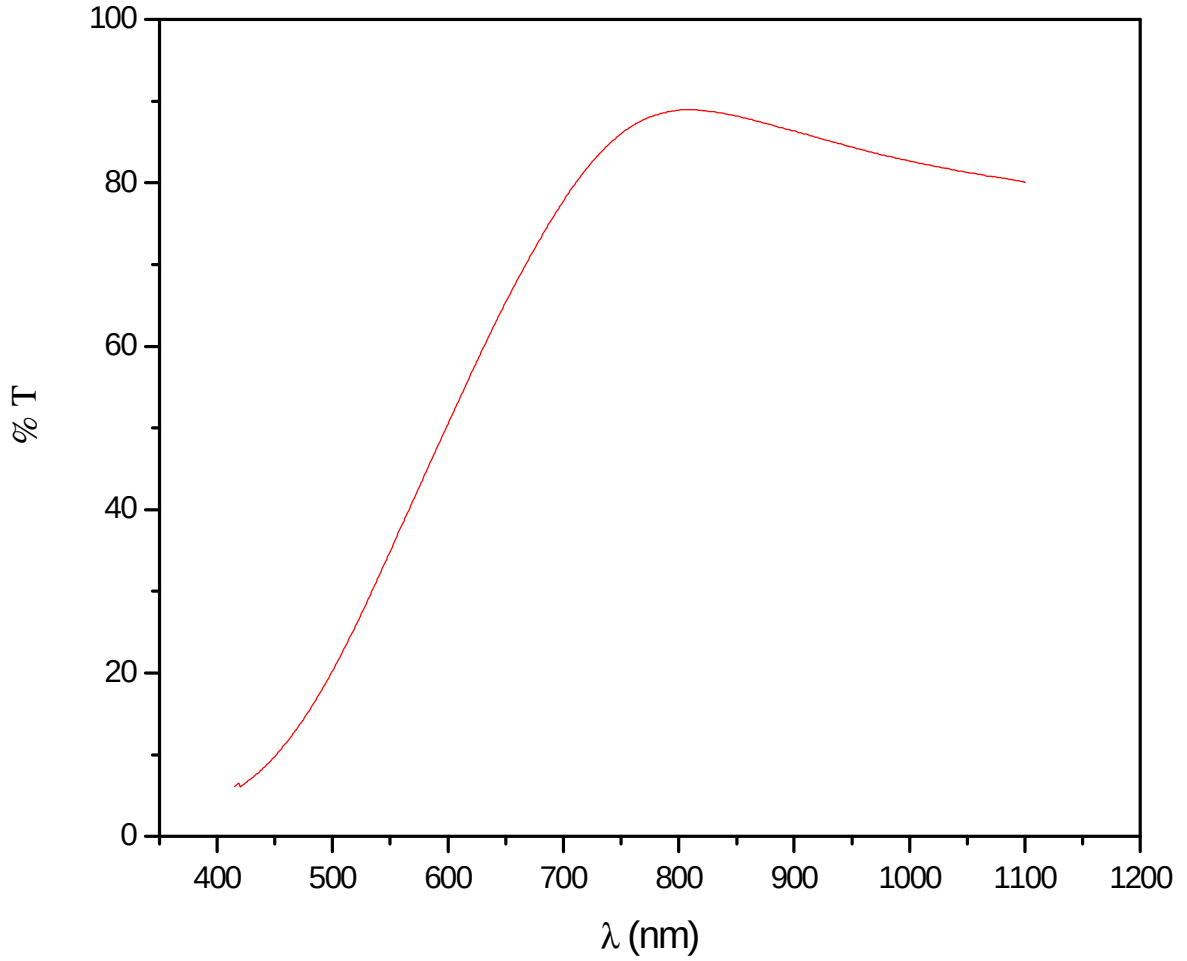
Burada  $E_g$  bant enerji aralığı,  $\alpha$  soğurma sabiti,  $n$  elektronik geçişin doğasına bağlı olarak 1/2 ve 2 değerini alan bir sabit ve  $h$  Planck sabitidir.  $n$  izinli doğrudan geçişler için 1/2 değerini alırken, izinli dolaylı geçişler için 2 değerini alır. Foton enerjisine soğurma sabitinin bağıllığı, çalışılan enerji bant yapılarında ve elektronların geçiş tipinde önemlidir. Bir kristal veya polikristalde hem doğrudan hem de dolaylı optik geçişler, materyalin bant yapısına bağlıdır. Buna dayanarak bazı yazarlar yaptıkları çalışmalar sonunda SnS filmleri optik geçirgenlikleri bakımından doğrudan yarıiletken olarak sınıflandırırken bazıları da dolaylı yarıiletken olarak sınıflandırmışlardır. Bundan dolayı çalışmamız esnasında hem doğrudan hem de dolaylı bant aralığı değerleri bulunmaya çalışıldı.  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  grafiğinin lineer kısmının  $hu$  eksenini kestiği nokta bize doğrudan izinli geçişler için yasak enerji aralığını verirken  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  grafiğinin lineer kısmının  $hu$  eksenini kestiği nokta da dolaylı izinli geçişler için yasak enerji aralığını verir.



**Şekil 4.20.** 25 °C de 24 saatte depolanan SnS ince filmin oda sıcaklığındaki a) optik soğurma spektrumu b)  $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$  c)  $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu)$  göre değişimi

25 °C de 24 saatte depolanan 210 nm kalınlıklı SnS ince filmde soğurma spektrumu dikkatli incelendiğinde soğurmanın 692 nm de başladığı ve 533 nm de merkezlenen bir soğurma piki olduğu gözlemlendi. Filmin soğurması 381 nm de artarak devam etti.  $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$  ve  $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu)$  grafikleri üzerine yapılan fitler sonucunda izinli doğrudan enerji aralığı 1.52 eV izinli dolaylı geçiş için enerji aralığı 1.1 eV olarak bulundu.

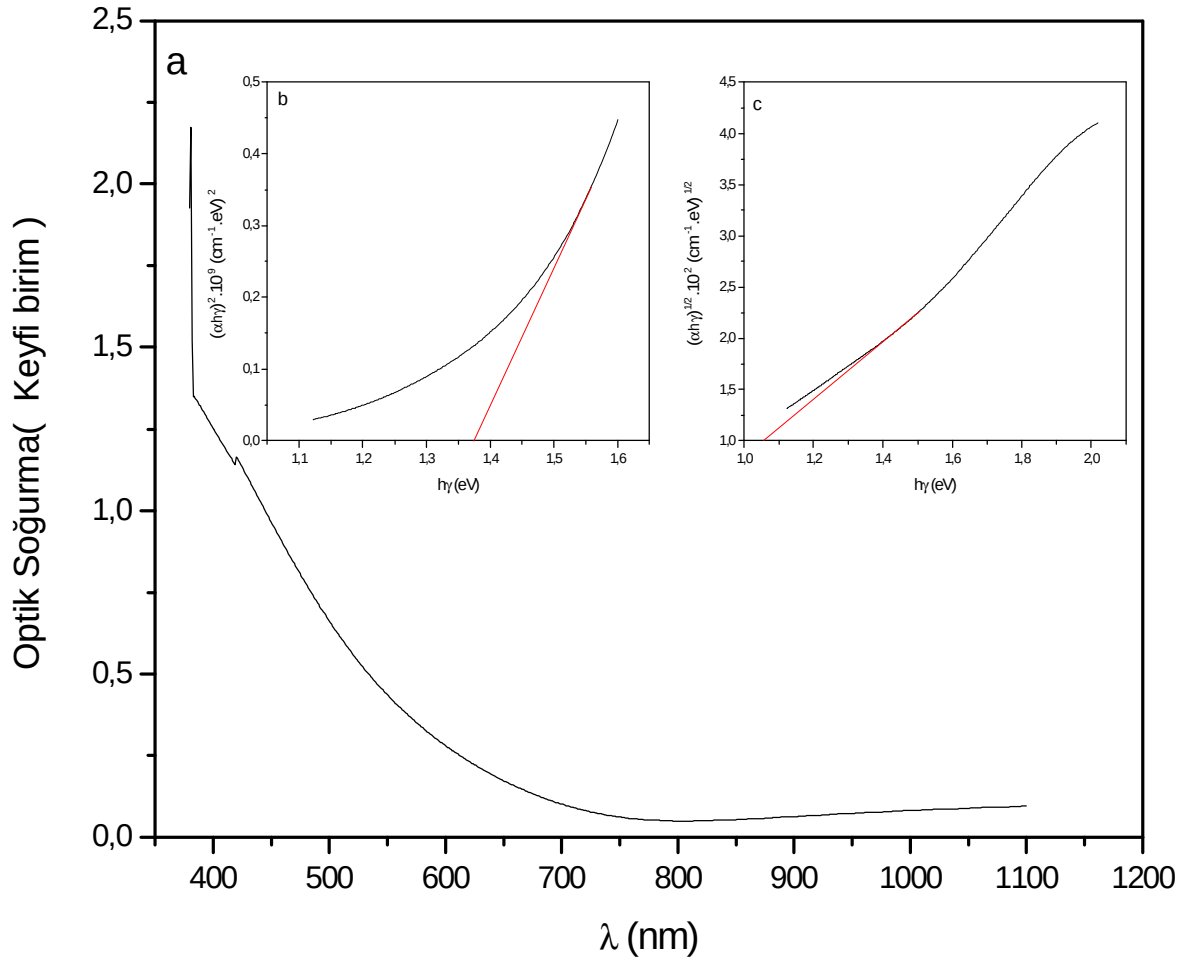
27 °C de 24 saatte depo edilen SnS filmin oda sıcaklığında çekilen geçirgenlik eğrisi Şekil 4.21. de gösterildi.



**Şekil 4.21.** 27 °C de 24 saatte depolanan 520 nm kalınlıklı SnS ince filmin optik geçirgenliğinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi

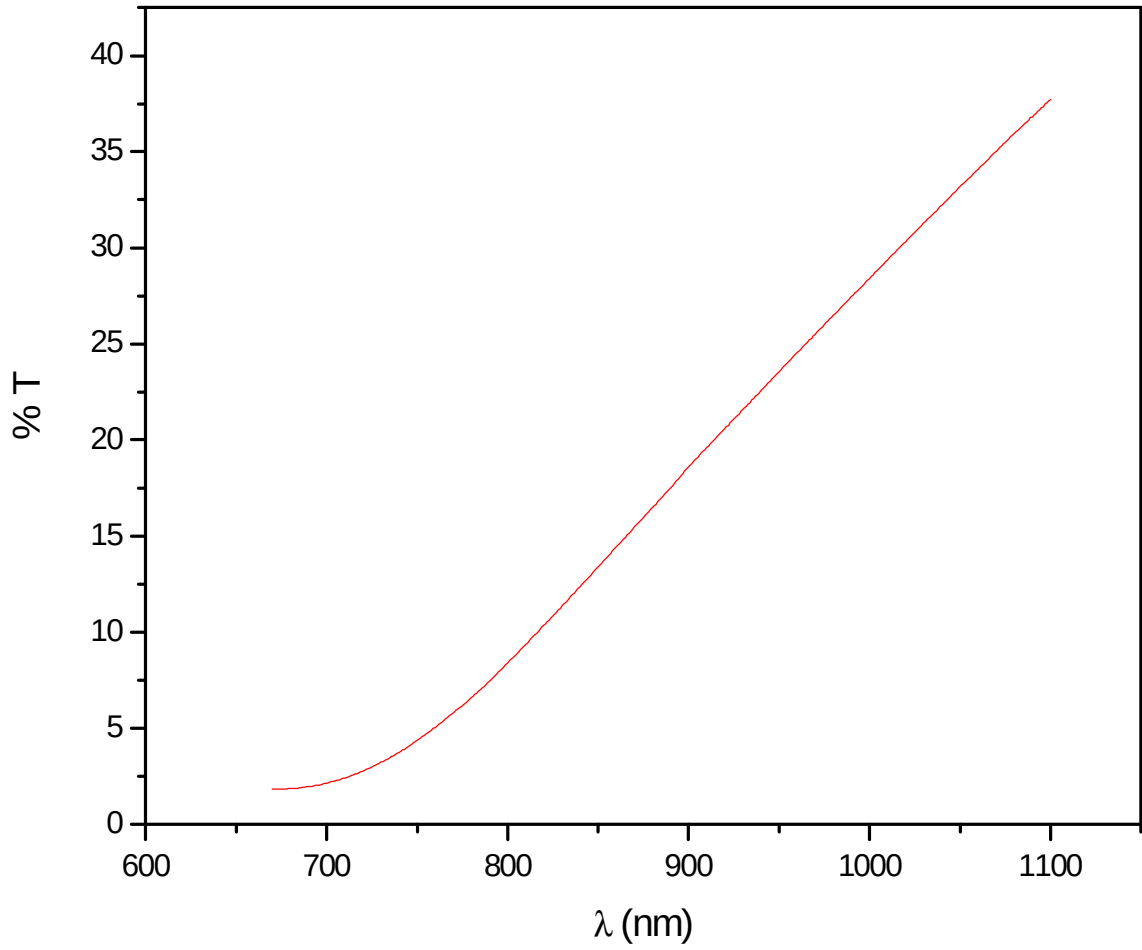
Şekil 4.21. incelendiğinde ışığın dalga boyu azaldıkça SnS ince filmin geçirgenliğinin azaldığı ve 420 nm dalga boyunda filmin gelen ışığı soğurdu tespit edildi.

Şekil 4.22. de gösterilen soğurma spektrumuna sahip SnS ince filmde soğurmanın 702 nm de başladığı ve 381 nm de maksimum bir değere ulaştığı gözlemlendi.  $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$  ve  $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu)$  grafikleri üzerine yapılan fitler sonucunda izinli doğrudan ve dolaylı enerji bant aralığı sırasıyla 1.37 eV ve 1.05 eV değerleri alındığı bulundu.



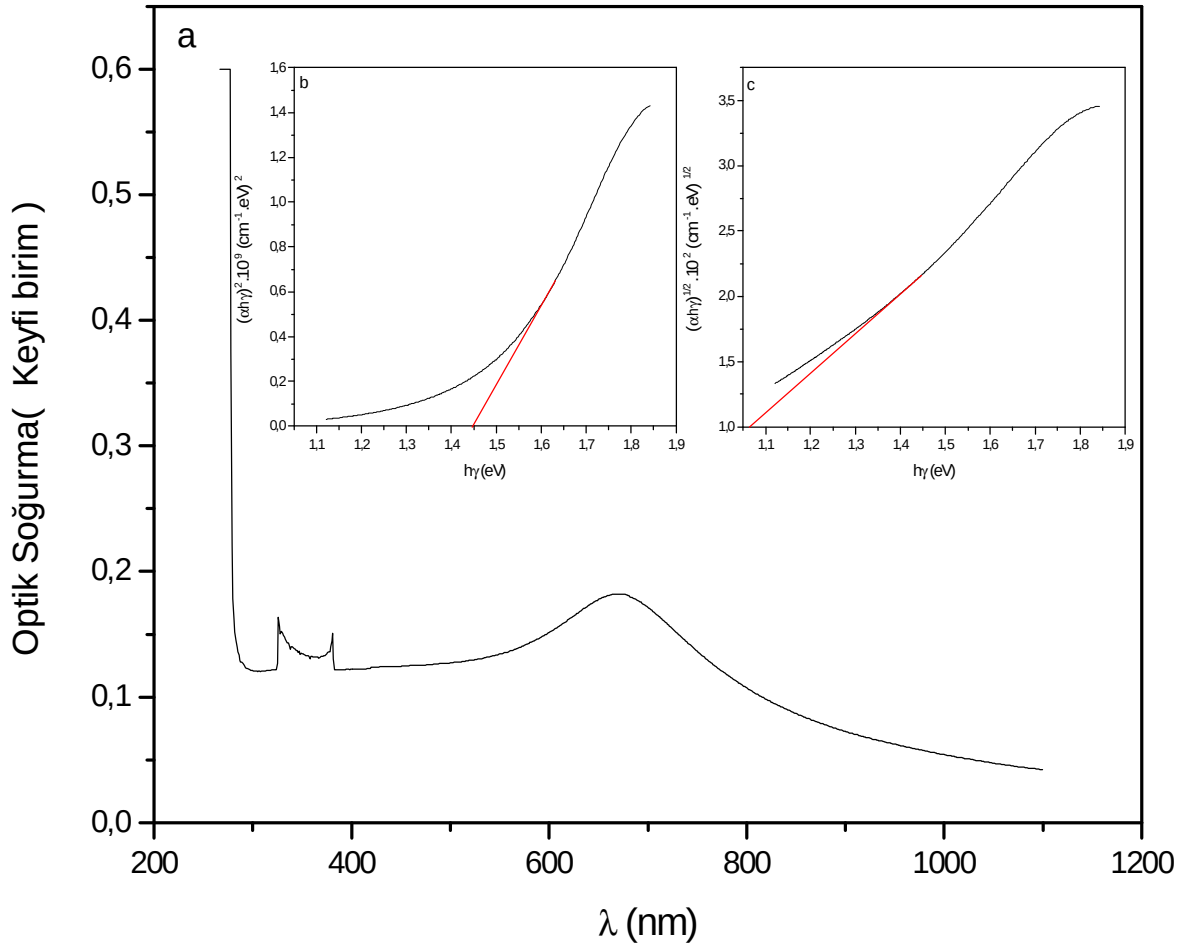
**Şekil 4.22.** 27 °C de 24 saatte depolanan SnS ince filmin oda sıcaklığındaki a) optik soğurma spektrumu b)  $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$  c)  $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu)$  göre değişimi

30 °C de 24 saatte depo edilen SnS filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrisi Şekil 4.23. de gösterildi.



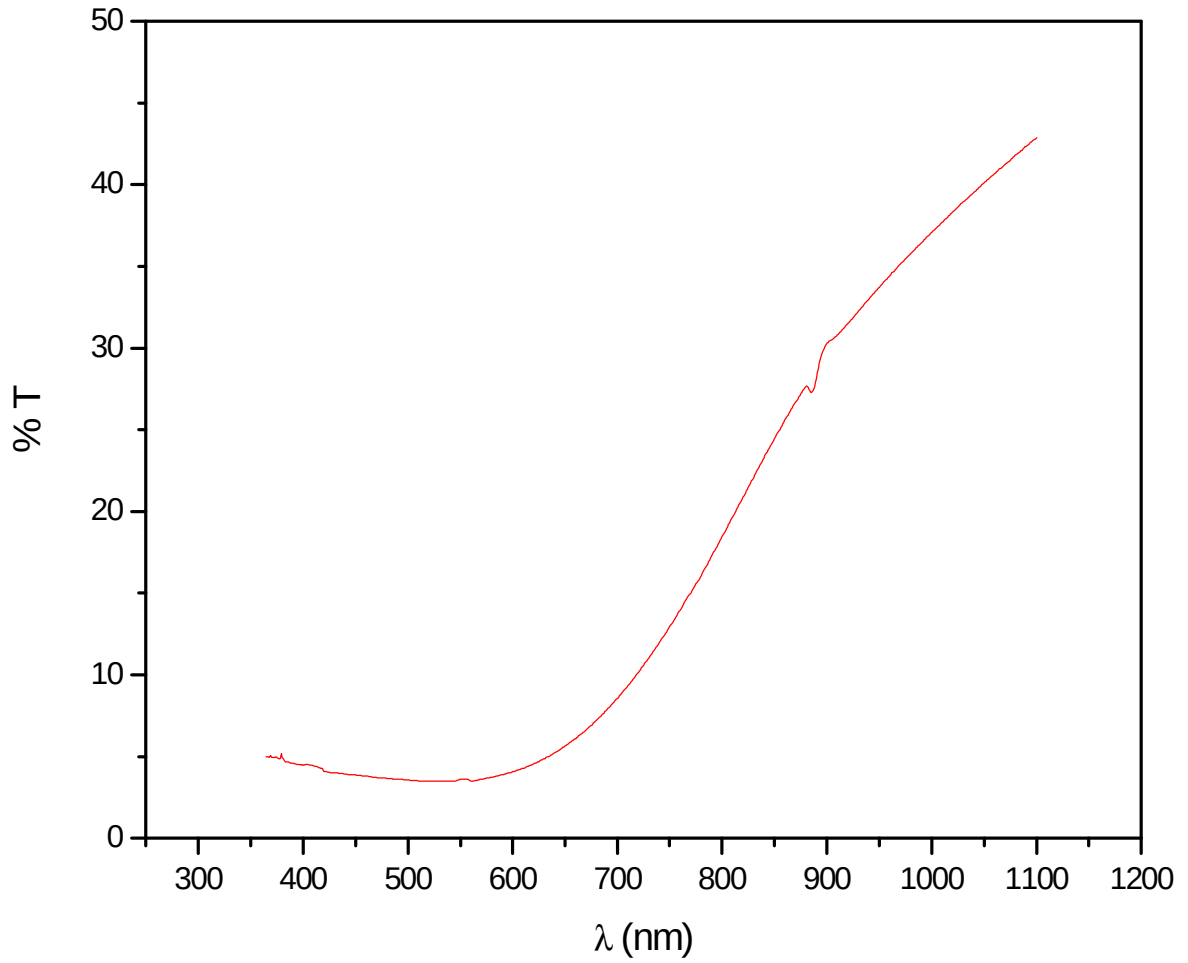
**Şekil 4.23.** 30 °C de 24 saatte depolanan 615 nm kalınlıklı SnS ince filmin optik geçirgenliğinin oda sıcaklığındaki dalga boyuna bağlı değişimi

30 °C de 24 saatte depolanan 615 nm kalınlıklı SnS ince filmin soğurma spektrumundan soğurmanın 854 nm de başladığı, 667 nm de pik yaptıktan sonra azalma gösterdiği ve 300 nm de soğurmanın tekrar başladığı belirlendi. Bu filmin izinli doğrudan enerji aralığı 1.44 eV dolaylı geçiş için tahmin edilen enerji aralığı 1.06 eV olarak hesaplandı.



**Şekil 4.24.** 30 °C de 24 saatte depolanan SnS ince filmin oda sıcaklığındaki  
a) optik soğurma spektrumu b)  $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$  c)  $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu)$   
göre değişimi

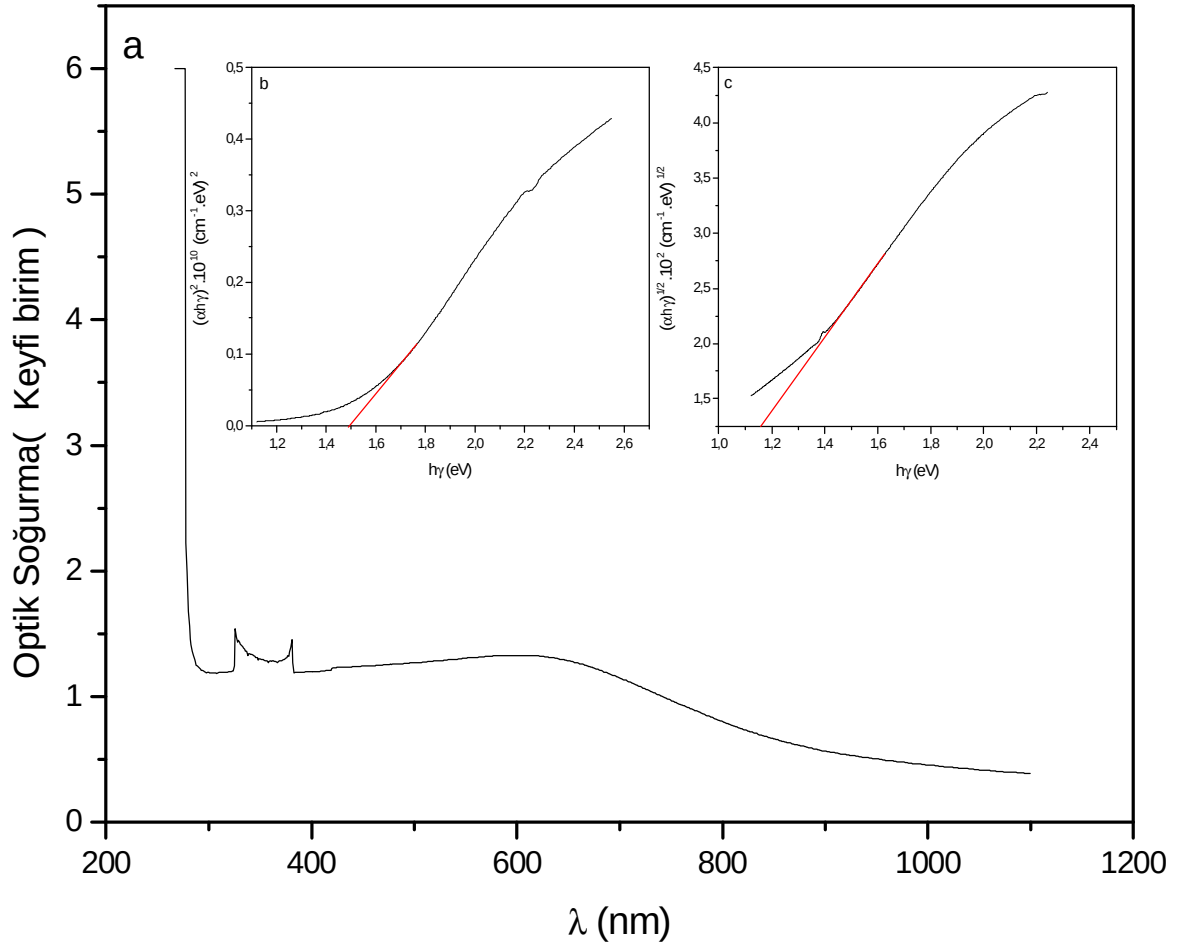
60 °C de 6 saatte depo edilen SnS filmin oda sıcaklığındaki geçirgenlik eğrisi Şekil 4.25. de gösterildi. İlgili şekil incelendiğinde ışığın dalga boyu azaldıkça SnS ince filmin geçirgenliğinin azaldığı ve 560 nm dalga boyunda filmin gelen ışığı soğurduğu tespit edildi.



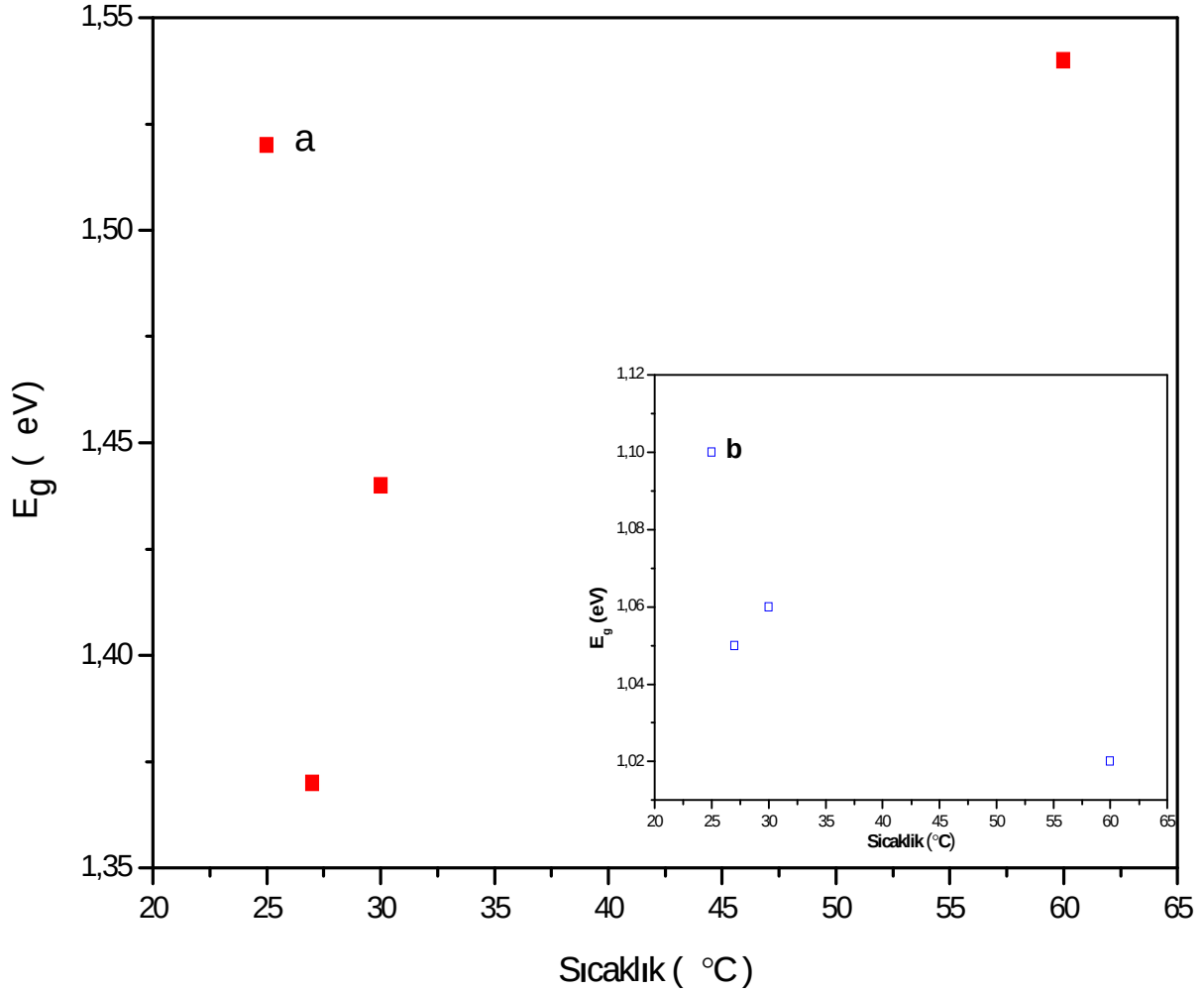
**Şekil 4.25.** 60 °C de 6 saatte depolanan 408 nm kalınlıklı SnS ince filmin optik geçirgenliğinin oda sıcaklığındaki dalga boyuna bağlı değişimi

Şekil 4.26. da görüldüğü gibi 60 °C de 6 saatte depolanan 408 nm kalınlıklı SnS ince filmin soğurma spektrumundan soğurmanın 850 nm de başladığı ve 300 nm dalga boyu civarlarında arttığı belirlendi. Bu filmin doğrudan enerji aralığı 1.49 eV, dolaylı geçiş için belirlenen enerji aralığı 1.12 eV dur.





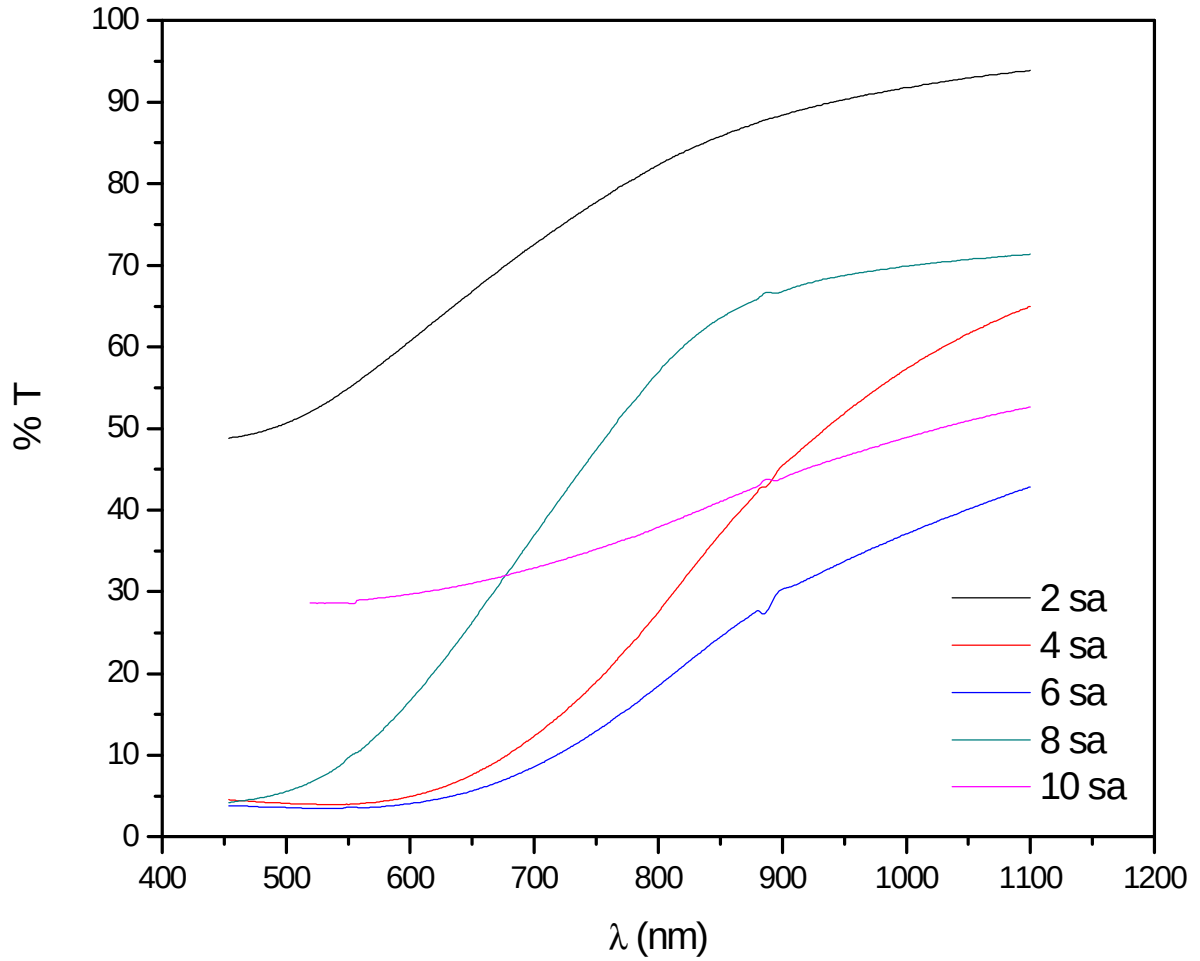
**Şekil 4.26.** 60 °C de 6 saatte depolanan SnS ince filmin oda sıcaklığındaki  
a) optik soğurma spektrumu b)  $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$  c)  $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu)$  göre  
değişimi



**Şekil 4.27.** Farklı sıcaklıklarda depolanan SnS ince filmlerin a) doğrudan b) dolaylı bant aralığının değişimi

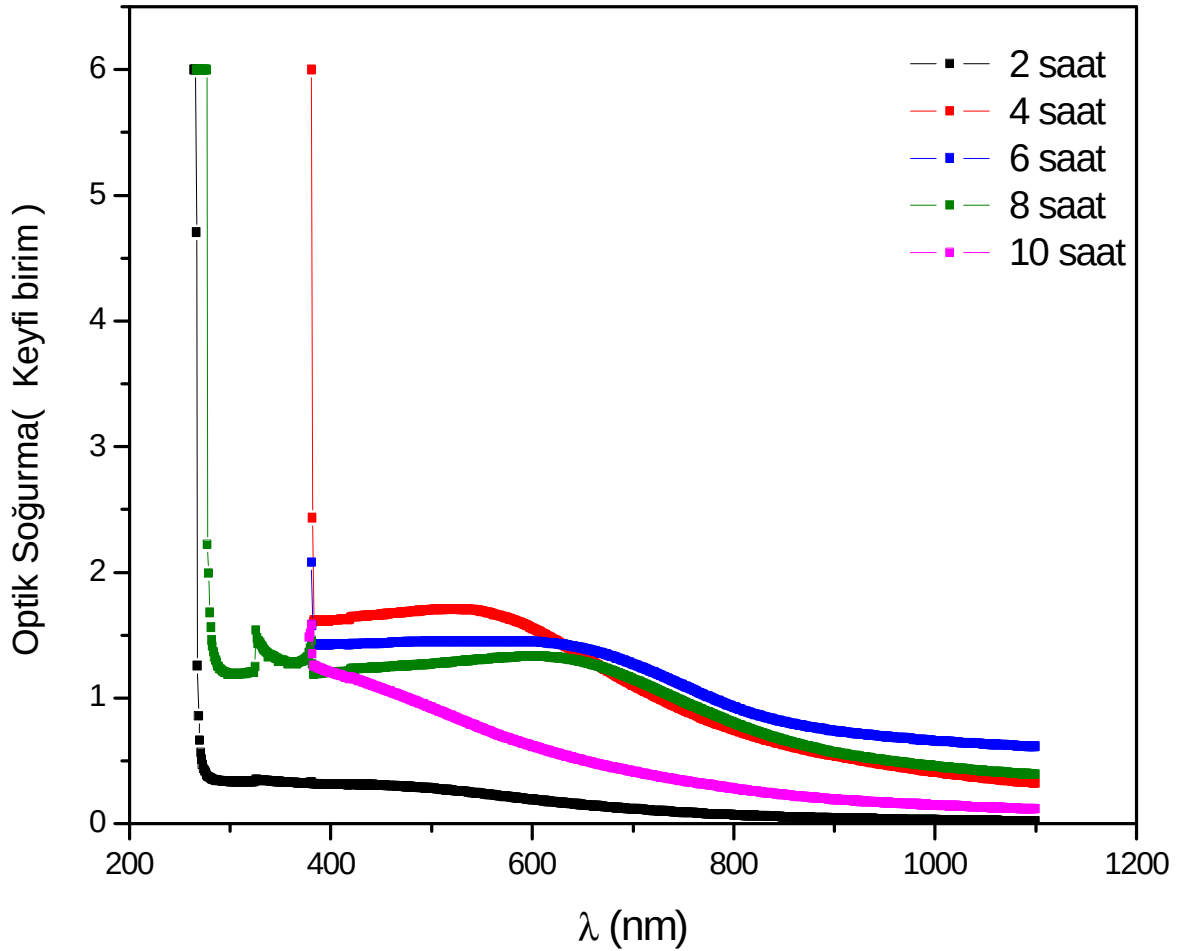
İnce filmlerin sıcaklık-doğrudan ve dolaylı bant aralık değerlerinin değişimi Şekil 4.27. de gösterildi. Şekilden 27-60 °C aralığında üretilen filmlerde doğrudan bant aralığı değerinin depolama sıcaklığıyla arttığı görülmektedir. Ogah ve arkadaşları da optik enerji bant aralığının filmin kalınlığı, depolama sıcaklığı, alttaban sıcaklığı gibi faktörlerden dolayı değiştiğini tespit etmişlerdir (Ogah, 2009).

60 °C sıcaklıkta 2-4-6-8-10 saatte depolanan SnS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrileri Şekil 4.28. de gösterildi.



**Şekil 4.28.** 60 °C de 2-4-6-8-10 saatte depolanan SnS ince filmlerin optik geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi

60 °C de depolanan polikristal SnS ince filmlerin geçirgenlikleri 2-4-6 saat de üretilen filmlerde kalınlık artıkça azaldığı ve 2 saatte üretilen film ince olduğu için kısa dalga boylarında geçirgenliğinin sıfıra ulaşamadığı Şekil 4.28.den görülmektedir. Kalınlık arttığı zaman film daha çok fotonu soğurduğu için bu sonuç beklenmektedir ( Ogah 2008, Rao 2009 ).

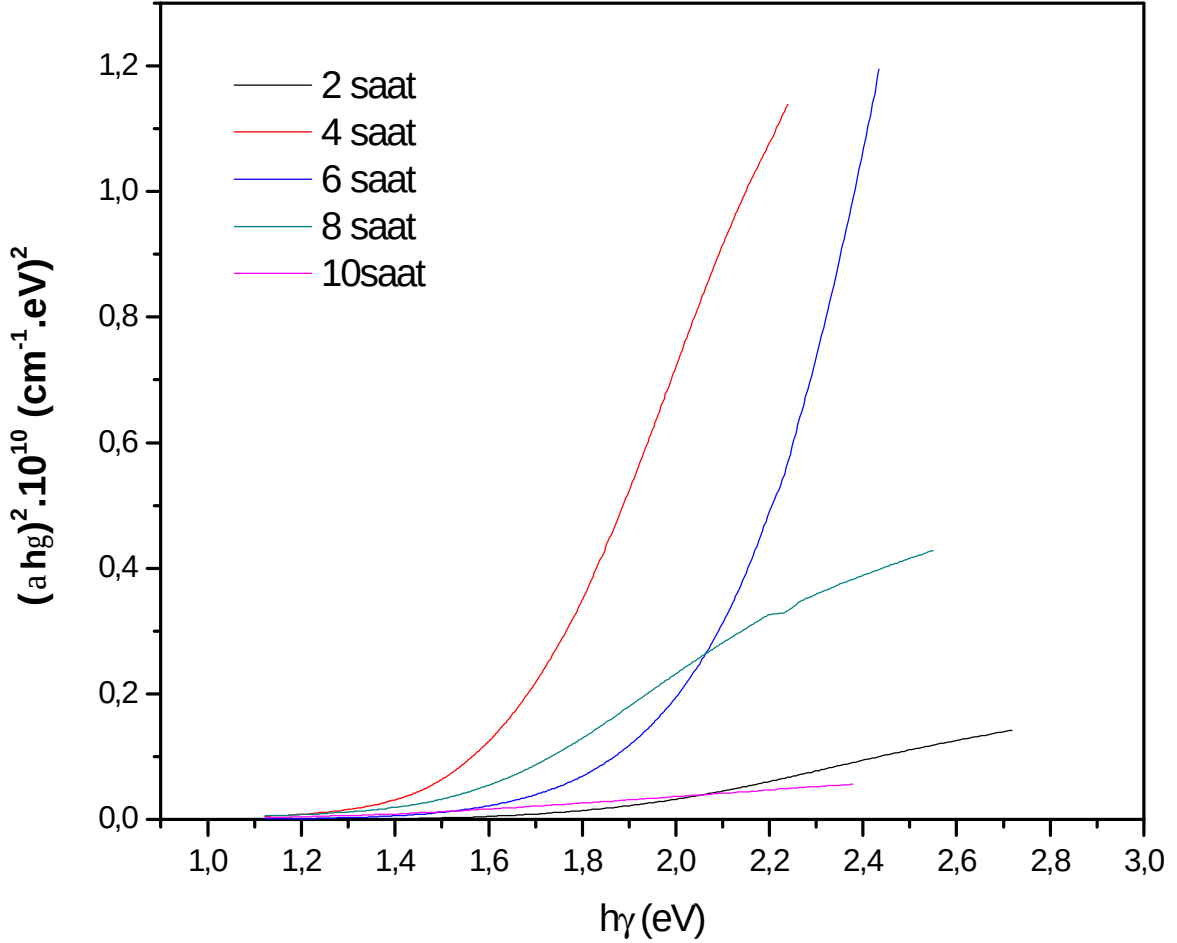


**Şekil 4.29.** 60 °C de 2-4-6-8-10 saatte depolanan polikristal SnS ince filmlerin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu

Şekil 4.29. farklı kalınlıklarda üretilen filmlerin dalga boylarının bir fonksiyonu olarak optik soğurma eğrilerini göstermektedir. Temel soğurma kenarından farklı olarak dalgali doğası, alttaban-film ve film hava ara yüzeyinden kaynaklanan girişim saçaklarından dolayıdır. Filmler kırmızı ötesi bölgede düşük soğurma gösterirken mor ötesi bölgede yüksek soğurma gösterdikleri şekilde görülmektedir.

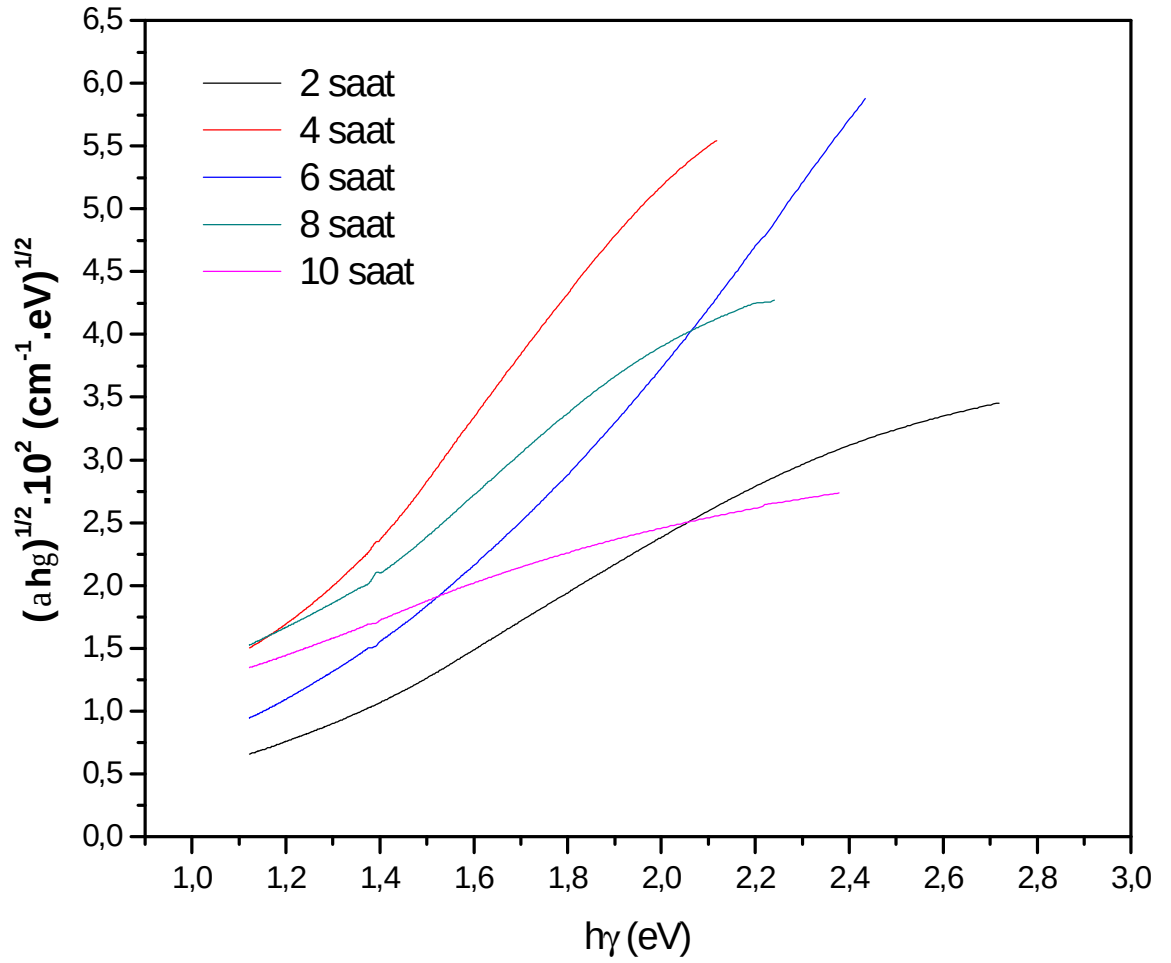
Filmlerin tamamı SnS'nin soğurmasının başlangıcı olan 900 nm nin altında bir soğurma kenarı gösterdi. Ayrıca SnS filmler için hesaplanan optik soğurma sabitinin  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  den daha büyük olduğu bulundu. Bu sonuca dayanarak da ince

tabakaların gelen radyasyonun çoğunu soğurduğu ve ince film güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabilmek için yeterli olduğu sonucuna varıldı.



**Şekil 4.30.** 60 °C de 2-4-6-8-10 saatte depolanan polikristal SnS ince filmlerin  $(\alpha h\gamma)^2$  nin foton enerjisi ( $h\gamma$ ) ye göre değişimi

Şekil 4.30. da doğrudan optik bant aralığı değerinin depolama zamanına göre değişimi gösterilmektedir.



**Şekil 4.31.** 60 °C de 2-4-6-8-10 saatte depolanan polikristal SnS ince filmlerin  $(\alpha h\gamma)^{1/2}$  nin foton enerjisi ( $h\gamma$ ) ye göre değişimi

Filmin alttaban sıcaklığı, çözelti yoğunluğu vs depolama şartları sabit tutulduğunda enerji bant aralığının film kalınlığına bağlı olduğu önceki çalışmalarla da doğrulanmıştır (Ogah, 2008). Yaptığımız çalışmada film kalınlığı artıkça doğrudan bant aralığı değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Benzer bir gözlem termal buharlaştırmayla Tyagi ve Vedeshwar tarafından üretilen  $\text{CdI}_2$  filmlerinde de gözlenmiştir (Tyagi, 2001). Fakat 8 saatte üretilen filmin doğrudan enerji bant aralığı değeri 1.92 eV olarak hesaplandı. SnS ince filmlerin doğrudan enerji bant aralığı değeri olan 1.3-1.5 eV aralığından çok farklı bir değer bulunmasının sebebi filmdeki stoikometrik sapma veya zayıf kristallenmenin bir sonucu olabilir. Çünkü

filmlerin polikristalliği optik soğurma davranışını, dolayısıyla da spektrumdan çıkarılan enerji aralığı değerini etkiler (Kanzari, 2000).

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu çalışmada cam alttaban üzerinde SnS ince filmler kimyasal depolama yöntemi kullanılarak oluşturuldu. Kimyasal depolama yöntemi; ucuz, hazırlaması kolay ve gerekli aletleri herhangi bir kimya laboratuvarında bulunabilecek bir yöntem olmasına rağmen, alttaban üzerinde çalışılan malzemeyi oluşturmak için reaksiyonun yavaş olmasını sağlayacak şartların oluşturulması gerekir. Reaksiyon hızını ayarlamak için farklı öncüller, sıcaklık ve pH içeren birden fazla parametre kontrol edilmelidir. Yüzeye homojen olarak tutunmuş yapısal kusurların çok az olduğu filmler elde edebilmek için depolama süresi, sıcaklık, öncül maddeleri ve oranları değiştirildi. SnS ince filmini oluştururken Sn kaynağı olarak kovalent yapıya sahip  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bileşiği yerine iyonik yapılu  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiği tercih edildi. Sn'nin çözeltide yavaş oluşmasını sağlayarak tepkimenin yavaş gerçekleşmesi ve çökelpmenin hemen olmasını engellemek için trietholamine bileşiği kullanıldı. Deneysel çalışma sırasında da çözeltiye trietholamine konulmadığı zaman alttaban ve cam kabın üzerinde film oluşmadığı çökelpmenin de çok çabuk gerçekleştiği gözlemlendi. S kaynağı olarak thioacetamide,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CSN}_2\text{H}_4$  bileşikleri kullanıldı. Fakat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CSN}_2\text{H}_4$  bileşiklerini içeren çözeltilerde çökelpmenin thioacetamide ile karşılaştırıldığında çok hızlı olduğu dolayısıyla da cam alttaban üzerinde film oluşmadığı gözlemlendi. Metal bağlarını düzenlemesi için trisodyum sitrat bileşiği ve EDTA tuzu kullanıldı. EDTA tuzu kullanılarak yapılan denemelerde istenilen sonuçlar elde edilemediğinden trisodyumsitrat bileşiğinin kullanılmasına karar verildi. pH değerini sabitlemek içinde tampon kullanıldı ve tüm deneysel çalışma boyunca pH değeri 10.7 de tutuldu. Bu deneysel çalışmalar sonunda filmlerin kalınlık ve sıcaklık gibi diğer parametrelerini incelemek için oluşturulan kimyasal çözeltinin,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , trietholamine (TEA), thioacetamide (TA), trisodyum sitrat tuzu (TSS) ve pH=10.7 lik bir tampon içermesine karar verildi.

25-27-30-40-50-60 °C de SnS ince filmi cam alttaban üzerinde oluşturulmaya çalışıldı. Fakat 40-50 °C de yapılan çalışmalar sonucunda cam üzerinde film oluşmadığı gözlemlendi. 25-27-30-60 °C sıcaklıklarda elde edilen filmler koyu kahverengi renge dönüşmüş oldukları tespit edildi. Bu filmlerin XRD desenleri



incelendiğinde polikristal, örgü parametre değerlerinin 39-0354 nolu PDF kartındaki değerlerle uyumlu ve ortorombik yapıya sahip oldukları belirlendi. Filmlerin tamamında çözeltide olması gerekenden fazla kalay öncülü kullanıldığı için Sn piki gözlemlendi.

Farklı sıcaklıkta elde edilen filmlerin SEM mikro yapılarının incelenmesi sonucunda farklı görüntüler tespit edildi. 25-30 °C de depolanmış SnS ince film büyük yığılmalara sahipken 27-60 °C de depolanmış SnS ince film iğnenin şekline benzeyen taneciklere sahip olduğu tespit edildi. Bu farkın büyüme ve çekirdekleşme süreçlerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünüldü. XRD ve SEM sonuçlarına göre 27 °C de 24 saatte depolanan SnS filmlerin iyi olduğu bulundu.

Depolanma zamanının kristoğrafik düzlemlere etkisini gözlemlemek için 60 °C de 2-4-6-8-10 saatte filmler elde edildi. Depolanan tüm filmlerin pikleri PDF#39–0354 nolu standart kartın difraksiyon verileriyle karşılaştırılarak indislendi ve ortorombik yapıya sahip oldukları belirlendi. Farklı sıcaklıklarda elde edilen filmlerdeki gibi bu filmlerde de Sn ait bir pik tespit edildi. 6 saatten daha uzun depolama sürelerinde film tabakalarının pürüzlü bir yapıya sahip olduğu ve 10 saatten daha uzun depolama zamanlarında SnS ince filmleri oluşturmak için yapılan denemelerde filmin alttabandan çıktığı görüldü. Böylece depolanma süresinin film oluşumunda önemli bir kriter olduğu teyit edilmiş oldu. Morfolojik özellikleri üzerinde depolama zamanının etkisini gözlemek için çekilen SEM görüntülerinden 6 saatte kadar depolanan filmler için zaman arttıkça kümeleşme sayısının arttığı görüldü.

XRD ve SEM görüntülerine göre alttaban üzerindeki kümeleşme ve yapışma oranı azaldıkça filmler kristal yapıdan uzaklaşıp amorf yapıya yaklaştılar. EDX analiz çalışması SnS ince filmin stoikometrike yakın bir kompozisyona sahip olduğu tespit edildi.

Düşük sıcaklıklarda elde edilen filmlerin Hall ölçümleri sonunda tüm filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğu, dirençlerinin  $5.295 \times 10^6 - 2.459 \times 10^6$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ), mobilitelerinin  $2.576 - 5.894 \times 10^1$   $\text{cm}^2/\text{V.s}$  aralığında değerler aldığı bulundu. 2-10 saat aralığında depo edilen filmler p-tipi iletkenlik gösterdiği fakat filmlerin kristal yapıdan uzaklaşıp amorf yapıya yaklaştığı zaman direnç değerinin  $2.158 \times 10^5$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

den  $1.235 \times 10^6$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) değerine yükseldiği belirlendi. Mobilite değeri  $1.691 \times 10^1$ - $1.275 \times 10^2$  aralığında değerler aldı. Depo edilen filmlerin dirençlerinin yüksek olduğu tespit edildi. Bu filmlerin polikristal doğasına sahip olduğu için tanecik sınır etkilerinden kaynaklandığı düşünüldü. 25-30-60 °C de depo edilen filmler için yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 0.531 eV, 0.529 eV ve 0.527 eV tur.

Tüm filmlerde ışığın dalga boyu azaldıkça geçirgenlik azaldı ve 900 nm de yaklaşık % 40 oranında geçirgenlik gösterdiler. Farklı sıcaklıklarda üretilen filmlerde doğrudan bant aralığı değerinin 1.37 eV dan 1.54 eV da depolama sıcaklığıyla arttığı görüldü. 60 °C de 2-10 saat aralığında depolanan polikristal SnS ince filmlerin geçirgenlikleri kalınlık artıkça azaldı. Fakat amorf alttabana tutunmanın azaldığı 8-10 saatte üretilen filmler geçirgenlik miktarında değişimler gözlemlendi. Doğrudan bant aralığı değerinin kalınlık artıkça 1.6 eV dan 1.3 eV da kaydığı tespit edildi. Kalınlıktaki artışla birlikte optik bant aralığındaki bu kayma kimyasal depolama metoduyla elde edilen yarıiletken ince filmlerde yaygın olarak gözlenen bir olaydır. Fakat 8 saatte üretilen filmin direk enerji bant aralığı değeri 1.92 eV olarak belirlendi. SnS ince filmin alabileceği doğrudan enerji bant aralığı değerinden çok farklı bir değer bulunmasının sebebi filmdeki stoikometrik sapma veya zayıf kristallenmenin bir sonucu olabileceği düşünüldü.

Filmlerin tamamı SnS'nin soğurmasının başlangıcı olan 900 nm nin altında bir soğurma kenarı gösterdi. Ayrıca SnS filmler için hesaplanan optik soğurma sabitinin  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  den daha büyük olduğu bulundu. Bu sonuca dayanarak da ince tabakaların gelen radyasyonun çoğunu absorbe ettiği ve ince film güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabilmek için yeterli olduğu sonucuna varıldı.

**5.1. Öneriler**

Filmlerin kristalliğini artırmak için metal bağlarını düzenleyen öncülün miktarı veya depolama sıcaklığı artırılabilir. Kristalliğin artmasıyla filmin sahip olduğu kusurlar ve tanecik sınırları arasındaki boşluklar azalabilir. Böyle bir yapıya sahip olan filmin direnç değerinin azalacağı dolayısıyla da iletkenliğinin artacağı düşünülebilir. Malzemenin kristalliğini artırmak için diğer bir alternatif yolda üretilen polikristal SnS ince filmi azot ortamında tavlama yapılabilir. Kristalliğini artırmış, yüzeye homojen tutunmuş, mobilitesi yüksek ve direnci düşük bir ince film elde ettikten sonra bu filmleri oksijen ortamında tavlayıp SnO<sub>2</sub>'yi farklı bir yolla elde etmek ilerde düşünülebilir. Ayrıca n-tipi bir malzeme olan ve güneş pillerinde pencere materyali olarak iyi bir aday olan CdS'ü kullanarak kimyasal depolama yöntemiyle güneş pili yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- AVELLANEDA D., DELGADO G., NAIR M., NAIR P., 2007. Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 515:5771–5776.
- AZAROFF L., 1960. Introduction to solids. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 310-350.
- CHENG S., CHEN Y., HUANG C., CHEN G., 2006. Characterization of SnS films prepared by constant – current electro–deposition. *Thin Solid Films*, 500:96–100.
- CHENG S., CHEN Y., HE Y., CHEN G., 2007. The structure and properties of SnS thin films prepared by pulse electro-deposition. *Materials Letters*, 61:1408–1412.
- CHOPRA L., KAUR I., 1983. Thin film device applications. Plenum press. New York 1s.
- CULLITY B., 1967. Elements of x-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company Inc. USA, 4-10.
- DEVIKA M., REEDY N., RAMESH K., GUNASEKHAR K., GOPAL E., REDDY K., 2006. Influence of annealing on physical properties of evaporated SnS films. *Semiconductor Science and Technology*, 21:1125-131.
- DEVIKA M., REEDY N., RAMESH K., SUMANA H., GUNASEKHAR K., GOPAL E., REDDY K., 2006. The effect of substrate surface on the physical properties of SnS films. *Semiconductor Science and Technology* 21:1495-1501.
- EL-NAHASS M., ZEYADA H., AZİZ M., EL-GHAMAZ N., 2002. Optical properties of thermally evaporated SnS thin films. *Optical Materials*, 20 :159–170.
- ENGİN R. 1995. Güneş pilleri, Van 32-33.
- GARNIER J., BOUTEVILLE A., HAMILTON J., PEMBLE M., POVEY I., 2009. A comparison of different spray chemical vapour deposition methods for the

- production of undoped ZnO thin films. *Thin Solid Films*, Available online 7 February 2009.
- GHAZALI A., ZAINAL Z., HUSSEIN M., KASSIM A., 1998. Cathodic electrodeposition of SnS in the presence of EDTA in aqueous media. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55 :237-249.
- GHOSH B., DAS M., BANERJEE P., DAS S., 2008. Fabrication and optical properties of SnS Thin Films by SILAR metot. *Applied Surface Science*, Accepted Manuscript 1 – 4 – 2008.
- GÖDE F., Kimyasal çözeltide depolama yöntemiyle elde edilen ZnS yarıiletken filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Fizik Bölümü*, 96-99.
- GRUNDMANN, M., 2006. The physics of semiconductors an introduction including devices and nanophysics. Springer Berlin Heidelberg New York. 1-7.
- GUPTA R., GHOSH K., PATEL R., MISHRA S., KAHOL P., 2009. Preparation and characterization of highly conducting and transparent Al doped CdO thin films by pulsed laser deposition. *Current Applied Physics*, 9:673–677.
- GÜMÜŞ C., 1998. ZnS:Mn ince film elektrolümüneseans çalışması. *Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora tezi*, 64-68.
- GÜNERİ E., GÜMÜŞ C., MANSUR F., KIRMIZIGÜL F., 2009. Studies on properties of sprayed SnO<sub>2</sub> thin films as a function of substrate-nozzle distance and substrate temperature. *Optoelectronics and Advanced Materials- Rapid Communications (OAM-RC)*, 3:383-389
- ILICAN, S., ÇAGLAR Y., ÇAĞLAR M., YAKUPHANOĞLU F., 2008. Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol–gel process. *Applied Surface Science*, 255:2353–2359.
- ICHIMURA M., TAKEUCHI K., ONO Y., ARAI E., 2000. Electrochemical deposition of SnS thin films. *Thin Solid Films*, 361 – 362:98 – 101.
- JOHNSON J., JONES H., LATHAM B., PARKER J., ENGELKEN R., BARBER C., 1999. Optimization of photoconductivity in vacuum-evaporated tin sulfide thin films. *Semiconductor Science Technology*, 14:501–507.
- HALL H., 1987. Solid state physics. Arrowsmith Ltd. Bristol, 24.

- HAMMOND C.,1998. The basics of crystallography and diffractions. Oxford University Pres. NewYork, 51-53.
- HANKARE P., JADHAV A., CHATE P., RATHOD K., CHAVAN P., INGOLE S., 2008. Synthesis and characterization of tin sulphide thin films grown by chemical bath deposition technique. Journal of Alloys and Compounds, 463:581–584.
- HODES G. 2003. Chemical solution deposition of semiconductor films. Merker Dekker, Inc. New York. 31-131.
- KALKAN N., 1994. TI InS<sub>2</sub> tek kristallerinin fotoiletkenlik özellikleri. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora tezi, 1s.
- KANZARI M, REZIG B., Effect of deposition temperature on the optical and structural properties of as-deposited CuInS<sub>2</sub> films. 2000. Semicond. Sci. Technol. 15:335–340.
- KASAP S., CAPPER P., 2006. Handbook of electronic and photonic materials. Springer Science+Business Media, Inc. 4-708.
- KIRMIZIGÜL F. 2008. CdO ince filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Master tezi, Fizik Bölümü, 26s
- LOPEZ S., ORTIZ A., 1994. Spray pyrolysis deposition of SnS, thin films. Semicond. Sci. Technol. 9:213C-22133.
- NAIR M., NAIR P., 1991. Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films. Semiconductor Science Technology, 6:132 – 134.
- NOZAKI H., ONODA M., SEKITA M., KOSUDA K., WADA T., 2005. Variation of lattice dimensions in epitaxial SnS films on MgO(001). Journal of Solid State Chemistry, 178:245–252.
- OGAH E. O., ZOPPI G., FORBES I., MILES R., 2008. Thin films of tin sulphide for use in thin film solar cell devices. Thin Solid Films, 517: 2485-2488.
- OGAH E., ZOPPI G., FORBES I., MILES R., 2009. Thin films of tin sulphide for use in thin film solar cell devices. Thin Solid Films 517:2485–2488.
- OHRING M., 1992. The materials science of thin films. Academic Pres, London. XIX.

- ORTIZ A., ALONSO J., GARCIA M. TORIZ J., 1996. Tin sulphide films deposited by plasma – enhanced chemical vapour deposition. *Semiconductor Science Technology*, 11:243 – 247.
- PANKOVE J., 1971. *Optical processes in semiconductors*. Dover Publications, Inc. New York. 34-42.
- PECHARSKY V., ZAVALIJ P., 2003. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science+Business Media, Inc. USA 98-168.
- PRAMANIK P., BASU P., BISWAS J., 1987. Preparation and characterization of chemically deposited tin(II) sulphide thin films. *Thin Solid Films*, 150:269-276.
- RAO P., SANTHOSHKUMAR M., 2009. Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 255:4579–4584.
- RAY S., KARANJAI M., DASGUPTA D., 1999. Structure and photoconductive properties of dip-deposited SnS and SnS<sub>2</sub> thin films and their conversion to SnO<sub>2</sub> by annealing air. *Thin Solid Films*, 350:72 – 78.
- RAVICHANDRAN K., PHILOMINATHAN P., 2009. Comparative study on structural and optical properties of CdS films fabricated by three different low-cost techniques. *Applied Surface Science*, 255:5736–5741.
- REDDY N., REDDY K., 1998. Growth of polycrystalline SnS films by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 325:4–6.
- REDDY K., REDDY P., MILES R., DATA P., 2001. Investigations on SnS films deposited by spray pyrolysis. *Optical Materials*, 17:295 – 298
- REDDY K., REDDY P., 2002. Structural studies on SnS films grown by a two-stage process. *Materials Letters*, 56:108 – 111.
- REDDY K., REDDY P., DATTA P., MILES R., 2002. Formation of polycrystalline SnS layers by a two-step process. *Thin Solid Films*, 403–404:116–119.
- REDDY N., REDDY R., 2005. Electrical properties of spray pyrolytic tin sulfide films. *Solid – State Electronics*, 49:902 – 906.

- REDDY K., REDDY N., MILES R., 2006. Photovoltaic properties of SnS based solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90:3041–3046.
- REDDY N., REDDY K., 2007. Preparation and characterisation of sprayed tin sulphide films grown at different precursor concentrations. *Materials Chemistry and Physics*, 102:13–18.
- RISTOV M., SINADINOVSKI G., GROZDANOV I., MITRESKI M., 1989. Chemical deposition of tin(II) sulphide thin films. *Thin Solid Films*, 173:53 – 58.
- RISTOV M., SINADINOVSKI G., MITRESKI M., RISTOVA M., 2001. Photovoltaic cells based on chemically deposited p-type SnS. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 69:17-24.
- ROSENBERG H., 1978. The solid state an introduction to the physics of crystals for students of physics, materials science and engineering. Clarendon Pres. Oxford, 145-156.
- SANCHEZ-JUAREZ A., TIBURCIO-SILVER A., ORTIZ A., 2005. Fabrication of SnS<sub>2</sub> /SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 480-48:452-456.
- SARTALE S., LOKHANDE C., 2000. Growth of copper sulphide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Materials Chemistry and Physics*, 65:63–67.
- SATO N., ICHIMURA M., ARAIA E., YAMAZAKI Y., 2005. Characterization of electrical properties and photosensitivity of SnS thin films prepared by the electrochemical deposition method. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 85:153–165.
- TAKEUCHI K., ICHIMURA M., ARAI E., YAMAZAKI Y., 2003. SnS thin films fabricated by pulsed and normal electrochemical deposition. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 75:427–432.
- TANUSEVSKI A., 2003. Optical and photoelectric properties of SnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Semiconductor Science and Technology* 18:501–503.



- TANUSEVSKI A., POELMAN D., 2003. Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 80:297–303.
- THANGARAJU B. KALIANNAN P., 2000. Spray pyrolytic deposition and characterization of SnS and SnS<sub>2</sub> thin films. *Journal Physical D:Applied Physical*, 33:1054-1059.
- TYAGI P., VEDESHWAR A., 2001. Grain size dependent optical band gap of CdI<sub>2</sub> films. *Bull. Mater. Sci.*, 24:297–300.
- YUE G., PENG D., YAN P., WANG L., WANG W., LUO X., 2009. Structure and optical properties of SnS thin film prepared by pulse electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds* 468:254–257.
- ZULKARNAIN Z., MOHD Z., ANUAR K., ARNIZA G., 1997. Electrodeposited SnS thin films from aqueous solution. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS* 16:1446–1449.
- WANG C., JI Z., LIU K., XIANG Y., YE Z., 2003. p-type znoin films prepared by oxidation of Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> thin films deposited by dc magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth* 259 :279–281.
- WHITTAKER E., 1981. *Crystallography an introduction for earth science (and other solid state) students*. Pergamon pres. Oxford, 30.

## ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Ankara’da doğdu. İlköğrenimi Mersin’de Kuvvaiye Milliye İlkokulunda, ortaokulu ve liseyi Mersin Atatürk Lisesi’nde tamamladı. 1993 yılında yüksek öğrenimine başladığı Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü’nden 1997 yılında mezun oldu. 1998 yılında Kayseri iline öğretmen olarak atandı. 2001 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde yüksek lisans öğrenimine başladı ve 2003 yılında Prof. Dr. Mehmet AKKURT danışmanlığında “ X-ışınları toz kırınım metodu ile üriner sisteme ait taşların nitel analizi ve 2,2-difenil-[1,3,2]dithiagermol-4,5-dikarbonitril’in kristal yapısının araştırılması” konulu yüksek lisans çalışmasını tamamladı. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Doktora öğrenimine başladı ve 2009 yılında Yrd. Doç Dr. Cebraail GÜMÜŞ’ün danışmanlığında “Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilmiş SnS ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi” konulu doktora tez çalışmasını tamamladı. Halen Erciyes Üniversitesi Eğitim Fakültesi’nde öğretim görevlisi olarak görev yapmaktadır.