

**FOTOVOLTAİK ÖNEME SAHİP $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$
ÇOK TABAKALI YARIİLETKEN
İNCE FİLMLERİNİN SILAR METODUYLA
BÜYÜTÜLMESİ VE TAVLAMANIN FİZİKSEL
ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİ**

Münevver Ebru TEK

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

**Yrd. Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI
2011**

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FOTOVOLTAİK ÖNEME SAHİP $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ ÇOK TABAKALI
YARIİLETKEN İNCE FİMLERİNİN SILAR METODUYLA
BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Münevver Ebru TEK

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2012**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

FOTOVOLTAİK ÖNEME SAHİP $CuInS_2/In_2S_3$ ÇOK TABAKALI YARIİLETKEN
İNCE FİLMLEİNİN SILAR METODUYLA
BÜYÜTÜLMESİ VE TAVLAMANIN FİZİKSEL ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİ

Yrd.Doc.Dr.Mutlu KUNDAKÇI danışmanlığında, Münevver Ebru TEK tarafından hazırlanan bu çalışma 20/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan :Doç.Dr.Şakir AYDOĞAN

İmza : 

Üye : Yrd.Doc.Dr.Kadem MERAL

İmza : 

Üye : Yrd.Doc.Dr.Mutlu KUNDAKÇI

İmza : 

(imza)

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Enstitü Müdürü

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

Bu tezimi,

*En büyük destekçim olan babam Samih TEK ve annem Gülten TEK' e
ve değerli hocam Mutlu KUNDAKÇI' ya ithaf ediyorum.*

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOTOVOLTAİK ÖNEME SAHİP $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ ÇOK TABAKALI YARIİLETKEN İNCE FİMLERİNİN SILAR METODUYLA BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Münevver Ebru TEK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

Oda sıcaklığında $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ çok tabakalı ince filmi SILAR tekniği kullanılarak büyütüldü. Büyütülen film 100°C , 200°C , 300°C , 400°C ve 500°C 'de 30 dk azot ortamında tavlandı ve tavlamanın fotoelektriksel, optik ve yapısal özellikler üzerine olan etkisi araştırıldı. Yapısal ve optik özellikler için x-ışını kırınım ve optik soğurma spektroskopisi kullanıldı. Akım voltaj (I-V) ölçümleri $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ 'nin foto duyarlılık ölçümleri karanlıkta ve 15 mw/cm^2 , 30 mw/cm^2 ve 50 mw/cm^2 ışık altında yapıldı. Ayrıca filmin elektriksel öz direnci 300- 470 K sıcaklık aralığında hesaplandı. $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ filminin fotoelektriksel, optik ve yapısal özelliklerinin tavlama sıcaklığı ile oldukça değiştiği gözlemlendi. $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ yüksek soğurma katsayısına ve güneş spektrumunun da en yüksek şiddete sahip olup bu 1,5 eV yüksek enerji aralığı fotovoltaik dönüşüm sistemlerinde çok kullanılmaktadır. CuInS_2 nin kristal kalitesini artırmak için amorf cam altlık yerine daha önce cam altlık üzerine büyütülmüş In_2S_3 kristal film üzerine büyütüldü ve farklı sıcaklıklarda tavlandı.

2012, 60 sayfa

Anahtar Kelimeler: CuInS_2 , In_2S_3 , SILAR, XRD, İnce Film

ABSTRACT

Master Thesis

HAVING PHOTOVOLTAIC IMPORTANCE $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ MULTILAYER SEMICONDUCTOR THIN FILMS DEPOSITION WITH SILAR METHOD AND THE ANNEALING EFFECT ON PHYSICAL PROPERTIES

Münevver Ebru TEK

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

SILAR thin film technique was used to deposit the $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ multilayer thin film structure at room temperature. The as-deposited film was annealed at 100°C, 200°C, 300°C, 400°C and 500°C for 30 minutes in nitrogen atmosphere and the annealing effect on structural, optical and photoelectrical properties of the film was investigated. X-ray diffraction (XRD) and optical absorption spectroscopy were used for structural and optical studies. Current-Voltage ($I-V$) measurements were performed in dark environment and under $15\text{mW}/\text{cm}^2$, $30\text{mW}/\text{cm}^2$ and $50\text{mW}/\text{cm}^2$ light intensity to investigate the photosensitivity of the structure. Also, the electrical resistivity of the film was determined in the temperature range of 300-470 K. It was effected found that annealing temperature drastically the structural, optical and photoelectrical properties of the $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ films. The CuInS_2 can be used to reach high conversion efficiencies due to its large absorption coefficient and direct band gap of 1.5 eV , which means it absorbs the most of the solar spectrum. The aim of this study is to examine and the effect of annealing on structural, optical and photoelectrical properties of $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ films and improve the crystal quality of CuInS_2 . The results of the experiments support this aim. The obtained result supported that CuInS_2 was used as photovoltaic aims In order to improve the crystal quality of CuInS_2 , it was annealed at different temperatures and grown onto the In_2S_3 crystal film instead of amorphous glass substrate.

2012, 60 pages

Keywords: CuInS_2 , In_2S_3 , SILAR, XRD, Thin Film

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu alışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana göstermiş oldukları destek ve teőviklerden dolayı aileme teşekkür ederim.

Münevver Ebru TEK

Ocak 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler	6
2.1.1. Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi.....	6
2.1.2. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına kusur konsantrasyonunun etkisi	7
2.2. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri	8
2.2.1. Doğrudan bant geçişleri.....	8
2.2.2. Dolaylı bant geçişleri.....	9
2.3. X-Işını Kırınımı	10
2.4. Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi.....	12
2.5. Yarıiletken İnce Filmler	14
2.6.1. İnce film büyütme işlemi.....	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1. SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği	18
3.1.1. SILAR yönteminin temelleri	21
3.2. SILAR Metodunda İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler	24
3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu	24
3.2.2. Çözeltilerin pH'sı	25
3.2.3. Taban sıcaklığı	26
3.2.4. SILAR döngü sayısı	27
3.3. Taban Malzemelerinin Temizlenmesi	27
3.4. Çözeltilerinin Hazırlanması.....	27
3.5. In ₂ S ₃ ve CuInS ₂ İnce Filmlerinin Büyütülmesi.....	28
3.6. Film Kalınlıklarının Ölçümü	30

3.7. Soğurma Ölçümlerinin Alınması.....	33
3.8. Yarıiletkenlerin Özdirencinin İki Nokta Uç Yöntemiyle Ölçülmesi.....	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	36
4.1. CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filmlerinin X-Işını Kırınım Ölçümleri	36
4.2. CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filmlerinin Soğurma Ölçümleri.....	40
4.3. CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filmlerinin Foto İletkenlik Ölçümleri	42
4.4. CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filmlerinin Özdirenç Ölçümleri	49
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	53
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

η	Verim
θ	Bragg kırınım açısı
λ	Kullanılan x-ışını kaynağının dalga boyu
β	Şiddetin yarı yüksekliğinin açısal genişliğini
Å	Angstrom
cm	Santimetre
D	Kristal büyüklüğü
eV	Elektron volt
K	Kelvin
M	Molarite
nM	Nanometre
σ	Elektriksel İletkenlik
°C	Santigrat derece
R	Direnç
T	Sıcaklık
M	Elektron Mobilitesi

KISALTMALAR

CBD	Kimyasak Banyo Çökeltmesi
SEM	Yüzeysel Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Çökeltmesi ve Reaksiyonu
XRD	X-ışını Difraksiyonu
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı bant geçişleri.....	9
Şekil 2.2. Bragg yansımalarının gösterimi	11
Şekil 2.3. (a) Bir metalin ve (b) bir yarıiletkenin öz direncinin sıcaklıkla değişimi.....	13
Şekil 2.4. Katkılama ile oluşan büyüme şekilleri	17
Şekil 3.1. SILAR yönteminin sistematik diyagramı:	22
Şekil 3.2. In ₂ S ₃ ince filmlerinin SILAR yöntemi ile büyütülmesinin şematik gösterimi	29
Şekil 3.3. Hava ortamında bulunan ince bir filmde girişim olayı.....	31
Şekil 3.4. Hava kaması	33
Şekil 3.5. Soğurma ölçümünün blok şematik gösterimi (Gürbulak <i>et al.</i> 2007).	34
Şekil 3.6. İki problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.	35
Şekil 4.1. Tavlanmamış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu	36
Şekil 4.2. 100°C’de Tavlanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu.....	37
Şekil 4.3. 200°C’de Tavlanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu.....	37
Şekil 4.4. 300°C’de Tavlanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu.....	38
Şekil 4.5. 400°C’de Tavlanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu.....	38
Şekil 4.6. 500°C’de Tavlanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu.....	39
Şekil 4.7. CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filmlerinin Tavlama Sıcaklığına Karşılık Tane Büyüklüğü Değişimi.....	39
Şekil 4.8. 200°C’de Tavlanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin α^2 (cm ⁻²) ye Karşılık Enerji (eV) Değişimi.....	40
Şekil 4.9. 300°C’de Tavlanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin α^2 (cm ⁻²) ye Karşılık Enerji (eV) Değişimi.....	41

Şekil 4.10. 400°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin α^2 (cm ⁻²)’ye Karşılık Enerji (eV) Değişimi	41
Şekil 4.11. 500°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin α^2 (cm ⁻²)’ye Karşılık Enerji (eV) Değişimi	42
Şekil 4.12. 200°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit 5 V gerilim altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık ışık şiddetinin (mW/cm ⁻²) değişimi	43
Şekil 4.13. 300°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit 5 V gerilim altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık ışık şiddetinin (mW/cm ⁻²) değişimi	43
Şekil 4.14. 400°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit 5 V gerilim altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık ışık şiddetinin (mW/cm ⁻²) değişimi	44
Şekil 4.15. 500°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit 5 V gerilim altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık ışık şiddetinin (mW/cm ⁻²) değişimi	44
Şekil 4.16. 200°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit aydınlanmalar altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık gerilim (Volt) değişimleri.....	45
Şekil 4.17. 300°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit aydınlanmalar altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık gerilim (Volt) değişimleri.....	46
Şekil 4.18. 400°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit aydınlanmalar altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık gerilim (Volt) değişimleri.....	46
Şekil 4.19. 500°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit aydınlanmalar altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık gerilim (Volt) değişimleri.....	47
Şekil 4.20. CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filmlerinde Sabit Aydınlanmalar Altında Fotoakıma (mA) Karşılık Tavlama Sıcaklığının Değişimi	47

Şekil 4.21. Değişik Tavlama Sıcaklıkları İçin CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filmlerinde Sabit Gerilim (5V) Altında Işığa Duyarlılığa Karşılık, Işık Şiddetinin (mW/cm ²) Değişimi.....	48
Şekil 4.22. Değişik Aydınlanma Şiddetleri İçin CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filmlerinde Sabit Gerilim (5V) Altında Işığa Duyarlılığa Karşılık, Tavlama Sıcaklığının (mW/cm ²) Değişimi.....	49
Şekil 4.23. 200°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin Özdirence (Ωcm) karşılık sıcaklık (K) değişimi.....	50
Şekil 4.24. 300°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin Özdirence (Ωcm) karşılık sıcaklık (K) değişimi.....	50
Şekil 4.25. 400°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin Özdirence (Ωcm) karşılık sıcaklık (K) değişimi.....	51
Şekil 4.26. 500°C’de Tavllanmış CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filminin Özdirence (Ωcm) karşılık sıcaklık (K) değişimi.....	51
Şekil 4.27. CuInS ₂ /In ₂ S ₃ Yarıiletken İnce Filmlerinin Özdirence (Ωcm) karşılık tavlama sıcaklığının değişimi.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. In_2S_3 ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler	28
Çizelge 5.1. Tavlanan tüm filmlere ait 2θ , $d(A')$ gözlenen $d(A)$ standart ve hkl değerleri.	54
Çizelge 5.2. $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ tabakalı ince filmlerinde tavlama sıcaklığına bağlı olarak yasak enerji aralığının değişimi.	55
Çizelge 5.3. $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ yarıiletken ince filmlerinde tavlama sıcaklığına bağlı olarak öz direncin değişimi	57

1. GİRİŞ

Bulduğumuz çağda, ihtiyaçların artmasıyla birlikte hızla ilerleyen bilim ve teknoloji yenilikleri de beraberinde getirmektedir. Daha kısa sürede daha çok verim almak, ortaya çıkan ihtiyaçları en kısa zamanda temin etmek büyük bir beklenti oluşmasına yol açmıştır. Tüm teknolojik uygulamalar, insanların ihtiyaçları doğrultusunda hızlı, verimli, kalıcı sonuçlara doğru gitmektedir. İhtiyaçları karşılayan ürünlerin temelini elbette ki kimyasal maddeler oluşturup bunların özelliklerini kullanarak farklı bilimsel yöntemlerle oluşturdukları malzemelerin yüksek verim ve kalite ile kullanılabilir hale getirilebilmesi istenmektedir. Bu yapıları en doğru şekilde kullanarak üzerinde yapılan yeniliklerle mevcut performansını artmasını sağlamak ve ortaya çıkan ihtiyaçlar doğrultusunda elde edilen performansı enerjiye dönüştürmek için ve böylece ilerleyen teknolojiye destek olabilecek duruma gelmesi için bilimsel çalışmalar yüzyıllardır devam etmektedir. İnce filmlerde kimyasal, optik, manyetik, mekanik özellikleri gözönünde bulundurarak bu alanlardaki endüstrilerde ileri teknolojilerde malzeme olarak kullanılır. Çok katmanlı üretildiklerinde ise farklı özellikler gösterdiklerinden dolayı elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler. $CuInS_2$ ve In_2S_3 üçlü ve ikili bileşik yarıiletken ince filmlerinin çok tabakalı olarak büyütülmesi ve yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi bu çalışmada hedef olarak belirlenmiştir. Büyütme tekniği olarak, Kimyasal Banyo Çökeltmesi (CBD) metodunun geliştirilmiş şekli olan ard arada iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu olarak bilinen SILAR metodu kullanılmıştır.

İndiyum (In), kolaylıkla bulunabilen, düşük erime sıcaklığına sahip, III-A grubu elementidir ve atom numarası 49, atom ağırlığı 114,818 g/mol'dür. İndiyum gümüş-beyaz renkte yumuşak bir metal olup kolaylıkla kesilebilir, genellikle alaşımlarda kullanılan bir metaldir. Sülfür (S) VI-A gurubu elementi olup, atom numarası 16, atom ağırlığı ise 32 g/mol'dür. In_2S_3 III-VI gurubu yeşil renkte bir yarıiletken malzeme olup erime noktası $1050^{\circ}C$, yoğunluğu $4,45 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Bakır (Cu), en önemli metallerden birisi olup atom numarası 29 ve 4.periyot d-blok elementidir 198 K de katı halde

bulunur parlak metalimsi kırmızı bir renktedir. Ayrıca şekillendirilebilir, ısı ve elektriği iyi iletmektedir.

Ayrı ayrı incelendiğinde sıraladığımız bu özellikleri gösteren elementler bileşikler halinde işlevsel bir hal alarak birtakım yöntemlerle depolama aygıtı haline gelebilmektedirler.

CuInS_2 üçlü bileşiği kalkopirit grubundan, 1.5 eV yasak enerji aralığına, yüksek soğurma katsayısına sahip, dünyaya ulaşan güneş enerjisinin maksimum ışınımını soğurabilen ve çok pahalı olmayan büyütme teknikleri ile oldukça kaliteli büyütülebilen bir yarıiletkenidir.

In_2S_3 III-VI gurubu bir yarıiletken, 2.8 eV yasak enerji aralığına, yüksek soğurma katsayısına sahip ve son yıllarda kadmilyum sülfür(CdS) ile yapılan güneş pili uygulamalarında Kadmiyumun(Cd) zehirli olmasından dolayı, CdS 'ün yerine tercih edilen bir yarıiletken malzemedir.

SILAR yöntemi, yaklaşık 30 yıldır ikili ve üçlü filmlerin büyütülmesinde kullanılan, basit olmasına rağmen iyi bir incefilm büyütme tekniğidir. Reaksiyon oda sıcaklığı ve civarında gerçekleştiğinden; yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. İlk defa Risto *et al.* (1985) tarafından kullanılmıştır. Sonraki dönemlerde ZnS , CdZnS ve CdS ile alakalı olarak yapılan çalışmada tartışılmış I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI, ikili ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü, sülfürlü ve muhtelif filmleri büyütme için kullanılmış olup istenilen kalitede sonuçlar elde edilmiştir.

SILAR yöntemi temel olarak çözeltideki iyonların adsorpsiyonu, reaksiyonu ve her bir daldırma işlemi sonrasında çözeltideki homojen çökelmeden kaçınmak için deiyonize veya saf su ile durulama işleminden ibarettir. Adsorpsiyon, taban malzemenin yüzeyi ile iyonlar arasında gerçekleşen bir ekzotermik yüzey işlemidir. Çözeltideki iyonlarla taban malzemenin yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerden kaynaklanır. Taban malzeme

yüzeyindeki atom veya moleküller, başka atom veya moleküller tarafından her yönde aynı kuvvetle çekimlendiğinden taban malzemenin yüzeyinde tutunan dengelenmemiş veya artık kuvvetler mevcut olup bu durumda atomların taban malzeme yüzeyine tutunabilmelerini sağlar. Bu tutunma olayında çözeltinin sıcaklığı, basıncı, konsantrasyonu ve altlık malzemenin doğası ve yüzey alanı gibi faktörler buna etkindir. Şimdiye kadar PbS, ZnO, CdS, ZnS, Cd-ZnS, Ag₂S, Sb₂S₃, CuS ve In₂S₃ ince filmleri de SILAR yöntemi ile büyütülmüştür. CuInS₂; kimyasal, metalik buharlaştırma, kimyasal püskürtme, elektrokimyasal büyütme ve kimyasal banyo biriktirme gibi çeşitli tekniklerle büyütülmüştür. Bu teknikler arasında kimyasal büyütme teknikleri daha basit, düşük maliyetli ve çevreci olması nedeni ile tercih edilir.

Pathan (2004) ve Lokhande (2004) CuInS₂ ve In₂S₃ ince filmlerini kimyasal püskürtme tekniği ile CuInS₂.2H₂O ve InCl₃ çözeltilerini kullanarak 300°C de 20 ml/dk püskürtme hızında ITO üzerine büyüterek güneş pili elde etmişlerdir. Yapılan güneş pilinin açık devre gerilimini V_{OC}=0.45 V ve kısa devre akım yoğunluğunu J_{SC} = 44.03 mA/cm² dolum faktörünü ise FF=%29.5 pil verimini η=%5,8 bulmuşlardır. Güneş pili performansını artırmak için en üst tabakaya bakır buharlaştırılmış ve bu verim %9.5'a artmıştır.

Shi *et al.* (2006) SILAR yöntemini kullanarak 27°C de CuInS₂ ince filmlerini SILAR metodu ile büyüttüler. Yaptıkları çalışmada Cu/In oranını değiştirerek bunun yapısal, optik ve elektriksel özellikler üzerine olan etkisini incelediler. SILAR döngüsünü; daldırma işlemini, farklı Cu/In oranına sahip anyonik çözeltilerde ve 0.05 M katyonik sodyum sülfat çözeltilerde 25 sn, durulama amacıyla deiyonize suda 30 sn olacak şekilde gerçekleştirdiler. Kullanılan altlık malzemelerin kullanıma hazır hale getirilmesi için sırasıyla hidroklorik asit, etanol ve deiyonize suda 30 dakika temizlediler. Katyonik çözelti için; pH değeri 2 olan, CuCl₂.2H₂O ve InCl₃.4H₂O anyonik çözelti için; pH değeri 12 olan, Na₂S.9H₂O kullandılar. 100 ml lik bir beherde Cu/In oranını 0,75 ten 2'ye değiştirdiler ve XRD ile kristal yapısını, SEM ile filmlerin yüzey morfolojisini ve kalınlığını tespit ettiler. XPS ile de filmlerin yapısal analizini, soğurma ölçümleri ile optiksel özelliklerini, Hall ölçümü ile elektriksel özelliklerini tespit ettiler. Cu/In oranı

1.25 olduğunda aldıkları XPS ölçümleri ile Cu-2p, In-3d ve S-2p bağlanmaları gözlemlendiler. Bağlanma enerjilerini ise; Cu-2p_{3/2}, In-3d_{5/2}, S-2p_{1/2} için sırasıyla 932,6, 445 ve 161,7 eV buldular.

In₂S₃'ün tetragonal faza ait $2\theta=25,6^\circ$ 'de X-ışını kırınım pikini elde ettiler. Cu/In oranı arttıkça yapının CuInS₂ olduğu gözlediler ve bunun için optimum değerin Cu/In=1,25 olduğunu ve Cu/In oranı arttıkça sülfürün ortaya çıktığını gözlemlendiler. Alınan SEM ölçümleri ile yüzey morfolojisini incelemiş Cu/In \leq 1,25 olduğunda filmlerin nispeten daha pürüzsüz olduğu gözlemlendiler. Çözeltideki bakır oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığını bunun nedeninin ise bakırın yüzey üzerinde kümeler oluşturarak birikmesi olarak açıklamışlardır. Bu durumda Cu₂S fazının bakırın yüksek mobilitesi ve içeriğinden dolayı ortaya çıkmasına neden olduğunu buldular. Cu/In oranı 0.75 ve 1.25 iken soğurma ölçümleriyle yasak enerji aralığının 1.30 ve 1.45 eV arasında olduğunu tespit ettiler. Bulunan yasak enerji değerinin 1,5 eV'dan küçük olmasını kristalleşmenin zayıf olmasına, stokiometrenin tam olarak ayarlanamamasına atfettiler.

John *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada 78mm-22mm-1mm boyutlarında cam altlıklar üzerine, oda sıcaklığında, SILAR metoduyla CuInS₂ büyüttüler. Çözelti olarak, 0.12 M, bakır sülfat(CuSO₄.5H₂O), 0.08 M indiyum sülfat(In₂(SO₄)₃) ve 0.05 M sodyum sülfat(Na₂S.H₂O) kullandılar. Artık iyonların uzaklaştırılması içinde iki kez damıtılmış su kullandılar. Katyonik çözeltilerde 30 sn, iki kez damıtılmış su da ise 50 sn beklettiler. Alınan 300 K ile 423 K aralığındaki sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümlerinde, sıcaklık arttıkça özdirençin azaldığını gözlemlendiler. Tur sayısına bağlı olarak artan film kalınlığının, 0.40 μ m'den sonra hemen hemen hiç artmadığını gözlemlendiler.

Asenjo *et al* (2008). CuInS₂/ZnS/ZnO güneş pillerini farklı konsantrasyondaki ZnS için büyüttüler. CuInS₂/ZnS/ZnO büyütme için CIS ince filmi molibden altlık üzerine sıralı buharlaştırma tekniği ile büyütüldü. CIS tabanlı bu güneş pilinde farklı kalınlıklardaki ZnS tabakaları için güneş pili parametreleri ölçümleri yapıldı. Örneğin; 38 nm kalınlıklı ZnS için dolum faktörünü %36,5 açık devre voltajını 0,685 V, verim; ise %3,4 olarak

buldular. Kalınlık 64 nm olunca bu değerlerin sırasıyla %44,3, 0,613 V ve %5,3 olduğunu gözlemledikler.

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında fotovoltaiik öneme sahip CuInS_2 yarıiletken ince filmlerinin daha kaliteli olarak büyütülmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. CuInS_2 yarıiletken ince filmlerinin amorf cam altlıklar üzerine büyütülmesi yerine In_2S_3 üzerine büyütülmüştür. Bu nedenle amorf cam üzerine önce In_2S_3 büyütüldü daha sonra CuInS_2 büyütüldü. Bunun hem örgü uyumuna hem de kristal kalitesine katkısının olacağı düşünöldü. Daha sonra büyütölen filmler, 100°C ile 500°C aralığında 100°C 'lik adımlarla 30 dakika tavlandı. Bütün filmleri için X-Işını kırınımı, soğurma ve karanlıkta ve ışık altında akım voltaj ölçümleri, ayrıca sıcaklığa bağlı olarak özdirenç ölçümleri yapıldı. Tavlamanın yapısal, optik ve elektriksel özellikler üzerine olan etkisi araştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığını değiştiren etkenlerden bazıları şunlardır:

- 1- Sıcaklık
- 2- Kusur konsantrasyonu
- 3- Magnetik alan
- 4- Elektrik alan
- 5- Basınç

Bu etkilerden sadece sıcaklık ve kusur konsantrasyonunun yasak enerji aralığı üzerine olan etkisi incelenecektir.

2.1.1. Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi

Sıcaklık arttıkça kristal örgünün titreşimi artar ve kristal örgüsü genişler. Çoğu yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı küçülür. Bu ise soğurmanın uzun dalga boylu bölgeye kaymasına sebep olur. Bunun dışında sıcaklığın artmasıyla birlikte kristaldeki elektron-fonon etkileşmesi artar. Yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki ifade ile verilir (Varshni 1967):

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} \quad (2.1)$$

Bu ifadedeki ilk terim sabit basıncın etkisini temsil etmektedir. Basınçla kristalde bir bozulma meydana gelecektir ve kristal örgü değişecektir. Bunun sonucunda da yasak enerji aralığı değişecektir. (2.1) denklemindeki ilk terim aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_p = 2b(\pm C_n \pm C_p) \quad (2.2)$$

Burada C_n elektronların C_p ise boşlukların kristalde bozulma sabitleridir. Kristalde basınç iki şekilde meydana gelmektedir. Bunlar;

- 1- Dışarıdan uygulanan basınç ve
- 2- Kristal örgüsü içerisinde oluşan basınçtır.

Enerjinin sıcaklığa bağlılığı, Debye sıcaklığından düşük sıcaklık bölgesinde

$$E_g(T) = E_{go} - \alpha \frac{T^2}{T + \theta} \quad (2.3)$$

denklemleri ile verilir. Buradaki $\alpha = dE_g / dT$, θ , Debye sıcaklığı, E_{go} mutlak sıfırda yasak enerji aralığının değeridir. $T > \theta$ olduğunda yasak enerji aralığı sıcaklığa kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Elektron-fonon etkileşimi fazladır ve değeri negatiftir. Düşük sıcaklıklarda E_g sabittir ve sıcaklığa bağlı değildir.

2.1.2. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına kusur konsantrasyonunun etkisi

Dejenere olmuş yarıiletkenlerin temel soğurma spektrumunun hesaplanması çok zordur. Çünkü;

$$N^{1/3} \alpha_o \gg 1, \alpha_o = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m_o e^2} \quad (2.4)$$

kusur merkezlerinin konsantrasyonunun (N) çok büyük olması şarttır. Bantların serbest taşıyıcılarla dolması sonucunda soğurma spektrumunun kenarı kısa dalga boylu bölgeye

kayar. Buna Burstein-Moss (1954) etkisi denir. Eğer yarıiletkenlerde hem akseptör hem de donör seviyeleri varsa, diğer bir deyişle birbirlerini kompanse eden seviyeler mevcut ise ve bu seviyeler band meydana getiriyorsa o zaman kompanse oranının derecesinin değişmesi ile soğurma eğrisinin kenarının uzun dalga boylu bölgeye kayması mümkündür. Dejenere olmuş yarıiletkenlerde yukarıda bahsedilenlerden başka; band kenarının bozulmasından dolayı optik geçişlerin ihtimali değişir. Bunun çok veya az olması ihtimal dahilindedir.

Doğrudan band yapısı şematik olarak Şekil 2.1.a'da verilmiştir. Doğrudan band yapılı yarıiletkenlerde bir valans elektronu, enerjisi yasak enerji aralığının değerine eşit veya daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurması durumunda iletkenlik bandına geçer. Bu geçişte elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve $k=0$ 'dır.

2.2. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

Yarıiletkenlerde band geçişleri, valans bandından iletkenlik bandına elektronların geçiş durumlarına göre doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki gruba ayrılır. Yasak enerji aralığı ve band geçiş tiplerinin belirlenmesinde en iyi sonuçları veren yöntem optik soğurmadır.

2.2.1. Doğrudan bant geçişleri

Doğrudan band yapılı yarıiletkenlerde, iletkenlik band kenarının en alt noktası ile valans bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında $k=0$ değerinde bulunmaktadır momentum korunur.

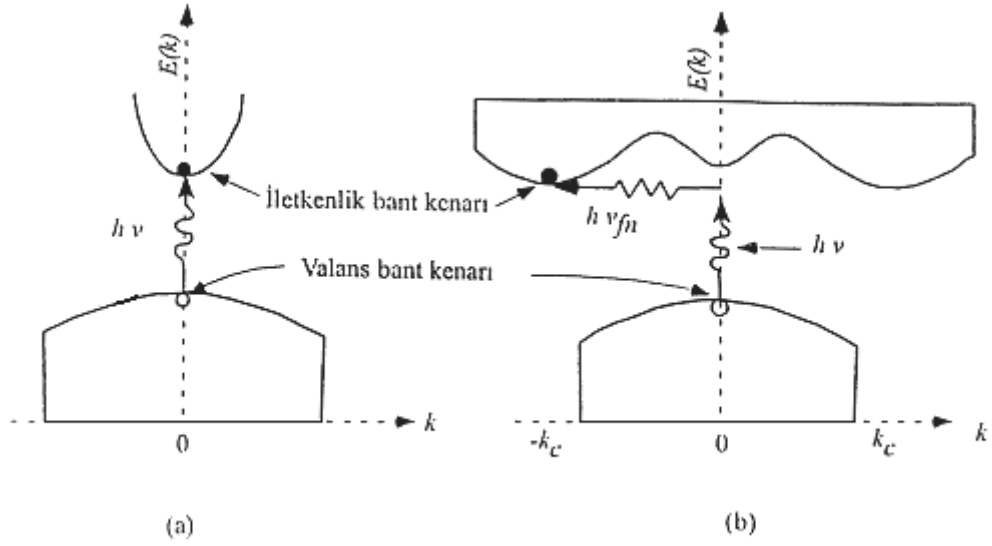
Bu,

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \quad (2.5)$$

olur. Burada $\hbar k_e$ ve $\hbar k_h$ elektronların ve boşlukların kristal içerisindeki sahip oldukları kristal momentumlarıdır. Doğrudan geçişte frekansı ν olan bir fotonun enerjisi,

$$h\nu = E_e - E_h \geq E_c - E_v \quad (2.6)$$

şeklinde verilir. Burada E_e ve E_h sırasıyla elektronların ve boşlukların iletkenlik ve valans bantları içerisinde herhangi bir konumdaki enerjileri, E_c ve E_v ise $k=0$ 'da sırasıyla iletkenlik bandının alt ve valans bandının üst enerji seviyeleridir. Doğrudan band geçişlerde enerji korunmaktadır.



Şekil 2.1. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı bant geçişleri

2.2.2. Dolaylı bant geçişleri

Dolaylı band geçişi Si ve Ge gibi yarıiletkenlerde görülür ve iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde olmadığı durumda gerçekleşir. Bu durumda valans bandından iletkenlik bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fononun soğurulması veya salınması gerekir. Bu durumda momentum korunumu,

$$\hbar k = \hbar k_c \pm \hbar k_q = 0 \quad (2.7)$$

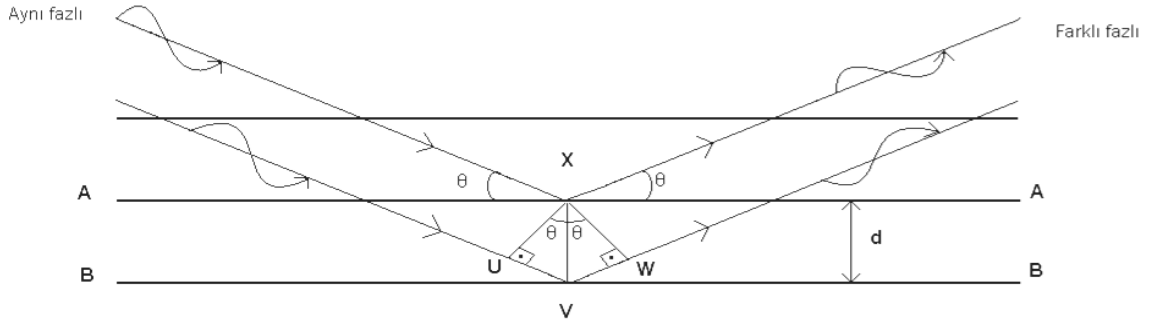
şeklinde verilir (Kittel 1986). Burada k_q fotonun dalga vektörü, k_c ise k uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki dalga vektörü farkıdır. Dolaylı geçişte fononun enerjisi,

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $h\nu_{fn}$ fononun enerjisi olup artı (+) işaretli durumda fonon salınmakta, eksi (-) işaretli durumda ise fonon soğurulmaktadır (Şekil 2.1.b).

2.3. X-Işını Kırınımı

Bragg, dalgaların paralel düzlemler takımı tarafından kırınımına uğramaları sonucunda basit bir formül ve geometrik bir şart öne sürmüştür. Işığın bir yarıktan kırınımı ile x-ışınlarının bir kristalde kırınımı arasında fark vardır. Işığın kırınımında geliş açısı ve kırınım sonucu oluşan şuanın açısı birbirlerine eşit değildir ve bu iki açı arasında, dalga boyu ile yarığın genişliği arasında bir ilişki söz konusudur. Bragg kırınım şartı geliş açısının ve yansıma açısının eşit olduğunu belirtir. Bununla birlikte, yansıma sadece geliş açısının dalga boyuna uygun olduğu durumda ve ardışık iki düzlem arasındaki mesafenin uygun olduğu durumda gözlenebilir. Bragg kanunu tek bir düzlemdeki atomların dizilişi ile ilgili değildir.



Şekil 2.2. Bragg yansımalarının gösterimi

X-ışınlarının paralel olarak tek kristale doğru yönlendirildiklerini düşünelim. Bu x-ışınları kristalde ilerleyebildikleri bölgelerdeki tüm atomlar ile etkileşime girerler. Burada x-ışınlarının θ açısı yapan atomların bir seri paralel düzlemleri ile etkileşime girdiğini düşünülür. Bu düzlemlerden ilki ile olan etkileşim sonucu yansıma açısı θ olan bir yansıma bileşeni oluşacaktır ve bu bileşen eğer x-ışınları kristalde derinlere doğru ilerliyorsa oldukça zayıftır. Bu ilk düzlem periyodik bir düzene sahip olduğu için, bu düzlem x-ışınları için iki boyutlu bir kırınım ağı olarak davranır ve zayıf bileşenler farklı θ_m açılarında farklı kırınım derecelerine yansıtılacaktır. İkinci ve bunu takip eden bütün düzlemlerde, yansıtılan enerjinin bileşenleri benzer olarak özel yansıma açılarında oluşacaktır. X-ışınları kristalde derinlere doğru binlerce ardışık düzlemden farklı zayıf bileşenleri ortaya çıkarmak için ilerleyebildiği için, x-ışını şuası ve düzlem takımlarının arasındaki geliş açılarının çoğunda yıkıcı girişimin iyi tanımlanmış düzlemlerin görünürlüğünü engelleyeceği açıktır. İkinci düzlemden yansımaya maruz kalan x-ışını şuasının birinci düzlemden yansıyan ışına göre $2d \sin \theta$ 'lık fazla bir yol alacağı Şekil 2.5'de görülmektedir. Her bir yansıyan bileşen eğer düzlemler arası mesafe dalga boyunun tam katları ise yapıcı bir girişimle birleşecektir. Sonuç olarak yansıma için verimli olan şart yani Bragg kanunu;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.9)$$

olur burada n bir tamsayıdır. Genel olarak tek dalga boylu x-ışınları kristale doğru rastgele bir açıyla geldiklerinde yapıcı bir girişim oluşturmayacakları açıktır. Bragg kanununun gerçekleşebileceği kadar hem dalgaboyu hem de açı değiştirilmelidir. Bragg yasası verimli bir yansıma elde etmek için gerekli olmasına rağmen, yansımayı etkileyen faktörlerden dolayı yeterli değildir. (hkl) gibi özel bir düzlemden elde edilecek olan verimli yansıma yapı faktörü ve atomik saçılma faktörü gibi parametrelerin bu yansımaya izin verip vermemesi ile alakalıdır (Blakemore 1989).

XRD metodu kullanılarak ince filmlerin tanecik büyüklükleri aşağıda verilen Scherrer formülü kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.10)$$

Burada D , kristal ebatı; λ , kullanılan x-ışını kaynağının dalga boyu; β , şiddetin yarı yüksekliğinin açısal genişliği; θ , Bragg kırınım açısı ve K , tanecik büyüklüğü hesaplanan film ile ilgili bir sabittir. Kristal büyüklükleri doğrudan kristalin kalitesi hakkında bilgi verir ve XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır.

2.4. Yarıiletkenlerde Özdirençin Sıcaklıkla Değişimi

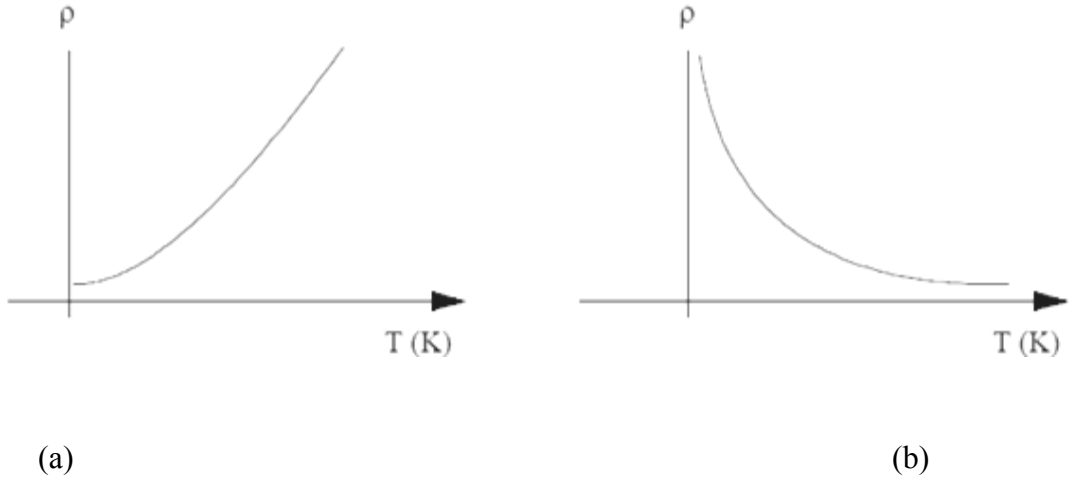
Katı cisimler, elektriksel özdirençlerine göre üç guruba ayrılırlar: metaller (iletkenler), yalıtkanlar ve yarı iletkenler. Süper iletkenler oda sıcaklığında metal özelliği göstermektedirler ve düşük sıcaklıklarda süper iletkenliğe sahiptirler. Katı cisimlerin özdirençlerine göre sınıflandırılması şu şekildedir.

1. Metaller: $\rho=10^{-6}-10^{-4}$ ohm cm
2. Yarıiletkenler: $\rho=10^{-4}-10^8$ ohm cm
3. Yalıtkanlar: $\rho \geq 10^8$ ohm cm

Özdirenç kriterleri açık değildir. Çünkü bir cisimden diğerine geçildiğinde özdirenç değerleri üst üste gelmektedir. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, özdirençin sıcaklıkla değişiminden daha açık bir şekilde görülebilir. Kimyasal olarak temiz metallerde özdirenç sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır.

$$\rho = \rho_0 \alpha T \quad (2.11)$$

Burada ρ_0 metalin 0°C 'de ki özdirenç, $\alpha = 1/273$ direncin termal genişleme katsayısı, T mutlak sıcaklıktır. Şekil 2.6. sırasıyla bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirençinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi metallerde sıcaklık arttıkça özdirenç de artar.



Şekil 2.3. (a) Bir metalin ve (b) bir yarıiletkenin özdirençinin sıcaklıkla değişimi.

Saf yarıiletkenlerin özdirenç, metallerin aksine sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak azalır.

$$\rho = A \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \quad (2.12)$$

Burada E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığı, k Boltzmann sabiti ve A da bir sabittir. Metallerin ve yarıiletkenlerin özdirencinin veya iletkenliğinin (σ) şu şekilde verildiği bilinmektedir.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \quad (2.13)$$

Burada n elektron konsantrasyonu, e elektronun yükü ($e=1,6 \times 10^{-19} \text{C}$) ve μ elektronların mobilitesidir. Metallerde atomlar tam iyonlaşmış durumdadırlar. Bu nedenle elektron konsantrasyonu çok yüksektir ve sıcaklığa bağlı değildir. Metallerde sıcaklık arttıkça elektron konsantrasyonu değişmemekte, fakat mobilite bir miktar küçülmektedir. Sonuçta (2.13) eşitliğine uygun olarak metallerin özdirenci sıcaklıkla artmakta veya iletkenliği azalmaktadır. Saf yarıiletkenlerde, metallerin aksine elektron konsantrasyonu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmakta ve elektron mobilitesi az miktarda küçülmektedir. Bu iki mekanizmanın sonucunda yarıiletkenlerin özdirenci sıcaklık arttıkça (2.12) eşitliğine uygun olarak eksponansiyel bir şekilde azalmaktadır.

Metallerin yarıiletkenlerin ve yalıtkanların özdirenç kriterlerine göre ayırt edilmesi her zaman mümkün değildir. Zira yarıiletkenlerin özdirenci, bazı sıcaklık aralıklarında metallere, bazı sıcaklık aralıklarında ise (mutlak sifra yaklaşıldığında) yalıtkanlara benzer davranışlar sergileyebilir.

2.5. Yarıiletken İnce Filmler

Alt tabaka olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme oluşturulur. Yalnız

başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrılabilir:

1. Gaz halde katkılama
2. Sıvı/çözelti halde katkılama

Burada üzerinde durulması gereken, filmin önemli bir özelliği ve filmin özelliklerini sınırlayan parametre olan, ince film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Bir alt tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak ya da yapıştırılarak oluşturulan filmler kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır ve bunların özellikleri önemli ölçüde ince filmlerden farklıdır. İnce filmler kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında farklılıklar gözlenir. Değişik ortam koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde durulmaya başlanmıştır. İnce filmlerin büyük yüzeye sahip olmalarına karşın hacim oranı onları küçük kalınlık ve mikroyapıların oluşturulmasına sebep olduğundan bu filmler gaz soğurması, difüzyon olaylarına maruz bırakılabilir (Chopra 1983).

2.6.1. İnce film büyütme işlemi

Herhangi bir ince film katkılama işlemi üç ana basamak içerir:

1. Uygun atomik, moleküler ya da iyonik türlerin üretimi
2. Bunların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam
3. Alt tabaka üzerine yoğunlaştırma hem doğrudan hem de kimyasal, elektrokimyasal reaksiyonlarla bir katı katkılaması yapılır.

İnce filmin oluşumu çekirdek ile ve büyütme tekniklerinin yer almasıyla olur. Genel olarak basamak basamak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan bir çeşit madde hız bileşenlerini alt tabakada normale düşürürler (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.
2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alt tabakanın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece dizilim daha büyük kümeleri oluşturur.
3. Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen dizilim termodinamik olarak kararlı değildir ve katkılama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katkılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya başlar ve çekirdek sınırlarına ulaşıldığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik-büyüküklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır.
4. Kritik çekirdek, bir çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşıncaya kadar sayısı kadar büyüklüğü bakımından da büyür. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve alt yapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alt tabakaya dik olarak direkt çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.
5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi “topluluk” olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak alt tabaka sıcaklığını artırarak bu

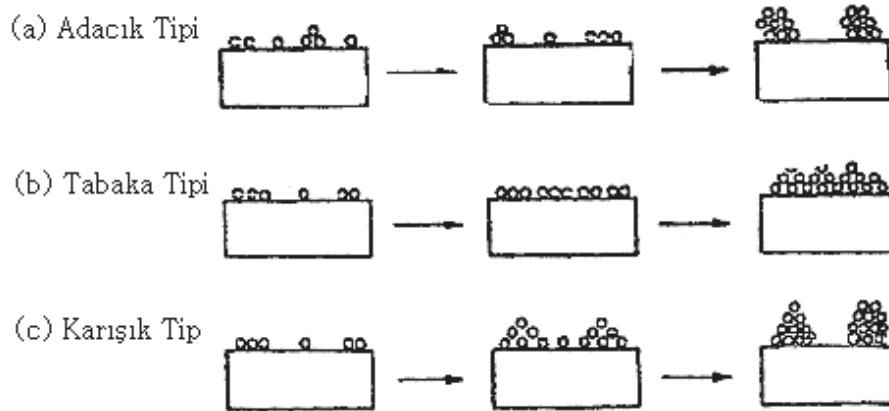
iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

6. Daha büyük adalar kaplanmamış alt tabakaların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatistiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir.

Katkılanmanın ve alt tabakanın yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak

- a. adacık (island) tipi
- b. tabaka (layer) tipi
- c. karışık (Stranski-Krastanov) tip

üç grupta toplanabilir. Bu evreler Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşur.



Şekil 2.4. Katkılama ile oluşan büyüme şekilleri

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Günümüz teknolojisinde oldukça büyük önem taşıyan yarıiletken ince filmlerin üretimi için kullanılan teknikleri iki ana başlık altında incelemek mümkündür. Bunlardan birincisi fiziksel teknikler, ikincisi ise kimyasal tekniklerdir. Fiziksel tekniklerde filmi oluşturacak malzeme, bir hedef kaynaktan taban malzeme yüzeyine doğru hareket eder. Bu metot metal filmler gibi tek bileşenli filmlerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılır. Fiziksel tekniklerin altında, hem buharlaştırma hem de bir etki işlemiyle gaz halinde çökeltmenin yapıldığı vakum buharlaştırma ve püskürtme yöntemleri sayılabilir. Kimyasal reaksiyonları içeren kimyasal tekniklerde ise, çoğunlukla bileşenler taban malzemenin yüzeyinde veya çevresinde bir reaksiyona maruz kalmaktadır. İnce filmlerin oluşumunda kullanılan kimyasal teknikler ise kendi içinde, gaz fazı ve çözelti fazı olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal metotların altında geleneksel kimyasal buhar çökeltmesi (CVD), lazer CVD, MOCVD ve geliştirilmiş kimyasal plazma buhar çökeltmesi gibi gaz fazı kimyasal işlemleri sayılabilir. Sıvı faz kimyasal teknikler; elektrodpozisyon, kimyasal banyo çökeltmesi, elektrotsuz çökeltme, anodizasyon, piroliz püskürtme gibi yöntemleri içine alır.

In_2S_3 , CuInS_2 ince filmlerini büyütmek için, bölümümüzde sahip olduğumuz imkânlar dâhilinde ve amacımıza uygun olması, pratik olması, fazla zaman kaybına sebep olmaması, maliyetinin düşük olması, büyüme boyunca çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti pH'sı gibi parametrelerin kolaylıkla kontrol edilebilmesine imkân veren bir teknik olması sebebiyle SILAR tekniğinin kullanılmasına karar verilmiştir.

3.1. SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği

Geçtiğimiz son, otuz beş yıl süresinde sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi çeşitli bileşik malzemelerin ince film formunda çökeltmesi için bir çözüm yolu olarak ortaya çıkmıştır. SILAR metodu ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı

civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı (polyester gibi) çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Bir düşük sıcaklık işlemi olduğu için taban malzemenin oksidasyonu ve korozyonu da önlenir. SILAR yöntemiyle iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncüllerin konsantrasyonu, karmaşık araçların doğası, öncül çözeltilerin pH'sı ve adsorpsiyonu, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir.

İnce film çökeltmesi için en yeni çözüm metotlarından bir tanesi olan SILAR metodu, modifiye edilmiş kimyasal banyo çökeltmesi yöntemi olarak da bilinir. Basitliğine rağmen SILAR yöntemi birçok avantaja sahiptir. Bunlar; (i) Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılama için, sadece onu katyonik çözeltinin bazı formlarına katmak suretiyle aşırı derecede kolay bir yol sağlar. (ii) Kapalı buhar çökeltme metodundan farklı olarak SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum yöntemin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar. (iii) Çökeltme oranı ve filmin kalınlığı, çökeltme döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir. (iv) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir. (v) Radyo frekansı manyetron püskürtme (RFMS) yöntemi gibi yüksek enerjili metotlardan farklı olarak çökeltilecek materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz ve (vi) altlık malzeme: boyutlar ve yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur. Bundan başka diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır. Cam beherler içerisinde gerçekleştirilebilir. Başlangıç malzemeleri çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı çok çeşitli altlıklar kullanılabilir. Böylece çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey çökeltme için uygun altlık olacaktır. Metalik taban malzemelerinin korozyonu veya oksidasyonundan kaçınmak için çökeltme oda sıcaklığında veya civarında gerçekleştirilir. Stokiyometrik çökeltme kolaylıkla elde edilebilir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir, en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir.

Kimyasal banyo çökeltmesi yönteminde, metal kalkojenit yarıiletken ince filmlerin çökeltilmesi, altlık malzemenin metal ve kalyon iyonlar ihtiva eden sulandırılmış kimyasal banyo ile temasının sürdürülmesi neticesinde meydana gelir. İnce film, iyonik ürünler çözünürlük ürünlerini aştığı zaman altlık üzerinde oluşmaya başlar. Bununla birlikte bu durum çözelti içinde önlenmesi mümkün olmayan bir çökelmeye neden olur ve sonuçta materyal kaybı ortaya çıkar. Bu istenmeyen çökeltme olayından kurtulmak için kimyasal banyo çökeltmesi (CBD) yöntemi modifiye edilerek, sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemine dönüştürülür. Bu modifikasyonda taban malzeme birbirinden ayrılmış katyonik ve anyonik çözeltiler içerisine ayrı ayrı daldırılır ve her bir daldırma işleminin ardından iyonlardan ayrıştırılmış su içerisinde çalkalanır. İyonlardan ayrıştırılmış su içerisindeki durulama zamanı iyonik tabakaların oluşumunda önemlidir. Böylece malzemenin çökeltmesinden bir başka deyişle malzeme kaybından SILAR yöntemiyle kaçınılmış olur.

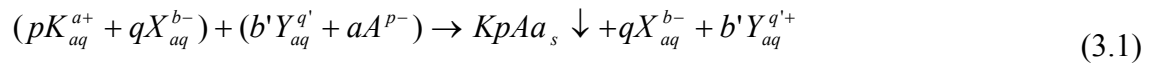
SILAR yöntemi, nispeten yeni ve üzerinde az çalışılmış bir yöntemdir. İlk defa 1985’de Risto *et al.* (1985) tarafından bildirilmiştir. Bu metoda SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında atfedilmiş, Nicolau *et al.* (1988) ve meslektaşları tarafından ZnS, CdZnS ve CdS ile alakalı olarak yapılan çalışmada tartışılmıştır. SILAR yöntemi I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI, ikili ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü sülfürlü ve muhtelif filmleri büyötmek için kullanışlı bir yöntemdir.

SILAR yöntemi temel olarak çözeltilerdeki iyonların adsorpsiyonu ve reaksiyonu ve her bir daldırma işlemi sonrasında çözeltilerdeki homojen çökeltmeden kaçınmak için deiyonize su ile durulama işleminden ibarettir. Taban malzeme üzerinde bir maddeyi diğer madde üzerinde biriktirme işlemi SILAR yönteminin temel yapıtaşdır ve bu işlem adsorpsiyon olarak bilinir. Adsorpsiyon terimi bir sistemin iki fazı arasındaki ara yüzey tabakaları olarak tanımlanabilir. İki heterojen fazın birbirleriyle kontak haline getirilmesi sonucunda, adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi beklenebilir. Bu nedenden dolayı gaz-katı, sıvı-katı ve gaz-sıvı üç mümkün adsorpsiyon sistemidir. SILAR yönteminde biz yalnızca sıvı-katı sistem adsorptionuyla ilgileneceğiz. Adsorpsiyon, taban malzemenin yüzeyi ile iyonlar arasında gerçekleşen bir ekzotermik yüzey

işlemdir ve çözeltideki iyonlarla taban malzemenin yüzeyi arasındaki çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Bu kuvvetler bağlayıcı kuvvetler, Van-der Waals kuvvetleri veya kimyasal çekim kuvvetleri olabilir. Taban malzeme yüzeyindeki atom veya moleküller, başka atom veya moleküller tarafından her yönden sarılmış durumda değildirler. Bu nedenden dolayı taban malzemenin parçacıklarına tutunan dengelenmemiş veya artık kuvvetler mevcuttur. Dolayısıyla atomlar taban malzeme yüzeyine tutunabilirler. Çözeltinin sıcaklığı, basıncı, altlık malzemenin doğası, çözeltinin konsantrasyonu ve taban malzemenin yüzey alanı gibi etkiler adsorpsiyon işlemini etkiler. Önceden taban malzeme yüzeyine yapışan madde (katyonlar) ile sonradan yapışan madde (anyonlar) arasında meydana gelecek reaksiyon, istenilen ince filmi oluşturur.

3.1.1. SILAR yönteminin temelleri

SILAR yöntemi taban malzeme yüzeyinde ardışık reaksiyonlara dayanır. Her bir reaksiyonu, katı faz ile çözülmüş iyonlar arasında heterojen reaksiyona imkân sağlayan durulama işlemi izler. SILAR, suda çözünmeyen veya $KpAa$ tipinde iyon kovalent bileşiklerin ince filmlerini, taban malzeme yüzeyine yapışan katyonlar (pK_a^+) ve anyonlar (aA_p^-) arasında, katı-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen ve aşağıda gösterilen heterojen kimyasal reaksiyonlarla büyütmeyi amaçlayan bir yöntemdir.



ile birlikte

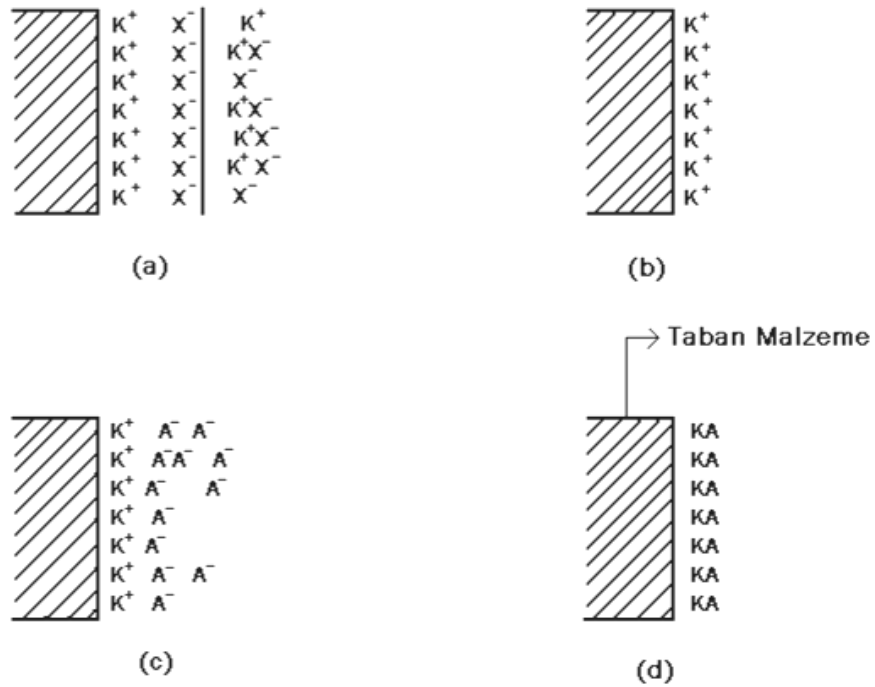
$$ap = bq = b'q' \quad (3.2)$$

Burada K katyonu (Cd^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Cu^+ , In^{+3} vs.), p katyonların sayısını, a katyonun üzerindeki yükünün sayısal değerini, X katyonik çözeltideki negatif yüklü

iyonu (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-), q katyonik çözeltideki X 'in sayısını, b X in üzerindeki yükünün sayısal değerini, b' anyonik çözeltideki Y nin sayısını, q' Y nin üzerindeki yükünün sayısal değerini, Y kalojen iyonu tutunan iyonu, A anyonu (O, S, Se ve Te), a' ise anyon sayısını gösterir. Kompleks terim kullanılarak yukarıdaki reaksiyon,



şeklinde yazılabilir. Burada C kompleks terimdir. Şekil 3.1, SILAR'ın temel basamaklarını gösterir. Bu da adsorpsiyon, durulama (I), reaksiyon ve durulama (II) şeklinde en az dört adımda gerçekleşir.



Şekil 3.1. SILAR yönteminin sistematik diyagramı:

(a) K^+X^- adsorpsiyonu ve elektriksel ikili katmanın oluşumu, (b) durulama (I) fazla ve yapışmayan K^+ ve X^- iyonlarının uzaklaştırılması, (c) daha önce yapışan K^+ iyonları ile

A^- iyonlarının KA oluşturacak şekilde reaksiyona girmesi, (d) taban malzeme yüzeyinde oluşan KA bileşiğinden fazla ve reaksiyona girmeyen parçacıkların uzaklaştırılması.

Adsorpsiyon: SILAR işleminin ilk adımında öncül çözelti içinde yer alan katyonlar taban malzemenin yüzeyine yapışırlar ve Helmholtz elektronik ikili tabakasını oluştururlar. Bu tabakalar pozitif yüklü ve negatif yüklü iki tabakadan meydana gelir. Pozitif tabaka katyon iyonlarından, negatif tabaka ise katyon iyonlarının karşıtlarından oluşur.

Durulama (I): Bu adımda fazladan yapışan pK^{a+} ve X iyonları çalkalanarak difüzyon tabakalarından uzaklaştırılır. Bunun sonucu doymuş, elektriksel çift tabakalardır.

Reaksiyon: Bu adımda anyonik öncül çözelti içindeki anyonlar sisteme dâhil olur. $KpAa$ nın sahip olduğu düşük kararlılıktan dolayı yüzeyde katı bir madde oluşur. Bu basamakta taban malzeme yüzeyinde pK^{a+} ve aA^{p-} iyonları arasında reaksiyon gerçekleşir.

Durulama (II): SILAR döngüsünün bu son adımında fazla ve reaksiyona girmemiş parçacıklar aA^{p-} , X , Y ve difüzyon tabakalarından oluşan reaksiyon yan ürünleri taban malzeme yüzeyinden uzaklaştırılır.

Bu döngüyü tekrar etmek suretiyle $KpAa$ şeklindeki ince film malzemesi büyütülebilir. Yukarıda bahsedilen adımları takip ederek, tek bir döngüde filmin kalınlığındaki maksimum artışın teorik olarak tek bir katman olacağı söylenebilir. Bunun sonucu $KpAa$ bileşiğinin tek bir tabakasıdır. Ölçülen toplam film kalınlığını reaksiyon sayısına bölerek, büyüme oranı tespit edilebilir. Bu sayısal değer belirtilen koşullardaki büyüme oranını verir. Eğer ölçülen büyüme oranı malzemenin örgü parametresini aşarsa, çözeltide homojen bir çökeltme meydana gelebilir. Buna karşın pratikte kalınlık tek bir tabakadan az veya çok olabilir. Bu nedenden dolayı işlem, taban malzemeyi ardışık olarak büyütülmek istenen malzemenin çözünebilir tuzlarını içeren çözeltilere ve daha

sonra da yüksek oranda saflaştırılmış de iyonize su içerisinde daldırmak suretiyle devam ettirilir.

Büyüme olayını etki eden faktörler; çözeltilerin kalitesi, pH değerleri, konsantrasyon, karşıt iyonlar, ayrı ayrı durulama ve daldırma zamanlarıdır.

Örneğin, yapılan çeşitli çalışmalarda farklı pH değerlerine sahip çözeltiler kullanılarak elde edilen örneklerin kristolografik yapısının ve homojenliğinin birbirinden farklı olduğu bildirilmiştir.

SILAR yöntemiyle bakır sülfid, gümüş sülfid, çinko sülfid, kadmiyum sülfid, indiyum sülfid, kalay sülfid, kurşun sülfid, arsenik sülfid, antimon sülfid, bizmut sülfid, molibden sülfid, manganez sülfid, demir sülfid, kobalt sülfid, nikel sülfid ve lantan sülfid gibi metal sülfid ince filmler; bakır selen, gümüş selen, çinko selen, kadmiyum selen, indiyum selen, antimon selen, bizmut selen, lantan selen gibi metal selen ince filmler; bakır tellür, kadmiyum tellür, indiyum tellür ve lantan tellür gibi metal tellür ince filmler; bakır oksit ve çinko oksit gibi metal oksit ince filmler büyötmek mümkündür.

3.2. SILAR Metodunda İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler

SILAR Metodunda ince film büyümesine etki eden parametreleri; kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları ve pH'ları, taban sıcaklığı ve SILAR döngü sayısı olarak sıralayabiliriz.

3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu

SILAR metodunda en etkili parametrelerden birisi kullanılan çözeltilerin konsantrasyonudur. Kullanılan anyonik ve katyonik çözeltilerin uygun konsantrasyonda olması çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerinden düşük olursa bu durumda filmler istenilen kalitede büyümebilirler. Bu da

kristal yapıda film değil de amorf yapıda ince filmlerin elde edilmesi demektir. Çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça iyonlarında konsantrasyonu artmaktadır. Böylece film büyümesi daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durumda daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri pek mümkün olamamaktadır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır böylece özdirencin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Ayrıca tanecik büyüklüğü arttığı için de optik saçılma artar ve filmlerin geçirgenliği azalır. Çözelti konsantrasyonunun çok yüksek olması da uygun olmamaktadır. Çözelti konsantrasyonunun aşırı olması durumunda da filmler aşırı büyümekte ve yine kristal yapıda filmler yerine amorf yapıda filmler elde edilmektedir. Filmler taban malzeme üzerine aşırı birikmekte ve taban malzeme yüzeyinde tortu oluşturmaktadırlar.

3.2.2. Çözeltilerin pH'sı

SILAR metodunda filmlerin büyümesinde etkili olan parametrelerden birisi de çözeltilerin pH'sıdır. Bilindiği gibi pH bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden bir ölçü birimidir. $pH = -\log [H^+]$ olup çözelti içerisindeki hidrojen iyonunun eksi logaritması olarak verilir. pH hidrojen iyonunun aktivitesi cinsinden bir asit veya bazın derecesini ifade etme yoluyla ihtiyaç duyulan niceliksel bilgiyi sağlar. pH $[H^+]$ iyonu ile $[OH^-]$ iyonlarının konsantrasyonlarının doğrudan oranına bağlıdır. Eğer H^+ konsantrasyonu OH^- konsantrasyonundan fazla ise çözelti asidik; yani pH değeri 7 den düşüktür. Eğer OH^- derişimi H^+ konsantrasyonundan fazla ise çözeltimiz bazik; yani pH değeri 7 den büyüktür. Eğer OH^- ve H^+ iyonlarından eşit miktarlarda mevcutsa, madde 7 pH değerine sahip olmak üzere nötrdür. Asit ve bazlar herbiri serbest hidrojen ve hidroksil iyonlarına sahiptirler. Belli koşullarda ve belli bir çözeltide hidrojen ve hidroksil iyonlarının ilişkileri sabit olduğu için, birini tespit etmek diğerini bilmek ile mümkündür. Bu anlamda, pH, tanımsal açıdan hidrojen iyonu aktivitesinin seçici bir ölçümü olsa da, hem alkalinitik hem de asitliğin bir ölçüsüdür. pH logaritmik bir fonksiyon olması açısından, pH değerindeki bir birimlik değişim hidrojen iyon derişimindeki on-katlık değişime karşılık gelir. SILAR metodundan kullanılan katyonik

çözeltiler (CuCl_2 , InCl_3) asidik, anyonik çözeltide bazik özellik göstermek zorundadır. Çözeltileri hazırlanırken pH'ları en uygun seviyesine ayarlanmalıdır, bu amaçla kullanılacak tampon çözeltiler pH'nın sabit kalmasını sağlayacaktır. Asidik çözeltileri ayarlamak için asetik asit-sodyum asetat tampon çözeltisi, bazik çözeltileri ayarlamak için sodyum asetat-potasyum hidroksit çözeltileri kullanılabilir. Çözeltilerin pH'sı ayarlanırken eklenen çözeltilerin özgül çözeltilinin konsantrasyonunu değiştirmemesine dikkat edilmelidir. Uygun pH seçimi film büyümesinde son derece önemlidir. Bakır ve İndiyum metallere asidik pH önemlidir. Çünkü metallerin hidroksil iyonuna karşı ilgisi olup, pH arttıkça yani çözelti bazik özellik kazandıkça Bakır ve İndiyum metallere hidroksil iyonuna karşı olan ilgileri artacak ve hidroksil iyonu ile birleşip çökelebilecektir. Bakır ve İndiyum metallere hidroksil iyonuna karşı olan ilgileri artması bu iyonların taban malzemeye olan ilgilerinin azalması ve dolayısıyla taban malzeme üzerine tutunmalarına neden olacaktır, bu da filmlerin büyümemesi anlamına gelecektir. Anyonik çözeltide yani Na_2S çözeltisinde bazik pH önemlidir, çünkü pH azaldıkça yani çözelti asidik özellik kazandıkça Na_2S çözeltisinde bulunan Sülfür iyonlarının H_2S şeklinde çözeltiden uzaklaşma ihtimali çok yüksektir. Bu durum da filmlerde sülfür eksikliğinden kaynaklanan kusurların olması mümkündür.

3.2.3. Taban sıcaklığı

SILAR metodunda kontrol edilebilir ve büyüme işleminde de son derece etkili olan parametrelerden birisi de taban sıcaklığıdır. SILAR metodunda çözeltiler bir sıcaklık kontrol ünitesinin üzerinde yer almaktadırlar, bu sayede taban sıcaklığı istenilen seviyeye ayarlanabilmektedir. Uygun taban sıcaklığının seçimi son derece önemlidir. Çözeltilere uygun bir taban sıcaklığı uygulanması sonucunda iyonlara belli bir kinetik enerji kazandırılmaktadır. Bu sayede iyonların difüzyon hızları arttığı için taban malzeme yüzeyine tutunmaları daha kolay olmakta ve daha az sürede ve daha düşük döngü sayılarıyla daha kaliteli ince filmler elde edilmektedir. Taban sıcaklığının fazla olması durumunda iyonların aşırı difüzyonu sonucunda taban yüzeyinde bir anda birikme olduğundan dolayı film büyümeyecek yüzeyde tortu şeklinde birikecektir.

3.2.4. SILAR döngü sayısı

SILAR metodunda kontrol edilebilen parametrelerden birisi de SILAR döngü sayısıdır. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Her döngü sayısı başına film kalınlığı daha da artmaktadır. Eğer döngü sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmelerine izin verilmez. Film kalınlığı arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır. Böylece özdirencin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Aşırı SILAR döngü sayısı da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaştıkça bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklardır, dolayısıyla filmlerin kalitesi bozulacaktır.

3.3. Taban Malzemelerinin Temizlenmesi

Taban malzemesi (substrate) olarak cam, pyrex cam, quartz, safir, GaAs vs. kullanılabilir. Taban malzemesi değişik şekillerde temizlenir. Taban malzemesi iyice deterjanla yıkandıktan sonra aseton içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlenir. Daha sonra bire bir (1:1) etanol su karışımı içinde tekrar 10 dakika ultrasonik olarak temizlenir. Temizlenmiş taban malzemeleri kurutulduktan sonra desikatör içerisinde tutulur. Bir başka yöntem ise, taban malzeme kromik asit içinde 15 dakika kaynatılır. İyice yıkandıktan sonra aseton ile çalkalanır ve son olarak kullanmadan önce iki kez damıtılmış su ile ultrasonik olarak temizlenir.

3.4. Çözeltilerinin Hazırlanması

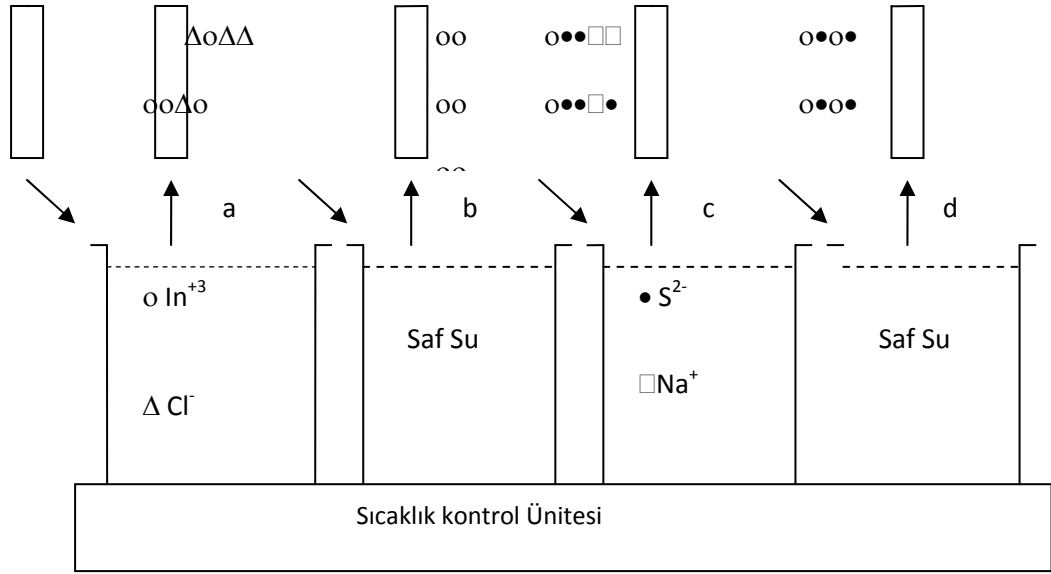
Cam altlık malzemeler aseton ve %50 etanol su çözeltisinde ultrasonik olarak temizlendi ve azot gazı altında tutuldu. InS_3 ince filmlerinin büyütülmesi için katyonik çözelti olarak 0,1 M InCl_3 (pH:5,5) çözeltisi anyonik çözelti olarak 0,05 M Na_2S (pH:11,5) çözeltisi kullanıldı.

3.5. In₂S₃ ve CuInS₂ İnce Filmlerinin Büyütülmesi

In₂S₃ ince filmlerinin, oda sıcaklığında elde edilmesi için çözeltinin sıcaklığı 27±1 °C’de sabit tutulur. In₂S₃ ince filmlerinin çökmesi için kullanılan hazırlık parametreleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.1. In₂S₃ ince filmlerinin büyüülmesi için kullanılan parametreler

Parametreler	Başlangıç çözeltileri	
	İndiyum klorür(InCl ₃)	Sodyum sülfid(Na ₂ S)
Konsantrasyon (M)	0,1	0,05
pH	~ 5,5	~12
Daldırma süresi (saniye)	25	25
SILAR döngü sayısı	75	75



Şekil 3.2. In_2S_3 ince filmlerinin SILAR yöntemi ile büyütülmesinin şematik gösterimi

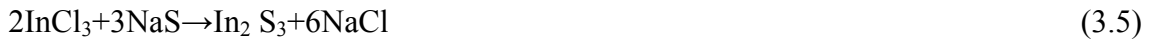
In_2S_3 ince filminin SILAR tekniği ile çökelme mekanizması Şekil 3.2’de gösterilmektedir. In^{3+} ve Cl^- iyonlarını içeren beher Şekil 3.2(a)’da görülmektedir. Taban malzeme InCl_3 çözeltisine batırılıp 25 saniye tutulur ve indiyum iyonları (In^{3+}) yüzeyde toplanmaya başlar(a). Sonra taban malzeme Şekil 3.2(b)’deki saf su içerisinde 50 saniye tutularak zayıf bağlı In^{3+} ve Cl^- iyonlarının yüzeyden ayrılması sağlanır(b). Sonra taban malzeme, sodyum sülfid (Na_2S) içerisine batırılıp 25 saniye tutulur. Böylece sülfür iyonları (S^{2-}), yapışmış In^{3+} iyonları ile tepkimeye girer (c). Tepkimeye girmeyen zayıf bağlı sodyum (Na^+) iyonları ve sülfür (S^{2-}) iyonlarının saf su içerisinde taban malzeme 50 saniye tutularak yüzeyden ayrılmaları sağlanır(d). Böylece bir SILAR döngüsü tamamlanmış olur. Bu şekildeki SILAR döngülerinden sonra taban malzeme üzerinde sadece In_2S_3 ince filmi oluşur. Döngü sayısını artırarak istenilen kalınlıkta filmler elde edilir. Soğurma ve XRD ölçümlerinden SILAR turunun artırıldıkça film kalınlığında arttığı ve optimum SILAR turunun 75 olduğu bulundu. Böylece; oda sıcaklığında 75 SILAR turu sonucunda In_2S_3 filmi büyütüldü. Filmin kalınlığı optiksel girişim metodu kullanılarak 330 ± 14 nm olarak bulundu.

Bundan sonra CuInS_2 filmi, In_2S_3 film üzerine büyütüldü. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, InCl_3 ve Na_2S çözeltileri CuInS_2 ince filminin büyütülmesinde kullanıldı. Katyonik çözelti olarak;

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve InCl_3 karışımının uygun oranda kullanıldı ve $\text{pH}=5$ 'e ayarlandı. Sülfür, iyon kaynağı olarak 0,05 M Na_2S ($\text{pH}:12$) kullanıldı. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen büyütme işlemi aşağıdaki gibi dört aşamadan oluşur.

1. Altlık (üzerine In_2S_3 büyüyen) katyonik çözeltiye 25 sn daldırıldı,
2. Safsuda 50 sn bekletilerek zayıf bağlı Cl iyonları uzaklaştırıldı,
3. Altlık 30 sn anyonik çözeltide bekletildi,
4. Saf suda 50 sn zayıf bağlı sülfür iyonlarının uzaklaştırılabilmesi için bekletildi.

CuInS_2 yarıiletken ince filmlerinin büyütülmesi esnasında gerçekleşen kimyasal tepkimeler aşağıdaki gibi verilmektedir.



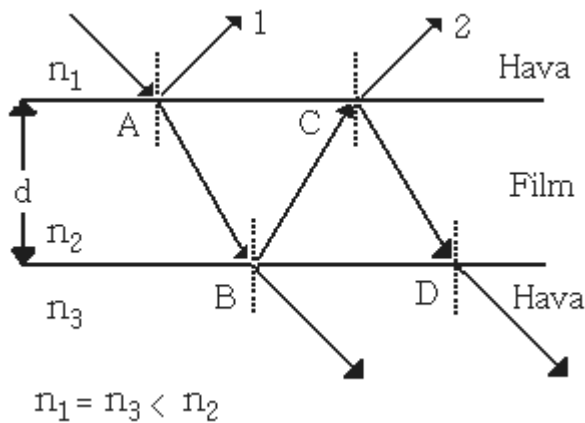
3.6. Film Kalınlıklarının Ölçümü

Büyütülen In_2S_3 ve CuInS_2 ince filmlerinin kalınlıkları, hava kaması yöntemiyle belirlendi. Bu yöntemle kalınlık tayininin temelini girişim olayı oluşturmaktadır. Örneğin yağmurlu havadan sonra, yollara birikmiş sular üzerinde bazen renklemeler görürüz. Bunun sebebi, yollara dökülen yağların su birikintisi üzerinde çok ince bir film oluşturarak, güneşten gelen ışınları yansıtmasıdır. Bütün bu renklemelerin sebebi güneş ışınlarının, oluşan bu çok ince filmlerin üst ve alt yüzeylerinden yansiyarak girişim oluşturmasıdır. Eğer ince yağ tabakalarını tek renkli bir ışıkla aydınlatırsak, renklemeler yerine ardışık aydınlık ve karanlık bölgeler gözleriz. Kullanılan monokromatik ışığın rengi değiştikçe, aydınlık ve karanlık bölgelerin yerleri de değişir.

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi, kalınlığı d , kırılma indisi n olan bir film ($n_{film} > n_{hava}$) ele alalım ve hava ortamında ilerleyen ışık ışınlarının film yüzeyine dik olarak geldiklerini varsayalım.

- Kırılma indisi n_1 olan bir ortamdan, kırılma indisi n_2 olan bir ortama doğru ilerleyen bir dalga, $n_2 > n_1$ olduğunda yansıma sonucu 180° lik faz değişimine uğrar, $n_2 < n_1$ olduğunda ise faz değişikliğine uğramaz.
- Kırılma indisi n olan bir ortamdaki ışığın dalgaboyu (λ_n), $\lambda_n = \lambda / n$ ile verilir, buradaki λ , ışığın serbest uzaydaki dalgaboyudur.

A noktasına varan ışınların bir kısmı yansiyarak geldikleri ortama geri dönerken, bir kısmı da kırılarak alt yüzeyde bulunan B noktasına varacaktır. Bu noktaya gelen ışınların bir kısmı kırılarak hava ortamına geçerken, bir kısmı yansiyarak filmin üst yüzeyinde bulunan C noktasına varacaktır. Benzer şekilde, C'ye gelen ışınların bir kısmı kırılarak hava ortamına çıkarken, bir kısmı da yansiyarak tekrar filmin alt yüzeyindeki D noktasına varacak ve bu işlem devam edip gidecektir.



Şekil 3.3. Hava ortamında bulunan ince bir filmde girişim olayı

Sadece ortam değişikliğinden dolayı, yansıyan iki ışın arasında yarım dalga boyluk bir faz farkı vardır. Işınlar, film yüzeyine yaklaşık olarak dik geldiklerinden birinci

yansıyan ışın ile ikinci yansıyan ışın arasında $2d$ kadar da yol farkı vardır. Eğer optik yol farkı, $2nd + \lambda/2$ değeri dalga boyunun tam katlarına eşit olursa, filmin üst kısmından yansıyan ışınlar aydınlık bir bölge (yapıcı girişim) oluştururlar.

$$2nd + \lambda/2 = k\lambda$$

$$2nd = k\lambda - \lambda/2$$

$$2nd = (2k - 1)\frac{\lambda}{2}$$

$$d = (2k - 1)\frac{\lambda}{4n} \quad (3.7)$$

(3.7) formülünde yer alan k ; 1,2,3,..... değerlerini alıp ilk karanlık bölgeden sonra oluşan kaçınıcı aydınlık saçak olduğunu gösterir.

Şayet $2nd + \lambda/2$ değeri, dalga boyunun yarım katlarına eşit olursa üstten yansıyan ışınlar birbirini söndürüp karanlık bölgeler (yıkıcı girişim) oluştururlar.

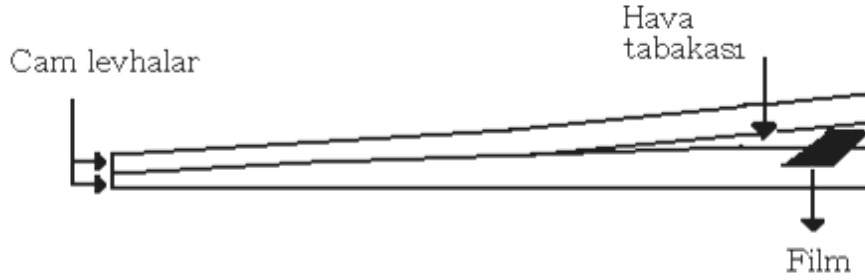
$$2nd + \lambda/2 = \left(k + \frac{1}{2}\right)\lambda$$

$$2nd = k\lambda + \lambda/2 - \lambda/2$$

$$d = k\frac{\lambda}{2n} \quad (3.8)$$

$k = 0,1,2,3,.....$ değerlerini alıp sıfıra karşılık gelen ilk saçak karanlıktır.

Yapıcı ve yıkıcı girişime ait bahsedilen koşullar, filmin üst yüzeyi üzerindeki ortam ile alt yüzeyi altındaki ortam aynı olduğunda geçerlidir. Film iki farklı ortam arasına yerleştirildiğinde yapıcı ve yıkıcı girişim koşulları yer değiştirir.



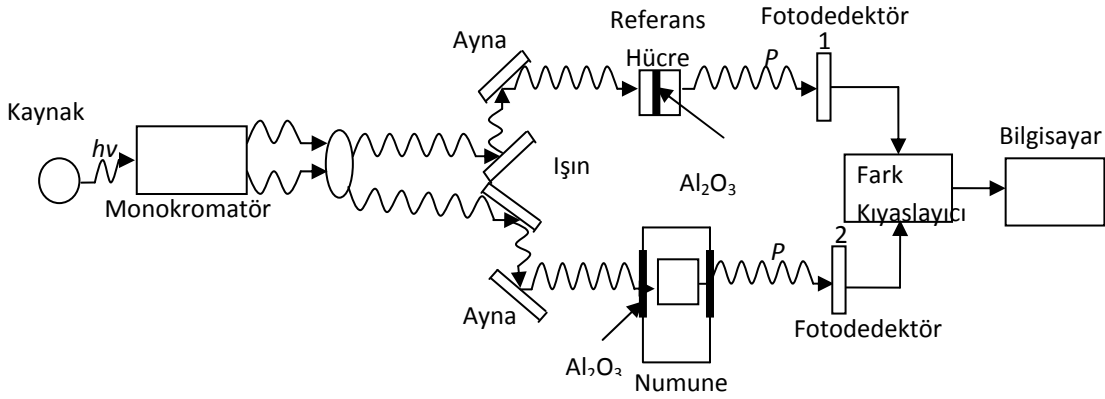
Şekil 3.4. Hava kaması

Şekil 3.6’da görüldüğü gibi, birer uçları üst üste olan iki cam levhanın diğer uçları arasına bir ince film koyarak, tek renkli bir ışıkla aydınlatılması durumunda, cam üzerinde ard arda aydınlık ve karanlık saçaklardan oluşmuş bir girişim deseni gözlenir. Karanlık bölge yıkıcı girişime karşılık gelmek üzere, hava kaması kalınlığının sıfır ($d=0$) olduğu noktada görülür. Diğer karanlık saçaklar (3.8) denkleminin sağladığı $\lambda/2n$, λ/n , $3\lambda/2n, \dots$ konumlarında, aydınlık saçaklar ise (3.7) denkleminin sağladığı $\lambda/4n$, $3\lambda/4n, 5\lambda/4n, \dots$ konumlarında görülür.

3.7. Soğurma Ölçümlerinin Alınması

Soğurma ölçümleri bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için en kullanılan metotlardan birisidir. Yapılan bu ölçümler neticesinde numune zarar görmediği için oldukça tercih edilmektedir. Şekil 3.5’de soğurma ölçümünün blok şematik diyagramı verilmektedir. Kaynaktan gelen ışın monokromatörden geçerek ışın bölücüye gelmekte, ışın bölücü de birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderilmek üzere ikiye ayrılmakta ve aynalar vasıtasıyla bu hücrelere gönderilmektedir. İnce filmlerde tamamen filmde gelen soğurmayı ölçmek için spektrometrenin referans gözüne üzerine film büyütülen taban malzemenin konulması gerekir, böylece soğurulduktan sonra her

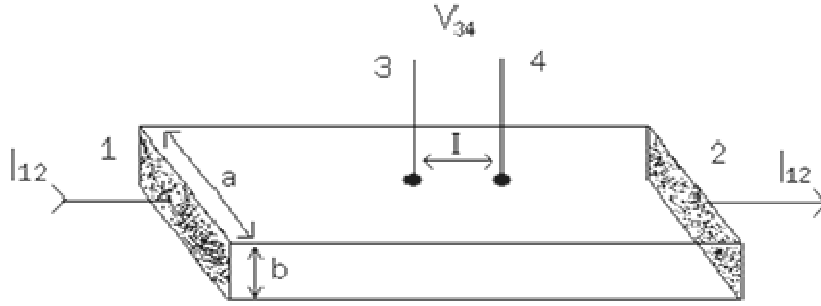
iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltecinde kıyaslanarak bilgisayara gönderilir filmde gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür.



Şekil 3.5. Soğurma ölçümünün blok şematik gösterimi (Gürbulak *et al.* 2007).

3.8. Yarıiletkenlerin Özdirençinin İki Nokta Uç Yöntemiyle Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki uçlu, dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken belli bir bölgedeki elektriksel potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemin temelidir. İki uçlu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir. İki uçlu yöntemde kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alana sahip olmalıdırlar. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde akım için kullanılan omik kontaklar bulunmalıdır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. İki problu yöntemle özdirenç ölçme devresi.

Gerilim ölçümleri ($V_{3,4}$) için, akım çizgileri üzerine 3 ve 4 küçük alanlı, birbirinden l uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır.

Homojen bir örnekte özdirenç değeri şu şekilde verilir.

$$\rho = \frac{S V_{34}}{l I_{12}} \quad (3.9)$$

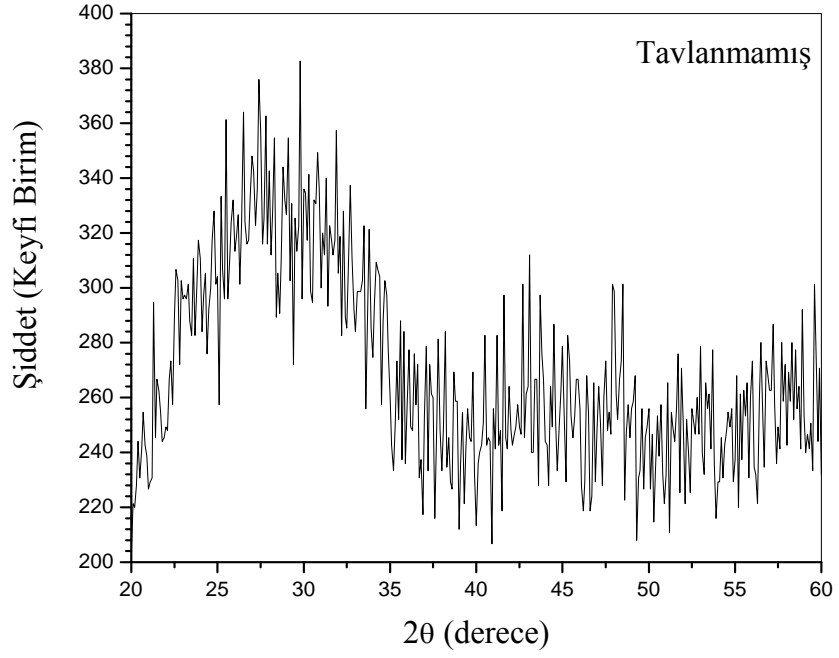
Burada I_{12} 1 ve 2 numaralı kontaklardan geçen sabit akım, V_{34} 3 ve 4 kontakları arasında oluşan gerilim, $S=ab$ akımın yönüne dik olan örneğin kesit alanı l ise, 3 ve 4 gerilim uçları arasındaki uzaklıktır.

Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman (3.9) formülüyle hesaplanan özdirenç birimi ohm-cm olur. Özdirenç ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli voltmetreler kullanılmaktadır.

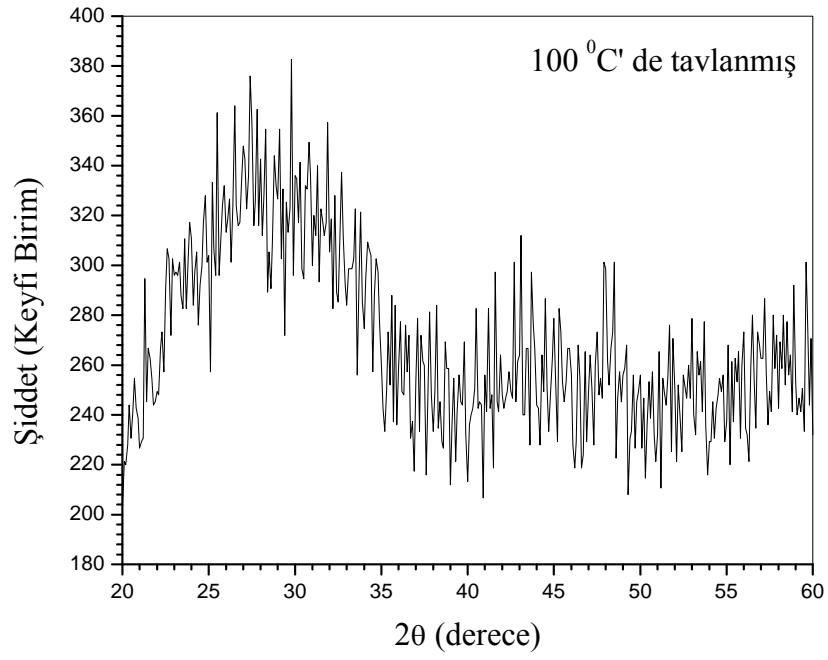
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ Yarıiletken İnce Filmlerinin X-Işını Kırınım Ölçümleri

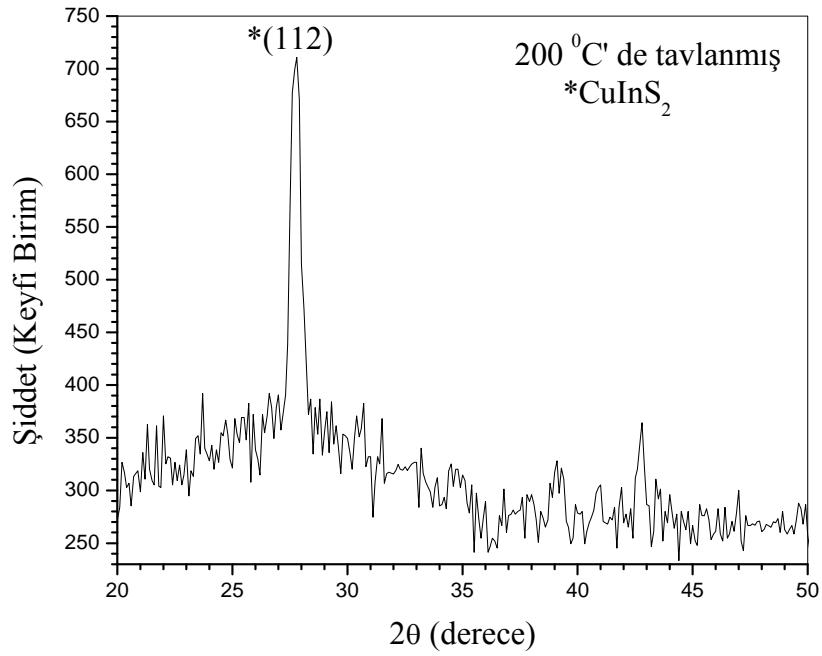
$\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ yarıiletken ince filmlerinin soğurma ölçümleri $2\theta=20^\circ-70^\circ$ aralığında ve farklı tavlama sıcaklıklarında alındı.



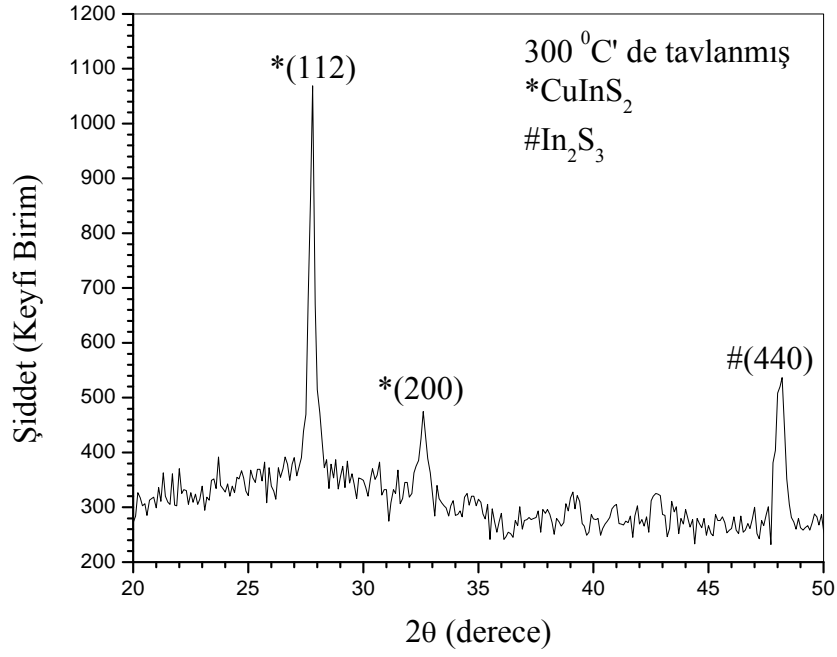
Şekil 4.1. Tavlanmamış $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu



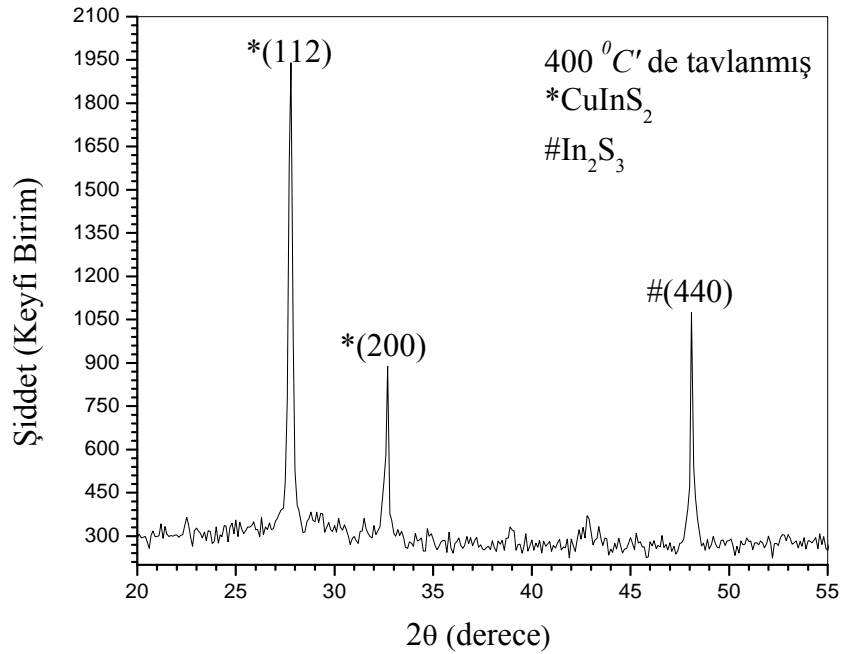
Şekil 4.2. 100°C'de Tavllanmış $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu



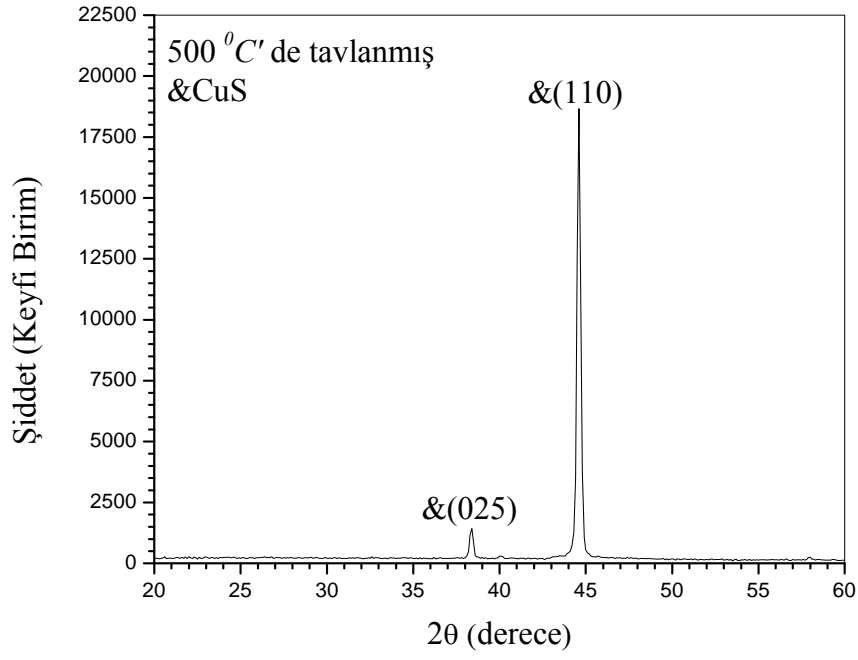
Şekil 4.3. 200°C'de Tavllanmış $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu



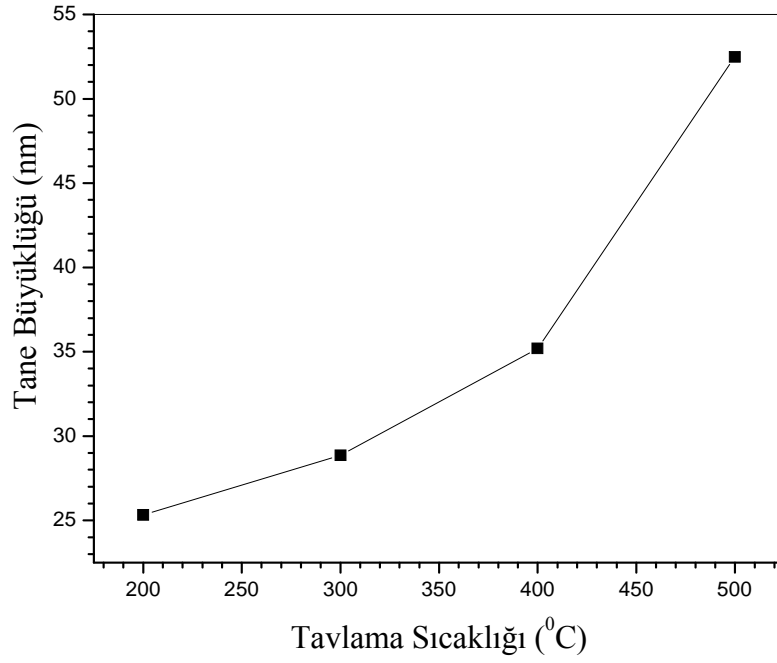
Şekil 4.4. 300°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu



Şekil 4.5. 400°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu



Şekil 4.6. 500°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin X-Işını Kırınım Sonucu



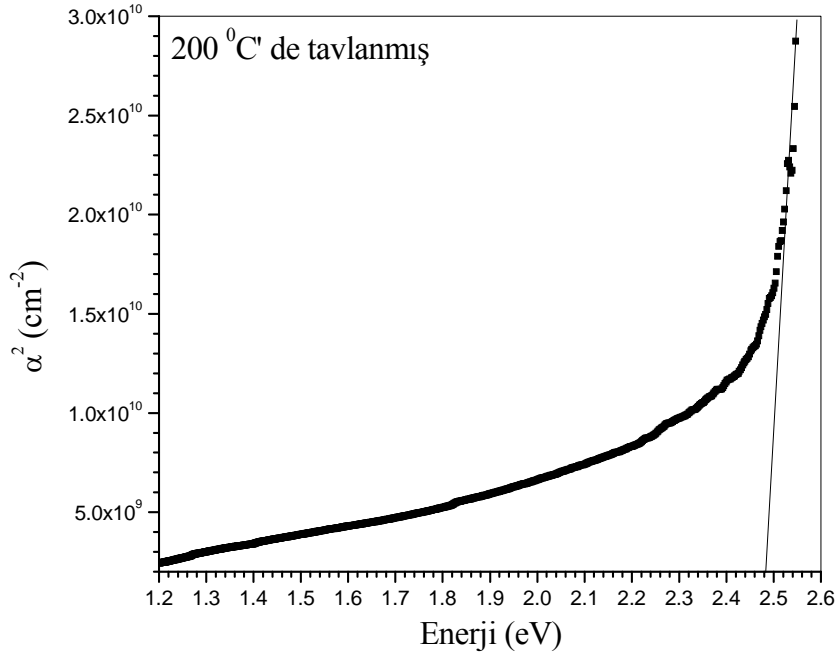
Şekil 4.7. CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filmlerinin Tavlama Sıcaklığına Karşılık Tane Büyüklüğü Değişimi

Alınan XRD ölçümleri ile elde ettiğimiz grafiklerde de görüldüğü gibi tavlammamış ve 100 derecede tavlammış $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ ince filmlerinin amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. 200°C’de ise CuInS_2 e ait (112) yönelimli tek bir pik gözlenmiştir. 300°C tavlama sıcaklığında ise (112) ve (200) yönelimli CuInS_2 ve (440) yönelimli In_2S_3 pikler gözlenir sıcaklık 400°C’de ise bu piklerin şiddetinin arttığı gözlenir. 500°C ise yapı CuS dönüşerek tamamen değişir (025) ve (110) yönelimli iki pik ortaya çıkar. Alınan bu sonuçlara göre en iyi tavlama sıcaklığının 400°C olduğunu görüyoruz.

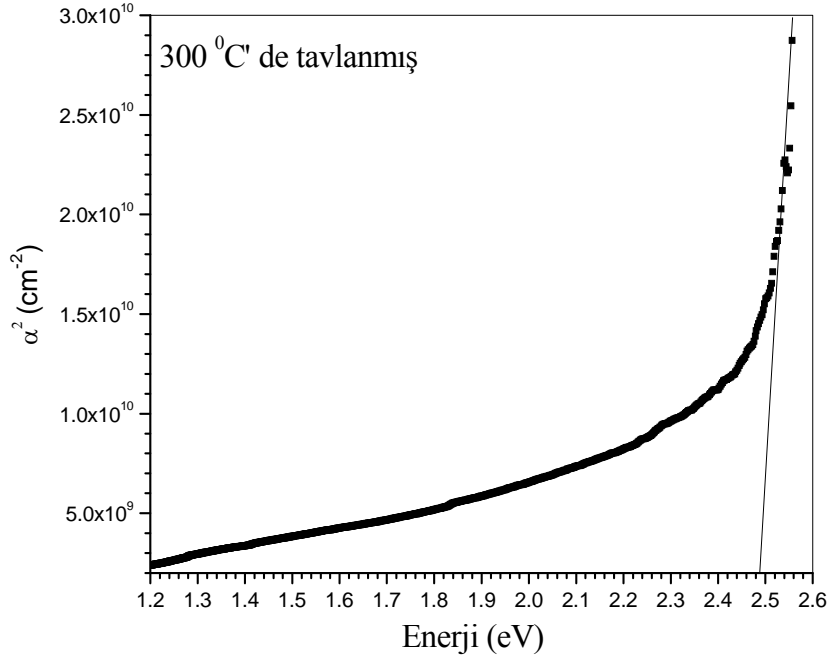
Şeki 4.7’de ise tavlama sıcaklığının artışıyla tane büyüklüğünün arttığı görülmektedir.

4.2. $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ Yarıiletken İnce Filmlerinin Soğurma Ölçümleri

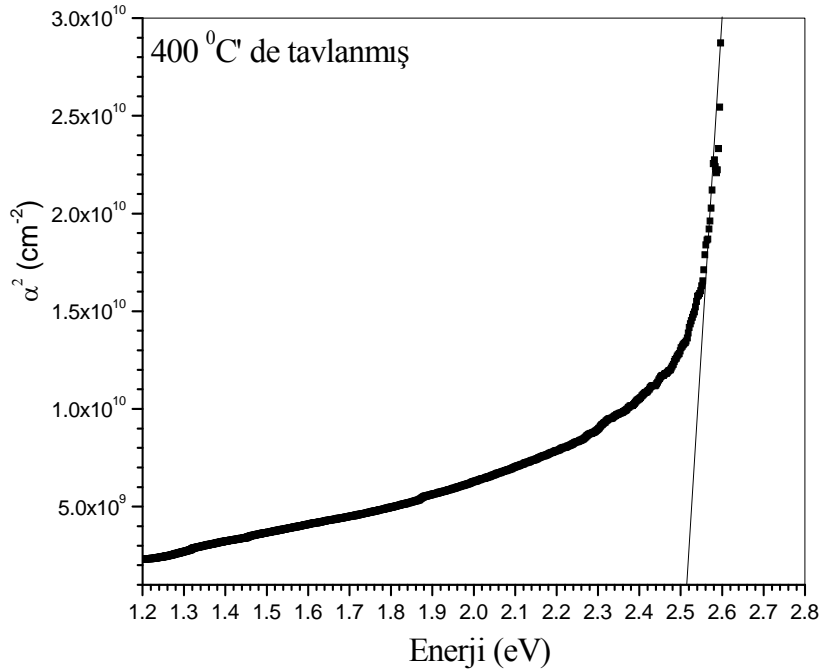
$\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ Yarıiletken ince filmlerinin soğurma ölçümleri bölümümüzde bulunan Perkin Elmer UV-VIS 200-1100 nm dalga boyu aralığına sahip spektrometre ile tavlama sıcaklığına bağlı olarak alındı.



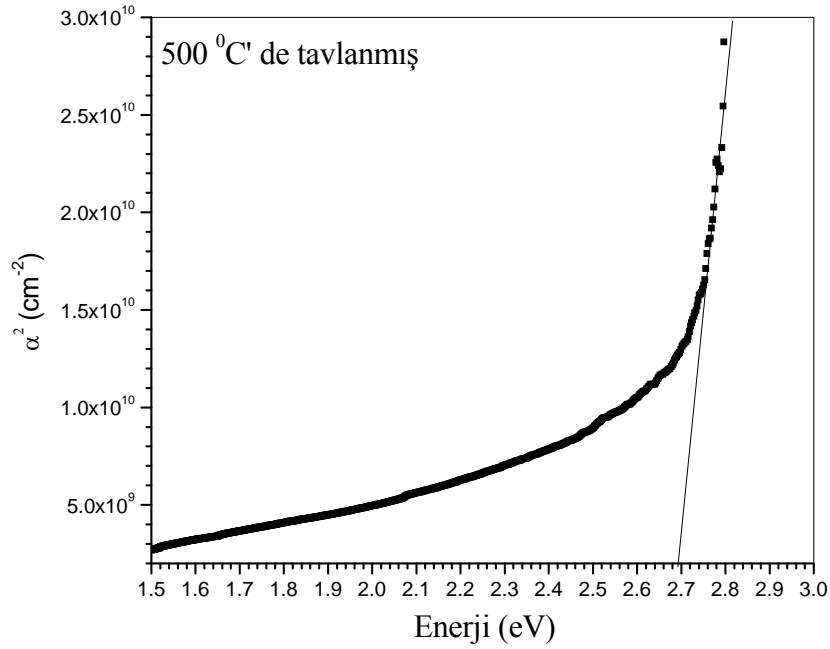
Şekil 4.8. 200°C’de Tavlammış $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ Yarıiletken İnce Filminin α^2 (cm^{-2}) ye Karşılık Enerji (eV) Değişimi



Şekil 4.9. 300°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin α^2 (cm⁻²) ye Karşılık Enerji (eV) Değişimi



Şekil 4.10. 400°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin α^2 (cm⁻²) ye Karşılık Enerji (eV) Değişimi

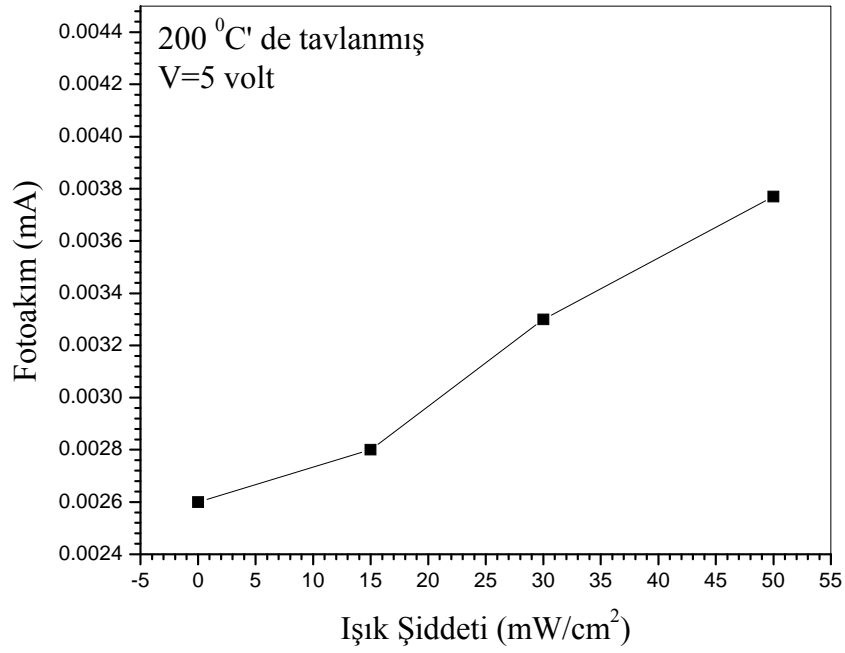


Şekil 4.11. 500°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin α^2 (cm⁻²) ye Karşılık Enerji (eV) Değişimi

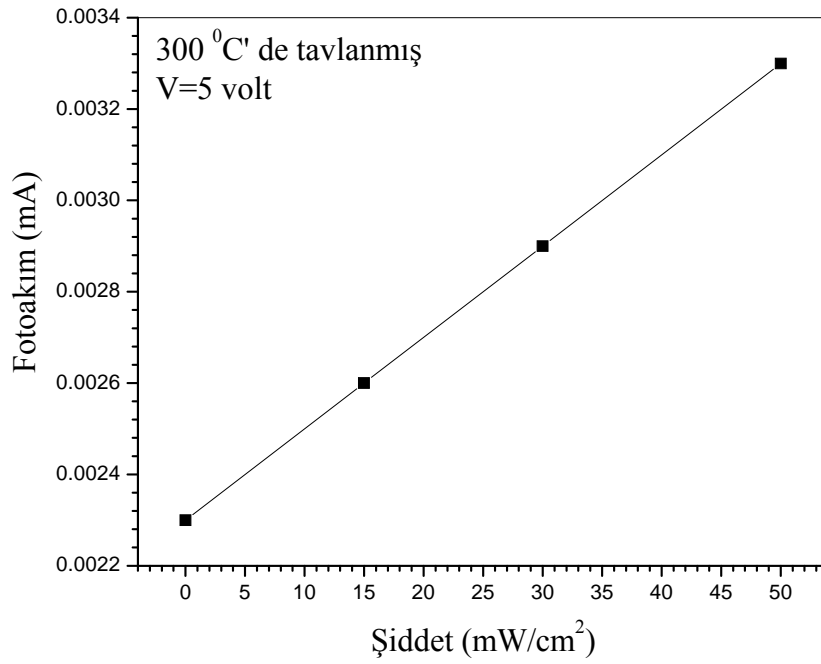
Soğurma ölçümlerini gözden geçirildiğinde; beklenen yada olması gereken yasakenerji aralığı(E_g) değeri 1,5 eV olması gerekirken büyütme nano boyutta yapıldığı ve kristal kusurlarının varlığı bu değer olması gerekenden büyük çıkmasına sebep olur, gözlemlenen E_g değerleri Çizelge 5.2'de gösterilmektedir.

4.3. CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filmlerinin Foto İletkenlik Ölçümleri

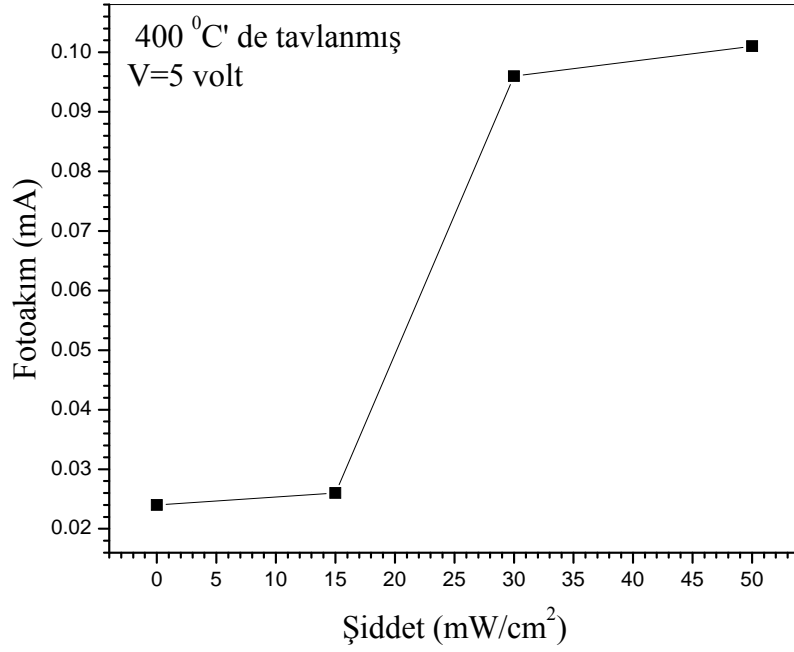
İki nokta kontak ölçümleri yardımıyla sabit gerilim altında üç farklı Philips marka 150, 300 ve 500 Watt gücüne sahip tungsten lamba tarafından aydınlatılan CuInS₂/In₂S₃ yarıiletken ince filmlerinin tavlama sıcaklığına bağlı olarakfotoakım ölçümleri yapıldı. Numunelerin ısınmasını önlemek için $\pm 1^\circ\text{C}$ hassasiyete Lake Shore marka PT-100 sıcaklık sensörüne sahip dijital sıcaklık kontrol ünitesi ile numuneler oda sıcaklığında tutuldu.



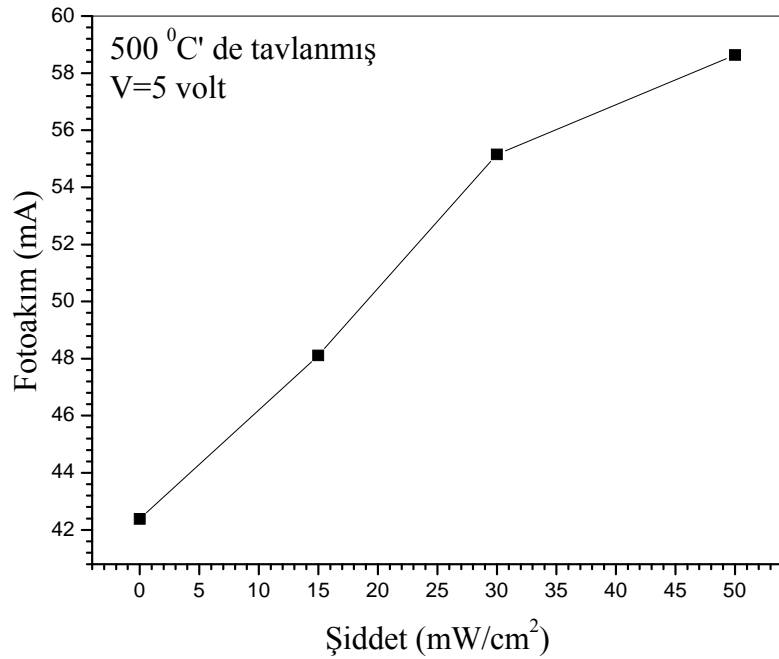
Şekil 4.12. 200°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit 5 V gerilim altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık ışık şiddetinin (mW/cm²) değişimi.



Şekil 4.13. 300°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit 5 V gerilim altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık ışık şiddetinin (mW/cm²) değişimi.



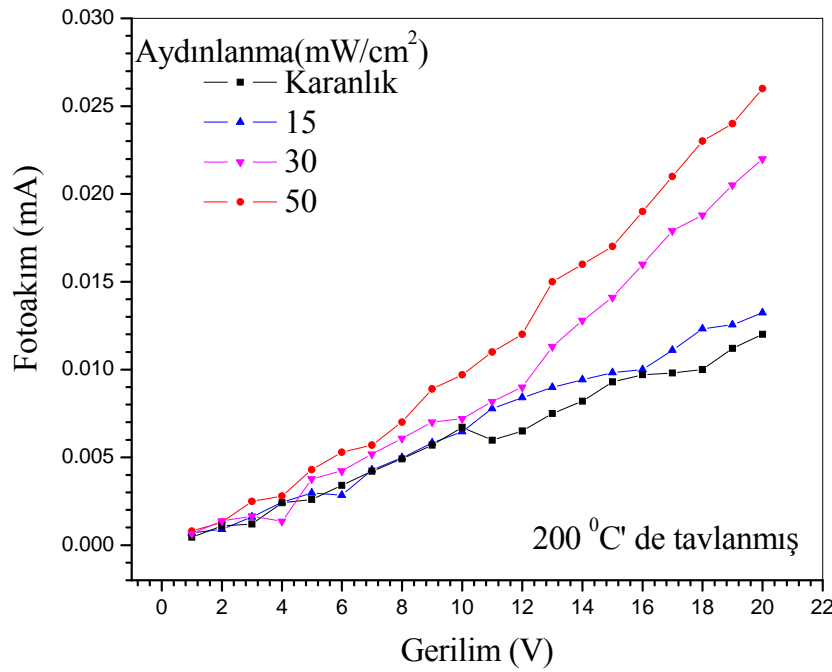
Şekil 4.14. 400°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit 5 V gerilim altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık ışık şiddetinin (mW/cm²) değişimi.



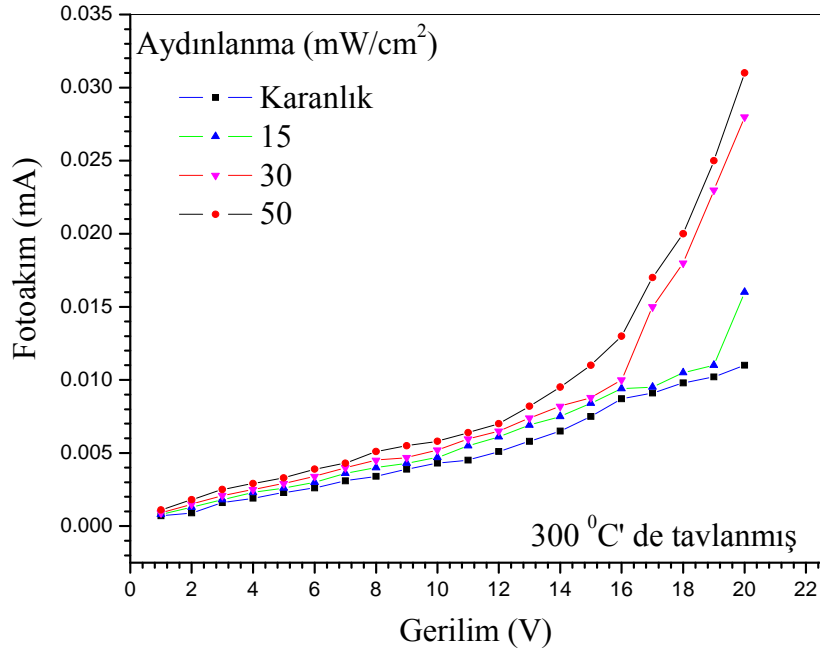
Şekil 4.15. 500°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit 5 V gerilim altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık ışık şiddetinin (mW/cm²) değişimi.

Numune sıcaklığını sabit tutmak için kroystat içerisine yerleştirildi ve sabit 5 V gerilimde artan tavlama sıcaklığı ve ışık şiddeti ile fotoakımın arttığı görüldü. Bu artışın en çok olduğu tavlama sıcaklığı ise 400°C olduğu görüldü.

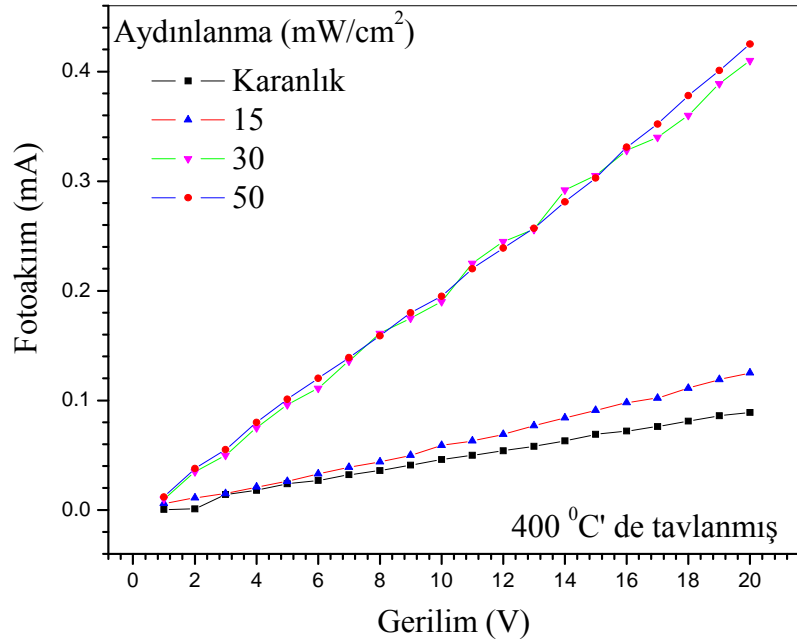
İki nokta kontak ölçümleri yardımıyla 1 V ile 20 V gerilim aralığında 1 Voltluk adımlarla gerilim uygulanan ve üç farklı Philips marka 150W, 300W ve 500W gücüne sahip tungsten lamba kullanılarak aydınlatılan $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ yarıiletken ince filmlerinin tavlama sıcaklığına bağlı olarak fotoakım ölçümleri yapıldı. Numunelerin ısınmasını önlemek için $\pm 1^\circ\text{C}$ hassasiyete Lake Shore marka PT-100 sıcaklık sensörüne sahip dijital sıcaklık kontrol ünitesi ile numuneler oda sıcaklığında tutuldu.



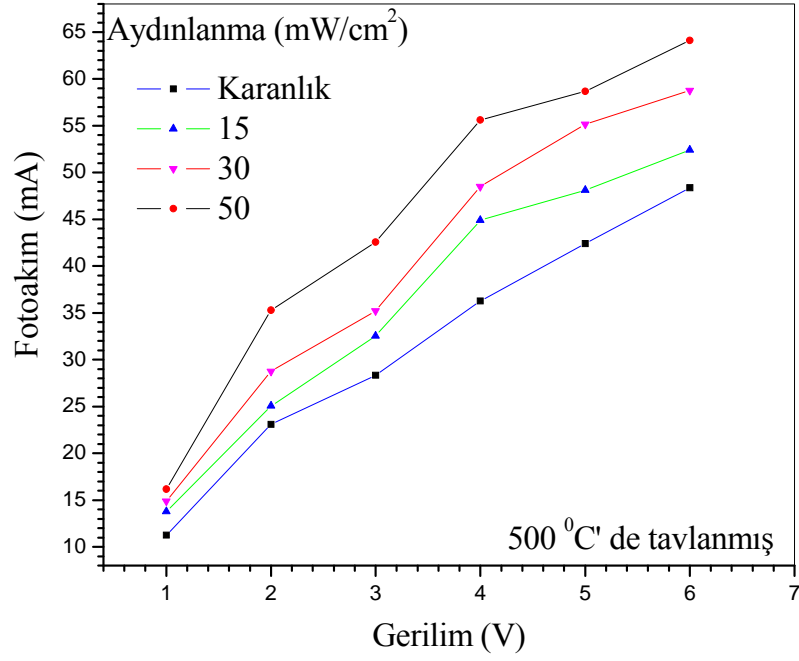
Şekil 4.16. 200°C'de Tavllanmış $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ Yarıiletken İnce Filminin sabit aydınlanmalar altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık gerilim (Volt) değişimleri.



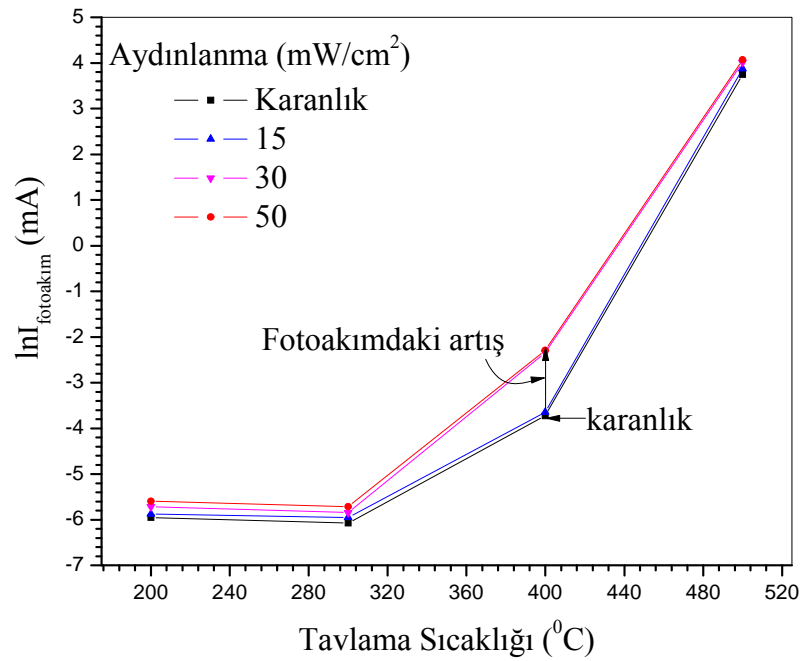
Şekil 4.17. 300°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit aydınlanmalar altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık gerilim (Volt) değişimleri.



Şekil 4.18. 400°C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit aydınlanmalar altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık gerilim (Volt) değişimleri.

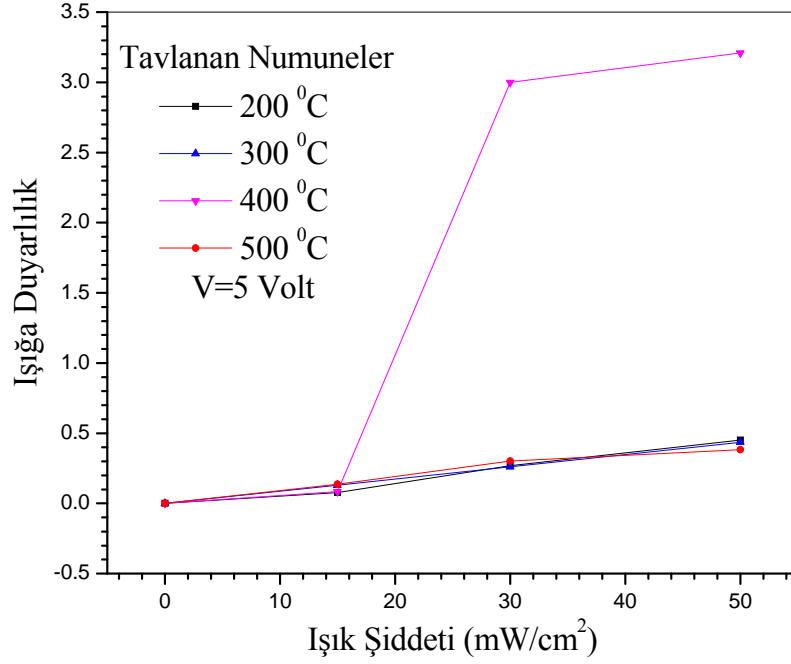


Şekil 4.19. 500⁰C'de Tavllanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin sabit aydınlanmalar altında alınan Fotoakıma (mA) karşılık gerilim (Volt) değişimleri.



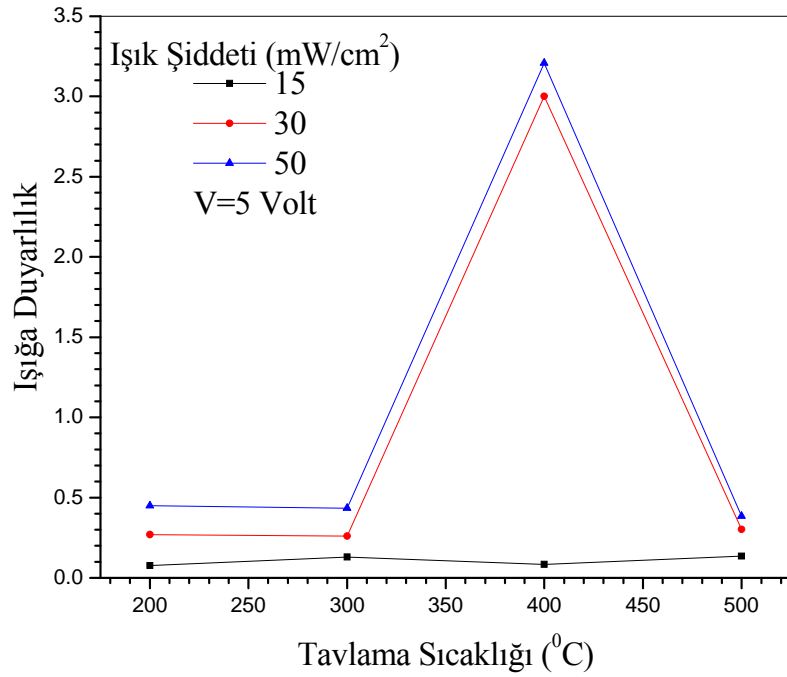
Şekil 4.20. CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filmlerinde Sabit Aydınlanmalar Altında Fotoakıma (mA) Karşılık Tavlama Sıcaklığının Değişimi.

Karanlıkta ve üç ayrı ışık kaynağı kullanılarak değişen gerilim altında ışığın akıma etkisi incelendiğinde ise fotoakımdaki en büyük değişimin 400°C 'de olduğu görülür.



Şekil 4.21. Değişik Tavlama Sıcaklıkları İçin $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ Yarıiletken İnce Filmlerinde Sabit Gerilim (5V) Altında Işığa Duyarlılığa Karşılık, Işık Şiddetinin (mW/cm^2) Değişimi.

Işığa duyarlılık tavlama sıcaklığıyla doğru orantılıdır ve yine 500 watt(50 mw) ışık şiddeti ve 400°C 'de ışığa duyarlılık maksimumdur.

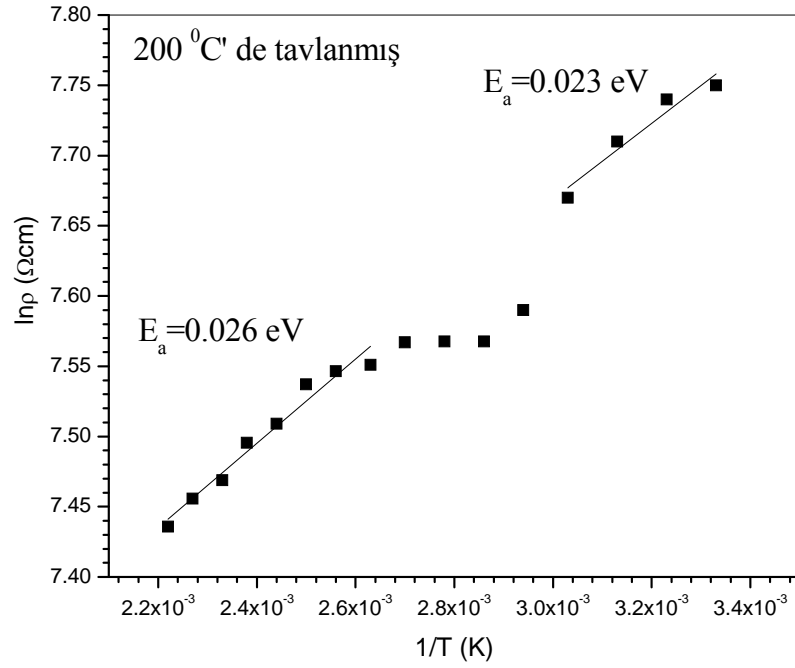


Şekil 4.22. Değişik Aydınlanma Şiddetleri İçin $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ Yarıiletken İnce Filmlerinde Sabit Gerilim (5V) Altında Işığa Duyarlılığa Karşılık, Tavlama Sıcaklığının (mW/cm^2) Değişimi.

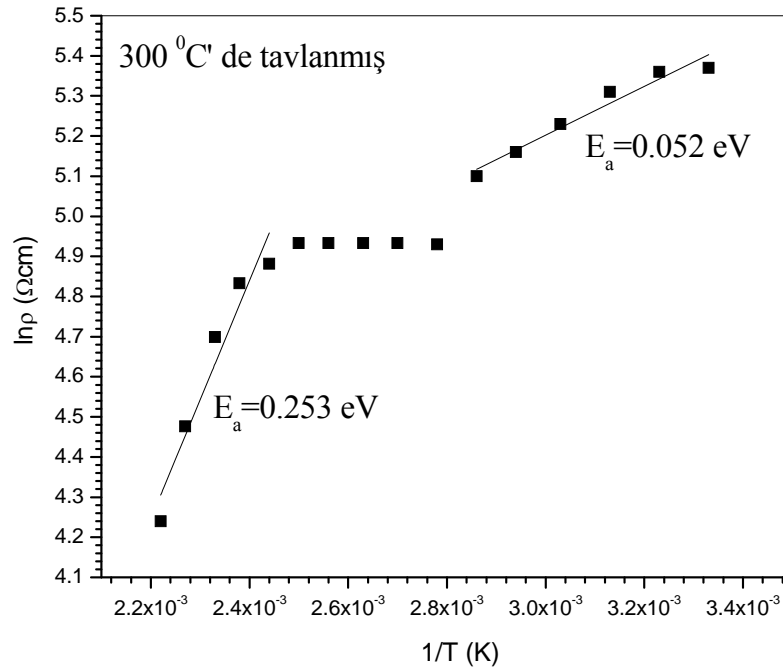
Artan ışık şiddeti ve ve tavlama sıcaklığı ile ışığa duyarlılığın gözlemlendiği Şekil 4.22’de ışığa duyarlılığın maksimum olduğu tavlama sıcaklığının 400°C olduğu görülür.

4.4. $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ Yarıiletken İnce Filmlerinin Özdirenç Ölçümleri

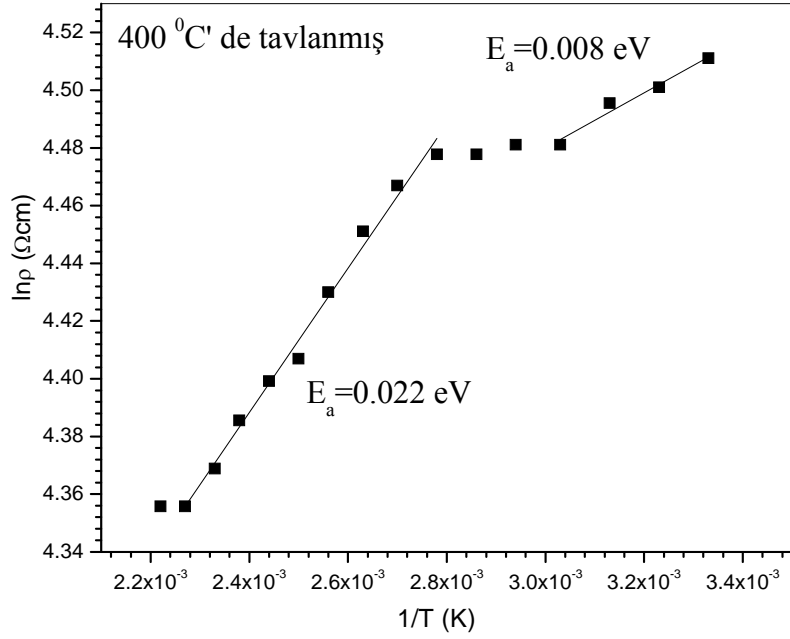
İki nokta kontak ölçümleri yardımıyla sabit gerilim altında farklı tavlama sıcaklıkları için $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ yarıiletken ince filmlerinin sıcaklığa bağlı akım-gerilim ölçümleri yapıldı. Bunun için bölümümüzde bulunan kapalı devre sıvı azot kryostat sistemi kullanıldı. Sıcaklık 300 K ile 470 arasında $\pm 1^\circ\text{C}$ hassasiyete Lake Shore marka PT-100 sıcaklık sensörüne sahip dijital sıcaklık kontrol ünitesi ayarlandı ve her 10 K sıcaklığında sabit gerilim altında akım ölçümleri yapıldı



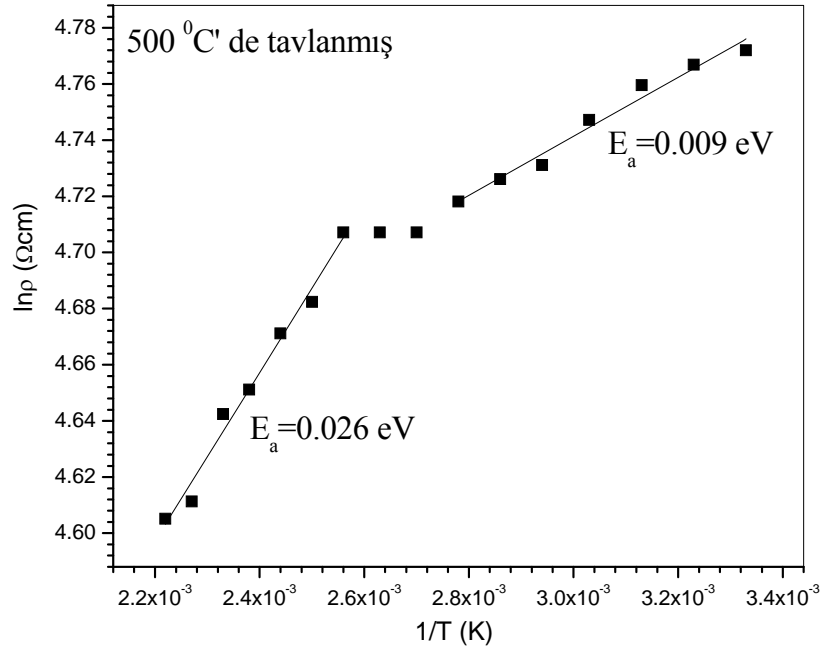
Şekil 4.23. 200°C' de Tavlanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin Özdirence (Ωcm) karşılık sıcaklık (K) değişimi.



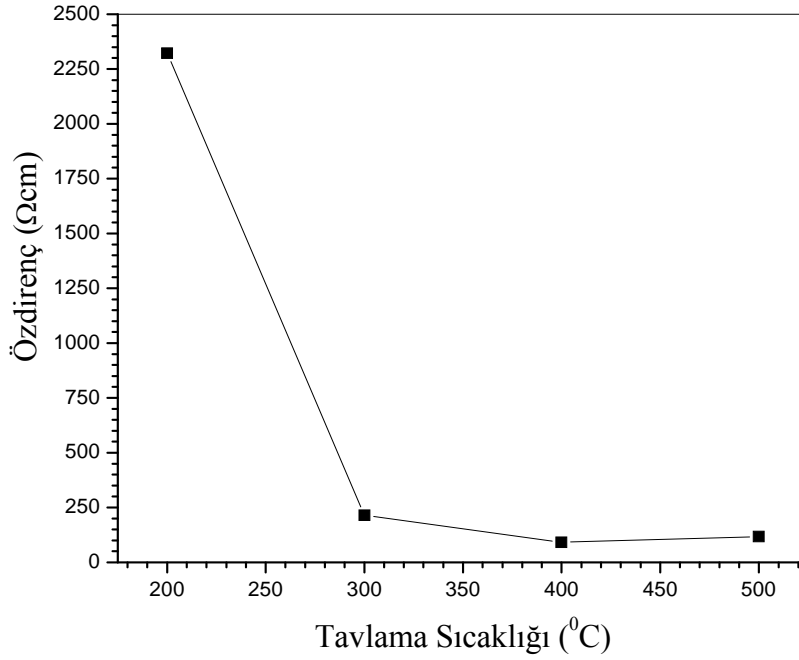
Şekil 4.24. 300°C' de Tavlanmış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin Özdirence (Ωcm) karşılık sıcaklık (K) değişimi.



Şekil 4.25. 400°C'de Tavlannış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin Özdirence (Ωcm) karşılık sıcaklık (K) değışimi.



Şekil 4.26. 500°C'de Tavlannış CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filminin Özdirence (Ωcm) karşılık sıcaklık (K) değışimi.



Şekil 4.27. CuInS₂/In₂S₃ Yarıiletken İnce Filmlerinin Özdirenç (Ωcm) karşılık tavlama sıcaklığının değişimi

Sıcaklık arttıkça özdirenç azalır en ideal tavlama sıcaklığının 400°C olduğu görüldü. Sıcaklık arttığında valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçtiğinden özdirenç azalır, iletkenliği artar bu durum yarıiletkenlere özgü bir davranıştır. Aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanırken grafiklerle elde ettiğimiz eğimler kullanıldı. Yüksek sıcaklığa gidildikçe E_a değerlerinin arttığını görülür; Yüksek sıcaklık bölgeleri E_a değerlerinin minimum, düşük sıcaklık bölgeleri ise E_a değerlerinin max. olduğu bölgelerdir.

E_a değerindeki maksimum değişimse yine 400°C tavlama sıcaklığında görülmektedir bu da en ideal sıcaklığın 400°C olduğunu gösterir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ filmlerine ait X-ışını kırınım ölçümleri görülmektedir. Şekil 4.1. ve 4.2'den görüldüğü gibi tavlansız ve 100°C 'de tavlansız filmlerin amorf yapıda olduğu görülmüştür. Şekil 4.3'den görüldüğü gibi 200°C 'de tavlanan filmde $2\theta=27.81^\circ$ 'de CuInS_2 'e ait (112) yönelimli bir pik görülmektedir. Şekil 4.3, 4.4. ve 4.5 te tavlama sıcaklığı 200, 300 ve 400°C olduğunda $2\theta=32,57^\circ$ 'de CuInS_2 ye ait (200) yönelimli ve $2\theta=48,18^\circ$ 'de In_2S_3 'e ait (440) yönelimli pikler gözlenmiştir ve piklerin şiddetinin arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar Zouaghi *et al.*(2001), Guha *et al.*(2003), Kundakci *et al.*(2007) ve JCPDS kart numaraları 27-0159, 65-0459, 165-7111 ile uyum içerisindedir. Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi 500°C 'de tavlanan filmde CuInS_2 'nin (112) ve (200) pikleri ile In_2S_3 'ün (440) piki kaybolarak bunların yerine CuS 'nin (025) ve (110) pikleri ortaya çıkmıştır. Açıkça görüldüğü gibi $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ tabakalı film yapısı, yüksek tavlama sıcaklığı nedeni ile CuS 'e dönüşmektedir. Bu sonuç şu şekilde yorumlanabilir; $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ ince filmi 500°C 'de tavlendiğinde İndiyumun buhar basıncı bakırın buhar basıncından daha düşük olduğundan dolayı altlıktan İndiyum önce buharlaşır ve $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ tabakalı filmde aşırı bakır fazlalığı meydana gelir böylece $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ yapısı CuS 'e dönüşür. Bu sonuç bakır iyonlarının aşırı mobilitesi ve CuS ' nin kümeleşerek faz ayrımına girme eğilimine atfedilebilir. Bu sonuç Krunk *et al.* (2004) tarafından da ifade edilmiştir.

Ayrıca bütün XRD sonuçları göstermiştir ki tavlama sıcaklığı arttıkça kristal kaliteside artmıştır. Tavlanan tüm filmlere ait 2θ , düzlemler arası "d" mesafesi ve (hkl) Miller indisleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Tavlanan tüm filmlere ait 2θ , $d(A')$ gözlenen $d(A)$ standart ve hkl değerleri.

Tavlama Sıcaklığı (°C)	20 Gözlenen	d (Å) Gözlenen	d (Å) Standart	hkl
200	27.81	3.205	3.196	112 (CuInS ₂)
300	27.81	3.205	3.196	112 (CuInS ₂)
	32.57	2.747	2.762	200 (CuInS ₂)
	48.25	1.885	1.905	440 (In ₂ S ₃)
400	27.81	3.205	3.196	112 (CuInS ₂)
	32.57	2.747	2.762	200 (CuInS ₂)
	48.25	1.885	1.905	440 (In ₂ S ₃)
500	38.41	2.338	2.308	025 (CuS)
	44.61	2.029	2.029	110 (CuS)

Çizelge 5.1'e bakıldığında gözlenen değerler ile standart düzlemler arası "d" mesafesi arasında çok azda olsa bir fark vardır. Bunun nedeni CuInS₂, In₂S₃ ve CuS ince filmlerinin sahip olduğu bazı kristal kusurlarının, örneğin örgü uyumsuzluğu, tane sınırlarındaki süreksizlik, ara yer veya boşluk kusurları gibi kusurlardır..

XRD metodu kullanılarak ince filmlerin tanecik büyüklükleri, Scherrer formülü (2.10) kullanılarak hesaplanabilmektedir. Ortalama tane büyüklüğü, şiddeti en yüksek olan pike göre hesaplandı. Şekil 5.7'den görüldüğü gibi, tavlama sıcaklığı arttıkça, kristal kalitesi artmaktadır ve sonuç XRD sonuçları ile desteklenmektedir. Tavlama sıcaklığı arttıkça tane büyüklüğü 25,32 nm'den 52,48 nm'ye artmaktadır. CuInS₂/In₂S₃ filminin tavlansadan ve her tavlama sıcaklığından sonra, yasak enerji aralıkları soğurma ölçümleri yardımıyla hesaplandı alınan soğurma ölçümleri soğurma şiddeti filmin kalınlığına bölünerek soğurma katsayısı $\alpha(\text{cm}^{-1})$ elde edildi. Gelen ışığın dalga boyu

$E=hc/\lambda$ ifadesine göre enerjiye çevrildi soğurma katsayısının karesine karşılık enerji grafiği çizildi.

$$\alpha(hw)=\beta(hw-Eg)^n \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (5.1)$$

İfadesine göre elde edilen grafiklerin lineer bölgesinin enerji eksenini kestiği noktalardan filmlerin yasak enerji aralığı tespit edildi. Tavlama sıcaklığı arttıkça yasak enerji aralığında arttığı gözlemlendi. Çizelge 5.2’de tavlama sıcaklığına karşılık yasak enerji aralığı değerleri görülmektedir. XRD sonuçlarını destekleyecek şekilde 500°C’de tavlanan filmin yasak enerji aralığının CuS’e ait olduğu görülmüştür. 200, 300 ve 400°C’de tavlanan filmlerde bulunan E_g değerlerinin CuInS₂’ye, 500°C’de tavlanan filmin E_g değerinin CuS’e ait olduğu görülmektedir. In₂S₃ ün yasak enerji aralığı(2,9 eV), CuInS₂ ve CuS’den büyük olduğu için gelen ışığa karşılık geçirgendir. Dolayısıyla gelen ışık In₂S₃ tarafından değil de, CuInS₂ ve CuS(500°C’de tavlanan film için) tarafından soğurulmaktadır.

XRD sonuçlarındanda desteklendiği gibi tavlama sıcaklığı arttıkça indiyum buharlaştığı ve yapı içerisinde bakır fazlalığı kaldığı için yasak enerji aralığı değeri artar ve 500°C tavlanan filmde, yapı CuS olduğu için yasak enerji aralığı değeri 2,69 eV olur.

Çizelge 5.2. CuInS₂/In₂S₃ tabakalı ince filmlerinde tavlama sıcaklığına bağlı olarak yasak enerji aralığının değişimi.

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Yasak Enerji Aralığı (eV)
200	2.48
300	2.49
400	2.51
500	2.69

Yarıiletkenlerde, mevcut olan değişik kristal kusurları örneğin; boşluklar, dislokasyonlar ve tanecik sınırları, foto-iletkenlikte önemli bir rol oynayan taşıyıcıların, tuzaklandığı merkezler veya rekombinasyon merkezleri olarak davranırlar. Bu tuzaklar lokalize olmuş şekilde boşluklar için negatif potansiyel merkezleri olarak davranırlar.

Şekil 4.12-4.15 farklı tavlama sıcaklıkları için, $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ tabakalı yapısında sabit gerilim için, ışık şiddetine karşılık fotoakımdaki değişimi göstermektedir. $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ filminde uygulanan voltaja karşılık fotoakımın değişimi Şekil 4.16-4.19'de görülmektedir. Şekil 4.16-4.19'dan açıkça görüldüğü gibi artan voltajla birlikte fotoakım artmaktadır. Fotoakım artan tavlama sıcaklığı ve ışık şiddeti ile artmaktadır. Film tavlama sıcaklığı arttıkça kristalin tane büyüklüğü artar ve fotoakımın artmasına neden olur. Fotoakımdaki bu artış çoğunluk taşıyıcı konsantrasyonundaki artışa ve/veya azınlık taşıyıcılar için tuzak olarak davranankirlilik merkezlerinin artmasına atfedilebilir. Özellikle 400°C tavlama sıcaklığında diğer tavlama sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında fotoakımdaki bu artış daha fazladır. Bu sonuç Şekil 4.20'den açıkça görülmektedir. Bu şekilde logaritmik fotoakıma karşılık tavlama sıcaklığı görülmektedir. Fotoakımın logaritmasının alınmasının nedeni tüm numunelerin aynı grafikte gösterilebilmesidir.

Işığa duyarlılık numunenin karanlık ve ışık altında göstermiş olduğu iletkenliğin bir oranıdır ve malzemenin ışığa karşı duyarlılığı hakkında bilgi verir. Farklı sıcaklıklarda tavlanan $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ tabakalı ince filmlerinin ışığa duyarlılık ölçümleri

$$S = (I_{\text{ışık}} - I_{\text{karanlık}}) / I_{\text{karanlık}} \quad (5.2)$$

ifadesine göre hesaplandı (John *et al.* 2007).

Şekil 4.21 Farklı tavlama sıcaklıkları için $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ yarıiletken ince filmlerinde sabit Gerilim (5V) altında ışığa duyarlılığa karşılık, ışık şiddetinin (mW/cm^2) değişimini, Şekil 4.22 ise ışığa duyarlılığa karşılık tavlama sıcaklığını göstermektedir. Şekil 4.21'den de görüldüğü gibi en büyük ışığa duyarlılık değeri 400°C de tavlanan film için

elde edilmiştir. 400°C’de tavlama sonucunda fotoiletkenlikte artışa neden olan serbest yaşam süresini artıran ilave taşıyıcılar meydana gelmiştir. Bu sonuç Şekil 4.16-4.20 tarafından desteklenmektedir. Sonuç olarak CuInS₂/In₂S₃ yapı için uygun tavlama sıcaklığı değerinin 400°C olduğu söylenebilir. Bu sonuç Scheer *et al.*(2004) ve John *et al.*(2007) ile uyum içerisinde. Büyütülen ve tavlanan tüm filmlerin öz direnci iki nokta doğru gerilim metodu ile 300-470 K aralığında ölçüldü. Şekil 4.23-26’da ln(ρ) karşılık 1/T grafikleri farklı sıcaklıklar için görülmektedir. Bu grafiklerin eğiminden lineer düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu grafiklerden açıkça görüldüğü gibi sıcaklıktaki artışa karşılık öz dirençteki artış lineer değildir. Bu davranış yarıiletkenlere özgü beklenen bir davranıştır. 300 K de hesaplanan elektriksel öz direnç değerleri Çizelge 5.3’de verilmektedir. Çizelge 5.3 ve Şekil 4.27’den görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı 200°C’den 500°C’ye artırıldığında elektriksel öz dirençte büyük bir azalma görülmektedir. Yüksek öz direnç için tahmin edilen nedenler tanecik sınırlarındaki süreksizlik ve kusur seviyelerinin varlığı olabilir. Tavlama sonucunda öz direncin azalması daha öncedende bahsedildiği gibi Cu iyonlarının yüksek mobilitesi ve CuS’nin kümeleşerek faz ayrımına gitmesine atfedilebilir.

Çizelge 5.3. CuInS₂/In₂S₃ yarıiletken ince filmlerinde tavlama sıcaklığına bağlı olarak öz direncin değişimi.

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Öz direnç (Ω cm)
200	2322.26
300	214.69
400	91.06
500	118.10

Sonuç olarak CuInS₂/In₂S₃ yarıiletken ince filmleri cam altlık üzerine SILAR metoduyla büyütüldü ve 30 dakika boyunca 100-500°C sıcaklık aralığında tavlandı. Tavlama sıcaklığının foto-elektriksel, optik ve yapısal özellikler üzerine oldukça büyük

bir etkisinin olduğu gözlemlendi. Tavlama sıcaklığı 200°C'den 400°C'ye artırıldıkça öz direncinde 2322.26 Ωcm 'den 91.06 Ωcm 'ye azaldığı gözlemlendi. Işığa duyarlılığın en büyük ve öz direncin en düşük olduğu tavlama sıcaklığının 400°C olduğu gözlemlendi. Ayrıca $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ yarıiletken ince filmleri için en iyi kristalleşmenin yine 400°C'de olduğu XRD ölçümlerinden tespit edildi. Tavlama sıcaklığı 500°C olduğunda $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ yapısının CuS 'e dönüştüğü gözlemlendi. Bütün bu sonuçlardan sonra $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ çok tabakalı filmlerin optik, elektriksel ve yapısal özelliklerinde tavlama sıcaklığının önemli bir rolü olduğu gözlemlendi. İlâveten 400°C tavlama sıcaklığının bu özellikler için en ideal tavlama sıcaklığı olduğu belirlendi.

KAYNAKLAR

- Antony A., Murali K.V., Manoj R., Jayaraj M.K., 2005. The effect of the Phvalue on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films. *materials Chem. Physics.* 90, 106-110
- B.Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutierrez, J.Herro, J.Klaer (2007) Study of CuInS₂/ZnS/ZnO solar cells, with chemically deposited ZnS buffer layers from acidic solutions. *Solar Energy Meterials&Solar Cells* 92 (2008) 302-306
- Burstein E, 1954. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Phys.Rev.* 93, 632.
- Blakemore J.S., *Band Shapes in Real Semiconductors. Solid States Physics*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 362-377.
- B.R. Sankapal, E.Goncalves. A.Ennaoui, M.Ch. Lux-Steiner (2003) Widebandgap p-type Windows by CBD and SILAR methods. *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 128-132
- Gürbulak B., Kundakçı M., and Yıldırım M., 2007. Electric Field Influence and Exciton of Er Doped and Undoped InSe Single Crystals, *Physica Scripta* 75, 424-430.
- H.M. Pathan, C.D. Lokhande Chemical deposition and characterization of copper indium disulphide thin films. *Appl. Surf. Sci.* 239 (2004)
- M.Krunk, V.Mikli, O.Bijakina, H.Rebane, A.Mere, T.Varema, E.Mellikov, *Thin Solid Films* 361-362 (2004) 61
- M.C. Zouaghi, T. Ben Nasrallah, S.Marsillac, J.C. Bernede, S.Belgacem, *Thin Solid Films* 382 (2001) 39.
- M.Kundakci, ph.d. Thesis, Ataturk University Grad. School of Nat. and Appl. Sci., Erzurum, Turkey 2007, Unpublished.
- Nicolau, Y.F., and Menard J.C., 1988. Solution growth of ZnS, CdS and Zn_{1-x}Cd_xS thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism *journal of crystal growth* 92, 128-142.
- P.Guha, D.Das, A.B. Maity, D.Ganguli, S.Chaudhuri, *sol. Energymater. solcells* 80 (2003) 115
- P.J. George, A. Sanchez, P.K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 1099
- R.Scheer, R.Klenk, J.Klaer, I. Luck, *sol energy* 77 (2004) 777.
- Teny Theresa John, Meril Mathew, C.Sudha Kartha, K.P.Vijayakumar, T.Abe, Y. Kashiwaba CuInS₂/In₂S₃ thin film solar cell using spray pyrolysis Technique having 9.5% efficiency. *Solar Energy Meterials & Solar Cells* 89 (2005) 27-36
- T. Theresa John, M. Mathew, C.Sudha Kartha, K.P.Vijayakumar, T.Abe, Y.ashiwaba, *sol. Energymater.solcells* 89 (2005) 27.
- Yong Shi, Zhenggo Jin, Chun Li, Hesong An, Jijun Qiu Effect of [Cu]/[In] ratio on properties of CuInS₂ thinfilms prepared by successive ionic layer absorption and reaction method. *Appl. Surf. Sci.* 252(2006) 3737-3743

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Erzurum' da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Erzurum'da tamamladı. 2002 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı, 2008 yılında mezun oldu ve Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Anabilim Dalı'nda tamamlamak üzere yüksek lisansa başladı.