

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SILAR YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN Cu_3SnS_4 İNCE
FİLMERDE TAVLAMA SICAKLIĞININ FİMLERİN
YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Cemal ÇETİN

FİZİK ANABİLİM DALI

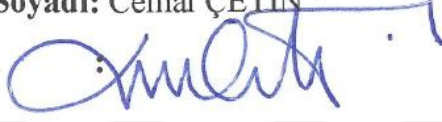
**ERZİNCAN
2017**

Her Hakkı Saklıdır

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı: Cemal ÇETİN

İmza





SILAR YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN Cu_3SnS_4 İNCE FİLMERDE TAVLAMA SICAKLIĞININ FİMLERİN YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ adlı Yüksek Lisans tezi, Erzincan Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi 'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Cemal ÇETİN

İmza

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Aykut ASTAM

İmza

Fizik ABD Başkanı
Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza

Yrd. Doç. Dr. Aykut ASTAM danışmanlığında, Cemal ÇETİN tarafından hazırlanan bu çalışma 27/04/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza:

Üye : Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

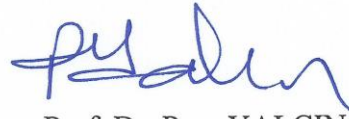
İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Aykut ASTAM

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

2.11/05/2017



Prof. Dr. Paşa YALÇIN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SILAR YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN Cu_3SnS_4 İNCE FİMLERDE TAVLAMA SICAKLIĞININ FİMLERİN YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Cemal ÇETİN

Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aykut ASTAM

Bu çalışmada, fotovoltaik uygulamalar için oldukça önemli malzemelerden olan Cu_3SnS_4 ince filmler, cam altlıklar üzerine, sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında büyütülmüş ve elde edilen filmler 200, 250, 300, 350 ve 400 C'de azot atmosferinde 1 saat süreyle tavlansak, tavlama işleminin Cu_3SnS_4 ince filmlerin yapısal, morfolojik, elementel ve optik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bunun için tavlama işlemi öncesi ve farklı tavlama sıcaklıkları için X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji ayrımlı X-ışını analizi (EDAX), optik soğurma ve Raman ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD desenlerinden, başlangıçta filmlerin kristalleşmesinin düşük olduğu, artan tavlama sıcaklığıyla kristalleşmenin arttığı ve ayrıca 400 C'de tavlanan filmde Cu_2SnS_3 ve CuS ikincil fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. SEM görüntüleri filmlerin yüzey morfolojisinin tavlama ile değiştiğini, EDAX ölçümleri ise yapıda Cu fazlalığının bulunduğunu ve S ve Sn miktarlarının da artan tavlama sıcaklığı ile birlikte azaldığını göstermiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen optik soğurma ölçümlerinden filmlerin yasak enerji aralığının 1,62 eV değerinden 1,47 eV azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca yapılan Raman ölçümleri, filmlerin hem tavlama öncesi hem de farklı tavlama sıcaklıkları sonrası ağırlıklı olarak Cu_3SnS_4 fazından oluştuğunu doğrulamıştır.

2017, 76 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Cu_3SnS_4 , EDAX, İnce Film, Polikristal, RAMAN, SEM, SILAR, XRD

ABSTRACT

Master Thesis

THE EFFECT OF THE ANNEALING TEMPERATURE ON STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF Cu_3SnS_4 THIN FILMS SYNTHESIZED BY SILAR METHOD

Cemal ÇETİN

Erzincan University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Physics

Superviso: Asst. Prof. Dr. Aykut ASTAM

In this study, by using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method at room temperature, Cu_3SnS_4 thin films, being one of the most important materials for photovoltaic application, were synthesized on glass substrates and the synthesized films were annealed at 200, 250, 300, 350 and 400 C at nitrogen atmosphere for one hour and the effect of annealing process on structural, morphological, elemental and optical properties of Cu_3SnS_4 thin films was investigated. So then X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDAX), optical absorption and Raman measurements were carried out before annealing and for different annealing temperature. It was been determined through obtained XRD patterns that crystallization of films was low at first, with increasing annealing temperature crystallization increased and also Cu_2SnS_3 and CuS secondary phases consisted on the film annealed at 400 C. SEM images demonstrated that surface morphology of the films changed through annealing; also EDAX measurements indicated higher Cu content and S and Sn amounts decreased with increasing annealing temperature. It was determined that forbidden energy gap of the films decreased from 1,62 eV to 1,47 eV via optical absorption measurement performed at room temperature. Also Raman measurements confirmed that, both as-deposited and after different annealing temperatures, the films consisted of mainly Cu_3SnS_4 phase.

2017, 76 Pages**Keywords:** Cu_3SnS_4 , EDAX, Polycrystal, RAMAN, SEM, SILAR, Thin Film, XRD

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu alışma Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen kıymetli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Aykut ASTAM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım süresince her tür yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ ve Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM' a teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine ve Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca görmüş olduğum destek ve teşviklerinden dolayı başta değerli aileme ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Cemal ÇETİN

Nisan, 2017

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	10
2.1. Yarıiletken Hakkında Genel Bilgi	10
2.2. Kristal Yapı	15
2.3 Yarıiletkenlerde Foton Soğrulması ve Bant Geçişleri.....	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM	24
3.1. Giriş	24
3.2. SILAR (Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu) Yöntemi ..	26
3.2.1. SILAR tekniğinde ince film büyümesine etki eden paramet ..	28
3.3. Altlıkların Hazırlanması	29
3.4. Çözeltilerin Hazırlanması	29
3.5. Cu_3SnS_4 İnce Filmlerin Büyütülmesi	29
3.6. Film Kalınlıklarının Belirlenmesi	31
3.7. X-ışınları Difraksiyonu (XRD)	31
3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	34
3.9. Enerji Ayırmalı X-ışını Analizi (EDAX)	39
3.10. Soğurma Yöntemiyle Filmlerin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi	42
3.11. Raman Analizi.....	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	47
4.1. Giriş	47
4.2. Cu_3SnS_4 İnce Filmlerin Kalınlığının Belirlenmesi	47

4.3. Cu ₃ SnS ₄ İnce Filmlerin X-ışını Difraksiyon Desenleri.....	48
4.4. Cu ₃ SnS ₄ İnce Filmlerin SEM Görüntüleri	53
4.5. Cu ₃ SnS ₄ İnce Filmlerin EDAX Ölçümleri.....	56
4.6. Cu ₃ SnS ₄ İnce Filmlerin Soğurma Grafikleri.....	59
4.7. Cu ₃ SnS ₄ İnce Filmlerin Raman Analizleri	63
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	67
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	76

SİMGELER ve KISALTMALAR**Simgeler**

cm	Santimetre
d	Film Kalınlığı
eV	Elektron Volt
E _f	Fermi Enerjisi
E _g	Yasak Enerji Aralığı
E _a	Akseptör Enerji Seviyesi
I	Akım
K	Sıcaklık Kelvin
m	Metre
M	Molarite
s	Saniye
pH	Asitlik veya Bazlık Derecesi
hν	Foton Enerjisi
m _h	Hol Kütlesi
m _e	Elektron Kütlesi
m' _e	Elektron Etkin Kütlesi
m' _h	Holün Etkin Kütlesi
V	Volt
Å	Angstrom
μ	Mikro
Ω	Direnç Birimi
α	Alfa
δ	Dislokasyon Yoğunluğu
ε _r	Bağlı Dielektrik Sabiti
ε _s	Yarıiletkenin Dielektrik Sabiti
ρ	Özdirenç
σ	Elektriksel İletkenlik

Kısaltmalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
EBSD	Elektron Geri Saçılmış Difraksiyonu
EDAX	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
EDS	Enerji Dağılımlı Spektroskopi
LSPR	Yerelleştirilmiş Yüzey Plasmon Rezonans Spektroskopisi
PLD	Pulslu Lazer Çökeltme
SAED	Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işınları Kırınımı
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
WDS	Dalga Boyu Dağılımlı Spektroskopi

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Cu_3SnS_4 ince filmlerinin büyümesi için kullanılan parametreler	30
Tablo 4.1. Cu_3SnS_4 ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve ortalama tanecik büyüklüğü değerleri	52
Tablo 4.2. Cu, Sn ve S elementlerinin atomik miktarları Cu/Sn ve S/(Cu+Sn) oranlarının tavlama ile değişimi	59
Tablo 4.3. Cu_3SnS_4 ince filmlerin yasak enerji aralığının tavlama ile değişimi	62

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Fosfor atomu n-tipi Si kristali ve iletim elektronu	12
Şekil 2.2. n-tipi yarıiletkenin enerji bant diyagramı	13
Şekil 2.3. Bor atomu katkılanan p-tipi Si kristali ve hol hareketi	14
Şekil 2.4. p-tipi yarıiletken enerji bant diyagramı	14
Şekil 2.5. Genel kristal tipleri.....	15
Şekil 2.6. Tek kristal örgünün iki boyutta gösterimi	16
Şekil 2.7. Genelleştirilmiş ilkel birim hücre	17
Şekil 2.8. Örgü tipleri.....	17
Şekil 2.9. Örgü düzlemleri	18
Şekil 2.10. (a) Elmas yapısı, (b) Komşuların tetrahedral yapısı	19
Şekil 2.11. Mutlak sıfırda saf yarıiletkenlerin optik soğurması ve eşiği	22
Şekil 2.12. Yarıiletkende bant geçişleri	22
Şekil 3.1. SILAR büyütme yönteminin şematik gösterimi	27
Şekil 3.2. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımına uğratılması	33
Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı	35
Şekil 3.4. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim	36
Şekil 3.5. Toz metalurjisinde kullanılan bronz tozlarının küçük ve yüksek büyütmelerde topografik görüntüsü.....	36
Şekil 3.6. SEM içerisindeki bir EDS sisteminin yapısı	41
Şekil 3.7. Pürüzlü yüzeyler için düşük kalkış açısı	41
Şekil 3.8. Farklı yoğunluklara sahip numuneler için X-ışınlarının yayınlanma bölgeleri ((a) $\rho=3\text{gcm}^{-3}$; (b) $\rho=10\text{gcm}^{-3}$).....	42

Şekil 3.9. $(\alpha hv)^n$ 'nin hv 'ye karşı değişim grafiği.....	43
Şekil 3.10. FT-Raman cihazının şematik görünümü	44
Şekil 3.11. Rayleigh ve Raman spektranın kökeni	45
Şekil 4.1. Cu_3SnS_4 ince filmin kesit SEM görüntüsü.	47
Şekil 4.2. Tavlanmamış Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD deseni.	48
Şekil 4.3. 200 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD deseni.	49
Şekil 4.4. 250 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD deseni.	49
Şekil 4.5. 300 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD deseni	50
Şekil 4.6. 350 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD deseni	50
Şekil 4.7. 400 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD deseni	51
Şekil 4.8. Tavlama öncesi Cu_3SnS_4 ince filmlerin SEM görüntüsü	53
Şekil 4.9. 200 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin SEM görüntüsü	54
Şekil 4.10. 250 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin SEM görüntüsü	54
Şekil 4.11. 300 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin SEM görüntüsü	55
Şekil 4.12. 350 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin SEM görüntüsü	55
Şekil 4.13. 400 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin SEM görüntüsü	56
Şekil 4.14. Tavlama öncesi Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu.....	57
Şekil 4.15. 200 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu.....	57
Şekil 4.16. 250 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu.....	57
Şekil 4.17. 300 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu.....	58
Şekil 4.18. 350 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu.....	58
Şekil 4.19. 400 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu.....	58
Şekil 4.20. Tavlama öncesi Cu_3SnS_4 ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ - hv grafiği.....	59

Şekil 4.21. 200 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ - hv grafiği	60
Şekil 4.22. 250 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ - hv grafiği	60
Şekil 4.23. 300 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ - hv grafiği	61
Şekil 4.24. 350 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ - hv grafiği	61
Şekil 4.25. 400 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ - hv grafiği	62
Şekil 4.26. Tavlama öncesi Cu_3SnS_4 ince filmlerin Raman spektrumu	63
Şekil 4.27. 200 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin Raman spektrumu	64
Şekil 4.28. 250 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin Raman spektrumu	64
Şekil 4.29. 300 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin Raman spektrumu	65
Şekil 4.30. 350 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin Raman spektrumu	65
Şekil 4.31. 400 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin Raman spektrumu	66

1. GİRİŞ

Si, Ge, GaAs gibi tek kristallerin yanı sıra polikristal yarıiletken ince filmler de günümüz teknolojisinde çeşitli sensörlerden detektörlere, optoelektronik aygıtlardan termoelektrik uygulamalara ve mikro bataryalara kadar oldukça geniş bir alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Polikristal ince filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit, yarıiletken gibi altlıklar üzerine basit yöntemlerle büyütülebilen malzemelerdir. Temel incelemeler tek kristaller üzerine yapılmasına rağmen, çalışmalar amorf ve polikristal ince filmler üzerinde de zaman zaman yoğunlaşmaktadır.

İnce filmler, çeşitli üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları genel olarak $1\mu\text{m}$ 'nin altında olan malzemelerdir. Elde edilen ince filmlerin nanokristal materyaller, bu materyallerle yapılan malzeme ve araçların optik, mekanik ve elektriksel gibi temel karakteristik özelliklerinin yüksek oranlarda artırılmasına imkân vermektedir. Bu materyali oluşturan parçacık sayısının artmasından dolayı katı yapıdan moleküler yapıya doğru aşamalı bir geçiş gözlenmektedir. Ayrıca bir ince filmin nanokristal büyüklüğü, malzemenin bant yapısını etkilediği için, malzemeyi oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olmaktadır. Günümüzde teknolojinin gelişimiyle beraber, ince filmler kişisel bilgisayardan güneş pillerine ve haberleşme sistemlerine kadar çoğu elektronik aracın içinde bulunmaktadır. Farklı amaçlara hizmet eden ince filmler çeşitli özellikleri dikkate alınarak farklı teknolojik uygulamalarda kullanılırlar ve hemen her alanda kullandığımız aygıtlar içerisinde ince filmler çok önemli bir yere sahiptir. Elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken/süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında, optik özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optik disklerde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal

özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır.

Belirtilen bu nedenlerden dolayı, çeşitli uygulamalardaki ince film performans ve yapısı ile ilgili temel fiziksel ve kimyasal özelliklerin önceden bilinen özelliklerini geliştirmek ve bu alandaki ilerlemeyi artırmak için birçok çalışma yapılmış ve model sistemleri geliştirilmiştir. Gelişen bu tüm deneysel ve teorik incelemelerin birleştirilmiş sonuçları, yeni ince film sistemlerinin geliştirilmesi ile yapı ve performanslarının şekillendirilmesinin temelini oluşturmaktadır.

İnce film üretimi, entegre edilecek malzemeye göre ucuz bir yöntem olmasının asıl sebebi üretilmek istenilen büyük ve geniş örnekler değil, kaplanmak istenilen atlık malzemeye göre kolayca biriktirme işlemi yapılabilen bir yöntem olmasıdır. İnce filmler beklenen fonksiyonları gösterebilmeleri için uygun kalınlık, bilyim ve karakteristik özelliklere sahip olmalıdır. Bu özeliğinden dolayı, farklı üretim metotları ve birbirinden farklı atlık malzemelerin üzerine üretimi denenerek daha kaliteli ince filmlerin üretim çalışmaları yapılmaktadır (Sönmezoğlu *et al.*, 2012).

Günümüzde gelişmekte olan bilim teknolojiyle beraber giderek artan bir enerji ihtiyacı ortaya çıkmış ve hâlihazırda enerji ihtiyacının büyük ölçüde temini için kullanılan fosil yakıtların çevreye verdiği zararlar, bilim insanlarını alternatif enerji kaynağı arayışına götürmüştür. Bu durum; yenilenebilir enerji kaynakları ve özellikle güneş enerjisi ve güneş pilleri üzerine yapılan araştırmaların artmasına neden olmuştur.

Fotovoltaik güneş pilleri, yarıiletken ince filmlerin teknolojik alandaki önemli uygulamalarından birisidir. Güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmek için kullanılan düzeneklerden olan ince film güneş pillerinde günümüzde CdS, CdTe, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}$, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}$ ve $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SSe}$ gibi yarıiletken ince filmler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kahraman *et al.*, 2014; Lokhande *et al.*, 2015). Bununla birlikte, bu yarıiletken ince filmlerden bazılarının oldukça zehirli bir ağır metal olan

Cd içermesi ve ayrıca In ve Ga elementlerinin yerkabuğunda çok az bulunması nedeniyle maliyetlerinin yüksek olması bilim insanlarını alternatif malzemeler araştırmaya yönlendirmiştir. Son yıllarda, Cu_2SnS_3 , Cu_3SnS_4 , Cu_2SnSe_3 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, gibi çeşitli Cu-Sn-S(Se) ve Cu-Zn-Sn-S(Se) sistemleri; hem yüksek soğurma katsayısına ve güneş enerjisi dönüşüm sistemleri için uygun yasak enerji aralığına sahip olmaları, hem de yerkabuğunda nispeten bol miktarda bulunan elementlerden meydana gelmeleri nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir (Lokhande *et al.*, 2015).

Cu-Sn-S(Se) ailesine mensup olan Cu_3SnS_4 , 1,20 eV-1,60 eV aralığında doğrudan yasak enerji aralığına, yüksek soğurma katsayısına ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) ve p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olması nedeniyle heteroeklem güneş pilleri için oldukça umut vadeden yarıiletken bileşiklerden biridir (Chalapathi *et al.*, 2012).

Fernandes *et al.*, (2010), Cu_2SnS_3 ile Cu_3SnS_4 ince filmler magnetron saçırma yöntemiyle elde edilen Sn-Cu metalik öncüllerin farklı sıcaklıklarda S_2 atmosferinde tavlınması sonucu büyütülmüştür. 350 C sıcaklık için filmler tetragonal (I-42m) Cu_2SnS_3 'den oluşuyorken, sıcaklık 400 C' ye çıkartıldığında kübik (F-43m) Cu_2SnS_3 fazı oluşmuştur. Sıcaklık 520 C'ye kadar artığında ise, filmlerdeki Sn içeriğinin azaldığı bunun sonucunda ortorombik Cu_3SnS_4 fazının meydana geldiği belirtilmiştir. Faz tanımlama ve yapısal analiz, X-ışını kırınımı (XRD), geri saçılmış elektron difraksiyonu (EBSD) ve Raman saçılma analizleri yardımıyla yapılmıştır. Kompozisyon analizi, enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) ve indüklenmiş çift plazma analizi kullanılarak yapılmış ve yüzey morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Tetragonal Cu_2SnS_3 , kübik Cu_2SnS_3 ve ortorombik Cu_3SnS_4 bileşikler için özdirençleri değerleri sırasıyla $4,59 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, $1,26 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, $7,40 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ olarak bulunmuştur. Optik geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri kullanılarak tetragonal Cu_2SnS_3 , kübik Cu_2SnS_3 ve ortorombik Cu_3SnS_4 filmlerin yasak enerji aralıkları ise sırasıyla 1,35 eV, 0,96 eV ve 1,60eV olarak belirlenmiştir.

Kahraman *et al.*, (2014), cam yüzeyler üzerinde sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi ile yüksek saflıkta Cu_2SnS_3 ince filmlerin üretilmiş, filmlerin yapısal, morfolojik, kompozisyonel, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinin, referans desen ile çok iyi eşleştiği ve filmlerin polikristal Cu_2SnS_3 yapısına sahip olduğu kanıtlanmıştır. Filmlerin yüzey morfolojilerinin, sürekli ve homojen olarak dağılmış büyük tanelerden oluştuğu bulunmuştur. Optik yansıtma ve geçirgenlik verilerinden, filmlerin optik soğurma katsayısı değerleri yaklaşık 10^4 cm^{-1} ve 200 ila 600 nm arasındaki dalga boylarında yansım oranının yaklaşık % 10 olduğu belirlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinin, Cu içeriğindeki azalmaya bağlı olarak 1,45 eV'dan 1,35eV'a düştüğü görülmüştür. Ayrıca filmlerin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Guan *et al.*, (2012), Cu_2SnS_3 ve Cu_3SnS_4 ince filmler SILAR yöntemi ile büyütülen filmlerin S_2 atmosferinde tavlama ile elde edilmiştir. EDS sonuçları, artan tavlama sıcaklığının yapıdaki Sn miktarında azalmaya neden olduğunu göstermiştir. 380, 400 ve 500 C'lik sülfürizasyon sıcaklıkları için, sırasıyla tetragonal (I-42m) Cu_2SnS_3 , kübik (F-43m) Cu_2SnS_3 ve tetragonal (I-42m) Cu_3SnS_4 fazları oluşmuştur. XRD sonuçlarının ve Raman spektroskopisinin kombinasyonu, 400 ve 500 C'lik sülfürizasyon sıcaklıkları için filmlerde Cu_{2-x}S fazının mevcut olduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen tetragonal Cu_2SnS_3 , kübik Cu_2SnS_3 ve tetragonal Cu_3SnS_4 fazları için yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 1,05 eV, 1,19 eV ve 1,22 eV olarak bulunmuştur.

Tipcompor *et al.*, (2015), Tetragonal Cu_3SnS_4 nano yapıları, ortam koşullarında geleneksel geri akış ve mikrodalga geri akış yöntemleri ile etilen glikolde $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve tiyoüre (NH_2CSNH_2) içeren çözelti öncüllerinden sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünlerden Cu_3SnS_4 , XRD, seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile tespit edilmiştir. Tarama ve transmisyon elektron mikroskopisi (SEM ve TEM) nanoparçacıkların konvansiyonel geri akış (CR) yöntemiyle sentezlenen çubuklardan büyütülmüş eğri,

nanometreye ve mikrodalga yardımcı geri akış (MR) yöntemiyle sentezlenen çiçek benzeri partiküllere kademeli dönüşümü ortaya koyduğunu belirterek CR ve MR ürünlerinin göze çarpan Raman pikleri sırasıyla 316 ve 318 cm^{-1} 'de tespit etmiştir. Bunların arasında 372 ve 367 nm'de fotoluminesans emisyonu, aralıklı elektron-boşluk rekombinasyonu nedeniyle bulunduğunu belirterek olası oluşum mekanizması da deney sonuçlarına göre önerilmiştir. Cu_3SnS_4 kristallerinin mikrodalga ve konvansiyonel ısıtma ile sentezi incelenip Cu_3SnS_4 sentezi sırasında Cu_3SnS_4 oluşumu zaman ve mikrodalga gücü ile kontrol etmiştir. Uygun çözelti bileşimi altında, Cu_3SnS_4 , mikrodalga fırın ile konvansiyonel ısıtma ile çok kısa sentetik zaman ile başarıyla üretilebilmiştir.

Vanalakar *et al.*, (2015), üçlü Cu_2SnS_3 ince filmler darbeli lazer biriktirme yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Çalışmada, tavlama sıcaklığının Cu_2SnS_3 filmlerinin oluşumu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. XRD ve Raman analizleri, 400 C'de tavllanmış Cu_2SnS_3 ince filmlerinin kübik bir kristal yapıya sahip bir polikristal yapıda olduğunu ve tavlama sıcaklığı arttıkça Cu_2SnS_3 ince filmlerinin kristal boyutunun arttığını ortaya koyduğunu belirtmiştir. 400 C'de tavllanmış Cu_2SnS_3 ince filminin doğrudan optik bant aralığı enerjisinin 1,01 eV olduğu bulunmuştur. Hall ölçümleri, filmin 0,51 cm^2/Vs ' lik bir boşluk hareketliliğine ve p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir. Son olarak, bir ince film güneş pili SLG/Mo/ Cu_2SnS_3 /CdS/i-ZnO/AZO/Al yapısıyla imal edilmiştir. Bu yapının 11,90 mA/cm^2 lik kısa devre akım yoğunluğu ile % 0,82'lik bir dönüşüm verimliliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Cu_2SnS_3 filmlerinin optik özellikleri, fotovoltaik malzemeler olarak uygun olduğunu düşündürmektedir.

Su *et al.*, (2012), Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ ve Cu_3SnS_4 , SILAR yöntemi ile elde edilen öncül tabakaların tavlama neticesinde büyütülmüştür. Elde edilen her üç filmin kristal yapısı, bileşimi, yüzey morfolojisi, optik ve elektriksel özellikleri karakterize edilmiştir. Cu_3SnS_4 ince film örneğinin Seebeck katsayısının, elektrik iletkenliğinin ve ısı iletkenliğinin sıcaklık bağımlılığı 293 ve 573 K arasında ölçülmüştür. SILAR yöntemi ve SILAR işleminin geliştirilmesinin esaslı avantajlarından ötürü, üçlü Cu-

Sn-S ince filmleri, saatte 400 nm'lik bir hızda cam altlıklar üzerine biriktirilebilir ve ince filmlerin yüzey morfolojileri vakum temelli yöntemlerle hazırlanan ince filmlerinkiyle karşılaştırılabilir. Bu yöntem yüksek kaliteli, yüksek verimlilik ve düşük maliyetli ince film üretimi olacağını belirtmiştir. Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ ve Cu_3SnS_4 fazlarının yasak enerji aralığı sırasıyla 1,0 eV, 1,45 eV, 1,47 eV olarak belirlenmiş ve her üç filmin de yüksek soğurma katsayısına ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar Cu-Sn-S ince filmlerin güneş pillerinde alternatif soğurucu tabaka olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Ayrıca $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ ve Cu_3SnS_4 film örneklerinin NIR bandında güçlü optik soğurma, mükemmel iletkenlik ve uygun taşıyıcı konsantrasyonu gibi özelliklere sahip olmaları termoelektrik uygulamalar için ilgi çeken malzemeler olduğunu göstermiştir.

Robles *et al.*, (2015), bakır kalay sülfür ince filmler, cam altlıklar üzerine buharlaştırma yoluyla elde edilmiştir. Sentez, 350C ve 450C'lik taban sıcaklıklarında ve farklı Cu/Sn oranlarında 1000 nm üzerinde kalınlık elde etmek için çökeltme süresini ayarlayarak gerçekleştirilmiştir. Filmlerin morfolojik, yapısal, kimyasal, optik ve elektriksel özellikleri, yüzey sıcaklığı ve Cu/Sn oranının bir fonksiyonu olarak analiz edilmiş ve elde edilen filmlerin özelliklerinin Cu içeriğine bağlı olduğu bulunmuştur. $\text{Cu/Sn} \leq 1$ olan numuneler için $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ ve Cu_2SnS_3 fazları XRD ile gözlenmiştir. Cu/Sn oranının 1,5'e yükseltilmesi durumunda Cu_2SnS_3 fazının baskın olduğu ve Cu/Sn oranının yaklaşık 2 olması durumunda bu dönüşümün tamamlandığı belirlenmiştir. Yüzey sıcaklığının artması, Cu_2SnS_3 fazının kübik yapıdan tetragonale dönüşmesine yol açmıştır. KCN ile yapılan kimyasal işlem, $\text{Cu/Sn} > 2,2$ olması durumunda tespit edilen CuS fazlalığını gidermek için etkili olmuştur. Cu_2SnS_3 fazına sahip olan numuneler, Cu/Sn atomik oranı 1,5' den 2,2' ye yükseldiğinde, 0,9 eV 'dan 1,25 eV' ta artan bir yasak enerji aralığı ve $7,10^2 \Omega\text{cm}$ 'den $3,10^2 \Omega\text{cm}$ 'e düşen elektriksel öz direnç göstermektedir. Sonuç olarak, pürüzsüz yüzeye sahip ve iri taneli Cu_2SnS_3 filmleri, 1,5-2,2 arasında Cu/Sn oranı ile elde edildi ve 0,9-1,25 eV aralığında bir yasak enerji aralığı ve $7,0-0,3 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ aralığında elektriksel direnç elde edildiğini belirtmiştir.

U. Chalapathi *et al.*, (2016), Cu_2SnS_3 ince filmler uygun miktarlardaki Cu, Sn ve S elementlerinin 350 C'de tutulan cam yüzeylere birlikte buharlaştırılmasıyla elde edilmiş ve tavlama sıcaklığının filmleri özelliklerine etkisi incelemiştir. XRD ve Raman analizleri, birlikte buharlaşan filmlerin Cu_2SnS_3 , CuS ve Cu_4SnS_4 fazları içerdiğini ortaya koymuştur. Bu filmlerin 520 C' de 10 dakika tavllanması üzerine, $\text{Cu}_{1,9375}\text{S}$ ikincil bir faz olarak ortaya çıkmaktadır; Cu_2SnS_3 baskın faz olduğu ve tavlama sıcaklığının 550 C – 580 C'den daha fazla artırılması $\text{Cu}_{1,9375}\text{S}$ fazının tamamen ortadan kaldırılmasına yol açtığını belirtmiştir. Filmlerin, (131) / (200) tercih yönelimine sahip olan monoklinik yapıli stokiometrik ve polikristal Cu_2SnS_3 olduğu bulunmuştur. Tavllanmış Cu_2SnS_3 filmlerinin kristalit boyutu 70 nm olarak bulunmuştur. 550 C'de 10 dakika tavllanmış filmlerin yüzeyi, 100 nm - 500 nm aralığında tane boyutu ile kompakt olarak belirtilmiştir. Bu filmlerin doğrudan optik yasak enerji aralığının 0,97 eV olduğu bulunmuştur.

V. Robles *et al.*, (2016), 1,5 μm kalınlık ve 3 ve 4 arasında değişen x atom oranlarına sahip olan, Cu_xSnS_y ince filmler, 150 C ila 450 C arasında değişen alt tabaka sıcaklıklarında buharlaştırma ile hazırlanmıştır. Gelişen en yüksek yapısal, kimyasal, optik ve elektriksel özellikler çeşitli örnekler büyütülmüş olarak ve 500 C' de sülfür atmosferi altında tavlandıktan sonra çökeltme koşullarının bir fonksiyonu olarak analiz edilmiştir. $T_{\text{su}} \leq 350$ C' de hazırlanan filmler, ortorombik Cu_3SnS_4 ($r_{\text{Cu}} = 10\text{nm}$ / dakika için) veya ortorombik Cu_4SnS_4 ($r_{\text{Cu}} = 16\text{nm}$ / dakika için) vermek üzere tavlama ile tepkimeye giren hegzagonal CuS ve kübik Cu_2SnS_3 fazlarının bir karışımını göstermiştir. Yüzey sıcaklığının 450 C' ye yükselmesi, aynı zamanda, $r_{\text{Cu}} = 16\text{nm}$ / dakika için ikincil bir CuS fazıyla birlikte bulunan ortorombik Cu_3SnS_4 'ün kristalleşmesine izin verdiği tespit edilmiştir. KCN çözeltisinde bir kimyasal işlem uygulanması örneklerdeki bakır sülfat fazlalığının giderilmesi için etkili olmuştur. Ortorombik Cu_4SnS_4 , 1,2 eV'dan daha düşük bir yasak enerji aralığına ve $8,2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 'den daha yüksek bir elektriksel öz direnç göstermesine karşın; ortorombik Cu_3SnS_4 'ün 1,4 eV yasak enerji aralığına ve $7,9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 'lik bir elektriksel öz direnç değerine sahip olduğu kanıtlanmıştır.

Yi-Xin Guo *et al.*, (2016), Cu_2SnS_3 filmleri, farklı Cu/Sn oranı ve alt tabaka sıcaklığı olan cam altlıklar üzerinde basit bir ultrasonik püskürtme yöntemi ile hazırlamıştır. Filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. XRD ve Raman sonuçları, Cu_2SnS_3 filmlerinin tetragonal faz ve monoklinik faz karışımı şeklinde olduğunu göstermiştir. Sn açısından zengin öncül çözeltinin kullanılması, baskın fazı, tetragonal Cu_2SnS_3 fazından monoklinik Cu_2SnS_3 fazına değiştirmektedir. Filmlerin optik yasak enerji aralığı 350 C'nin altında Cu/Sn oranının artmasıyla 1,87'den 1,03 eV'a düşmüştür. Tüm filmler, minimum direnç değeri $3,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ olan p-tipi yarıiletken özellik göstermektedir. Ayrıca filmlerin 500 C'de sülfür atmosferinde tavlanmasıyla yasak enerji aralığının daraldığı ve oldukça saf filmlerin elde edildiği belirlenmiştir.

Lokhande *et al.*, (2015), yapmış olduğu derleme çalışmasında, ince film güneş pillerinde hâlihazırda soğurucu tabaka olarak kullanılan CdTe, CuInGaS (CIGS), CIGSSe ve $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) gibi çeşitli bileşiklerin zehirlilik, kompleks yapı ve maliyet gibi sahip olduğu dezavantajlarını belirtmiştir. Bu açıdan zehirli özellik göstermeyen ve yerkabuğunda bolca bulunan elementlerden meydana gelen üçlü bir yarı iletken bileşik olan Cu_2SnS_3 alternatif bir fotovoltaik malzeme olarak ortaya çıkmakta ve optimum yapısal ve optik özelliklerinden dolayı tercihen güneş pilleri uygulamaları için kullanılmaktadır. Cu_2SnS_3 soğurucu tabanlı yapılarda dönüşüm verimi fiziksel sentez tekniklerini geliştirerek % 0,11'den % 4,63'e yükseltilmiştir. Çalışma, Cu_2SnS_3 ince filmlerinin sentezi için kullanılan çeşitli fiziksel teknikleri incelemeyi amaçlamaktadır. Bu fiziksel teknikler arasında, püskürtme, vakum buharlaştırma ve elektron ışını buharlaştırma teknikleri, yüksek kaliteli, düzgün ve kompakt ince filmler üretilmesine olanak sağlamasından dolayı bu filmler güvenilir güneş pil verimliliğini göstermiştir. Soğurucu tabaka üretimi için katı hal reaksiyonu, bilyeli öğütme ve lazer çökeltme (PLD) gibi diğer teknikler kompakt yapı ve homojen olmayan üretimden ötürü düşük verimlilik göstermiştir. Soğurucu tabakanın bileşimi, kalınlığı, düzgünlüğü ve saflığı gibi parametreler, güneş pilinin performansını etkileyen başlıca faktörlerdir. Sülfürizasyon koşulları ve kristalleşme gibi diğer faktörler de güneş pil performansını etkilediği için ve bu parametrelerin

Cu_2SnS_3 ince film sentezi ve bunun ilgili güneş pil performansı üzerindeki etkisi açıklanmaktadır.

Bu tez çalışması, fotovoltaik, termoelektrik ve mikrodalga uygulamalarda kullanım alanına sahip Cu_3SnS_4 ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütülmesi ve büyütme işlemi sonrası gerçekleştirilen farklı sıcaklıklarda tavlama işleminin filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisinin incelenmesini içermektedir. Birinci bölüm, yarıiletken ince filmler ve Cu_3SnS_4 ince filmlerin genel özellikleri ile ilgili literatür taramasından oluşan giriş kısmından oluşmaktadır. İkinci bölümde, çalışmamızla ilgili temel kuramsal bilgiler (yarıiletken hakkında genel bilgi, kristal yapı, yarıiletkenlerde foton soğrulması ve bant geçişleri), üçüncü bölümde yapılan çalışmada kullanılan materyal ve yöntem hakkında detaylı bilgi (SILAR yöntemi, XRD, SEM, EDAX, RAMAN analizleri), dördüncü bölümde alınan ölçüm sonuçlarının verildiği araştırma bulguları, beşinci bölümde ise, alınan ölçümlerin değerlendirildiği tartışma ve sonuç bölümü yer almaktadır. Son olarak ise yararlanılan kaynaklar verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletken Hakkında Genel Bilgi

Elektronik endüstrisinin temeli yarıiletken devre elemanları ve dolayısıyla yarıiletkenlerdir. Bu endüstrinin taleplerini karşılamak için yarıiletkenler ve yarıiletken devre elemanları ile ilgili araştırmalar yapılmış ve bu alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Yarıiletken malzemelerin gelişimiyle beraber hayatımızı kolaylaştıran cihazlardan yararlanmamızı sağlamaktadır. Yarıiletkene dayalı olan aygıtlar içerisinde diyotlar, tranzistörler, elektronik anahtarlama devreleri, fotovoltaiik piller, dedektörler ve termistörler sayılabilir. Bunlar tek devre elemanları veya entegre devrelerin bileşeni olarak kullanılmalarının avantajları; daha küçük ve hafif olmaları, sert yapıda ve daha verimli olmaları, ısınma süresine gerek duymamaları ve ısıtıcı kayıplarının olmaması şeklinde sıralanabilir.

İletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletken katılar elektriksel ve optik özelliklerine göre birbirinde ayrılırlar. Bu ayrılmanın en temel özelliği enerji-bant yapılarının farklı olmasıdır. Bir atomun en dıştaki kabuğu, en yüksek enerji seviyeli elektronlara sahiptir. Bu durum onları atomdan ayrılmaya daha eğilimli hale getirir. Valans (atomun değerliliğini ayarlayan elektronlar) elektronları kimyasal reaksiyona ve malzemenin yapısına katkı sağlar. Valans bandı tam dolu iletim bandı boş ise bu katılara “yalıtkan” adı verilir. Yalıtkanlar yasak enerji aralığının geniş olması nedeniyle elektriği iletmezler. Yasak enerji aralığı iletim bandının en düşük noktası ile valans bandının en yüksek noktası arasındaki enerji farklıdır ve E_g ile gösterilir. Valans ve iletim bandının üst üste bindiği ve böylelikle yasak enerji aralığının olmadığı, elektrik akımını ileten katılara “iletken” adı verilir. Yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralığı olmasına rağmen ısı uyarılma ve erime noktalarının altındaki sıcaklarda elektronlar valans bandından iletim bandına geçebildiklerinden elektrik iletimi sağlanmaktadır (Cavanmirza, 2013).

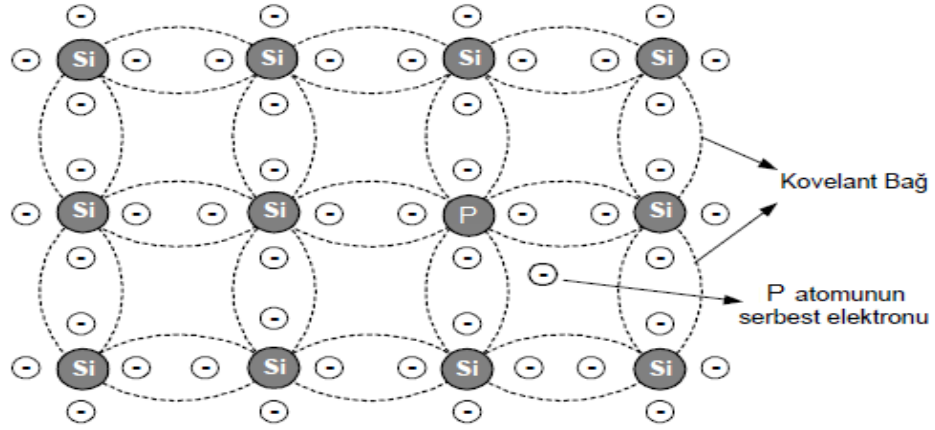
Yarıiletkenler genellikle oda sıcaklığında gösterdikleri elektriksel öz dirençleriyle sınıflandırılırlar. Yarıiletkenlerin öz direnç değerleri 10^{-2} ile $10^9 \Omega\text{cm}$ aralığında olup sıcaklığa kuvvetli bir biçimde bağlıdır.

Yüksek saflıkta bir yarıiletken, daha az saf örneklerin safsızlık iletkenliğinden farklı olarak asal iletkenlik gösterir. Asal sıcaklık aralığında bir yarıiletkenin elektriksel özellikleri kristaldeki safsızlıklar tarafından değiştirilemez. Mutlak sıfırda iletim bandı boştur ve dolu değerlik bandından yasak enerji aralığıyla ayrılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla elektronlar değerlik bandından iletim bandına ısıl olarak uyarılırlar. Hem iletim bandındaki elektronlar, hem de değerlik bandında geride bırakılan boşluklar (holler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar (Kittel, 2014).

İletkenliği kontrollü olarak artırmak için saf yarıiletken malzemeye katkı maddesi eklenir. Bu işleme katkılama (doping) denir. Akım taşıyıcılarının (elektron veya boşluk) sayısının artırılması malzemenin iletkenliğini, azaltılması ise malzemenin direncini artırır. Tek bir taşıyıcı tipinin (elektron veya holler) elektriksel iletimi bu şekilde sağladığı yarıiletkenlere katkı yarıiletken olarak adlandırılır. Bu durum katkılanan safsızlık (impurity) atomları istenilen özelliğe göre ya elektron verici (donor) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak işlev görürler. Her iki “doping” olayının sonucunda n-tipi veya p-tipi madde oluşur.

n-tipi yarıiletkenlerde saf silisyumun iletkenlik bandındaki taşıyıcıların artırılması atomlara katkı maddesi ekleyerek yapılır. Bu atomlar, 5-değerli valans elektronları olan arsenik (As), fosfor (P), bizmut (Bi) veya antimon (Sb) ’dur. Silisyuma katkı maddesi olarak 5 valans elektrona sahip fosfor (P) belli bir oranda eklendiğinde, diğer silisyum atomları ile nasıl bir kovalent bağ oluşturulduğu Şekil 2.1’ de gösterilmiştir. Bu elektronların bağlanma enerjisi bir iletim elektronunun saf silisyum 1,12 eV’ luk enerji aralığına geçmesi için gerekli olan enerjinin yaklaşık olarak % 5’ini oluşturmaktadır. Fosfor atomunun 4 valans elektronu, silisyumun 4 valans elektronu ile kovalent bağ oluşturur. Fosfor ’un 1 valans elektronu açıkta kalır ve ayrılır. Bu açıkta kalan elektron iletkenliği artırır. Çünkü herhangi bir atoma bağlı

değildir. İletkenlik, elektron sayıları ile kontrol edilebilir. Bu ise silisyuma eklenen atomların sayısı ile olur. Katkı sonucu oluşturulan bu iletkenlik elektronu, valans bandında bir boşluk oluşturmaz ve pozitif bir yük kazanarak iyonlaşır.



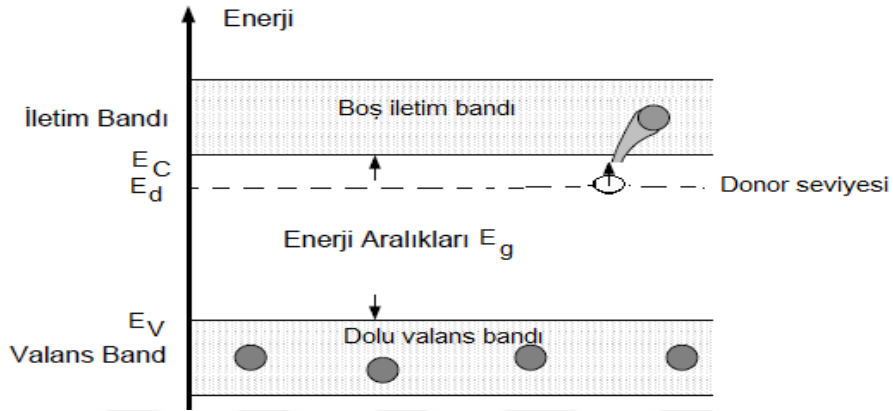
Şekil 2.1. Fosfor atomu n-tipi Si kristali ve iletim elektronunu (Smith, 1990)

5A gurubu P, As ve Sb katkı atomları donör katkı atomları olarak adlandırılıp silisyum ya da germanyuma katkılıandıklarında elektriksel iletim için kolay bir şekilde elektron sağlarlar. n-tipi malzemede çoğunluk akım taşıyıcıları elektronlar, azınlık akım taşıyıcıları ise ısı gibi birtakım etkilerle meydana gelen elektron boşluk çiftlerinden kaynaklanan boşluklardır.

Şekil 2.2' de n-tipi Si kristaline katkılanan fosfor atomunun enerji bant diyagramı üzerindeki etkisi görülmektedir. Katkılanan fosfor atomun fazladan elektronu boş iletim bandının çok az aşağısında yasak enerji aralığında, donör enerji seviyesi (E_d) seviyesinde bulunur. Oldukça düşük enerji değerlerinde donör atomları kolayca iyonlaşarak bir üst seviye olan iletim bandına geçerek elektriksel iletim gerçekleşmiş olur. Donör enerji seviyesi E_d ,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \cdot \left(\frac{m_e}{m_e}\right) \cdot E_H \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir. Belirtilen denklemde, E_d donör enerji seviyesini m_e ve m_e sırasıyla elektronun etkin kütlesi ve elektron kütlesini, E_H 13,6 eV hidrojen atomu için iyonlaşma enerjisini, ϵ_r ise yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini belirtmektedir (Kittel, 2014).

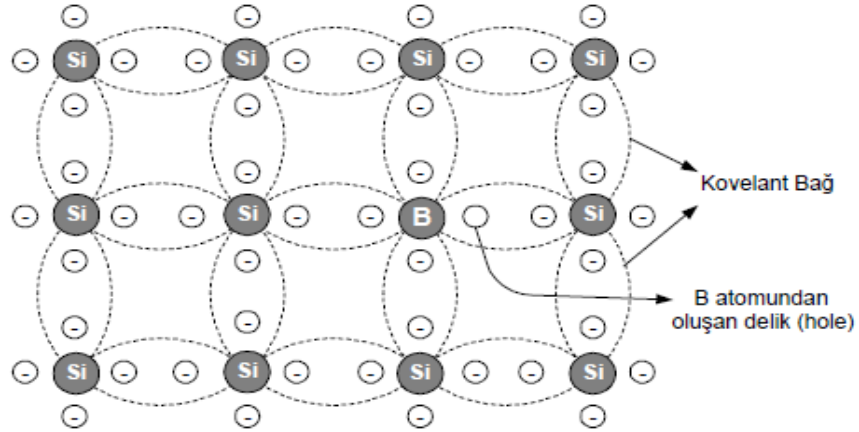


Şekil 2.2. n-tipi yarıiletkenin enerji bant diyagramı (Smith, 1990)

p-tipi yarıiletkenlerde ise saf silisyum atomu içerisinde, 3 valans elektrona sahip (3-değerli) atomların belli bir oranda eklenmesi ile yeni bir kristal yapı oluşur. Bu yeni kristal yapıda boşluk sayısı artırılmış olur. Silisyuma eklenen katkı miktarı ile boşlukların sayısı kontrol edilebilir. Bu yöntemle elde edilen yeni malzemeye p-tipi yarıiletken malzeme denir. Çünkü boşluklar pozitif yüklüdür. Dolayısı ile p-tipi malzemede çoğunluk akım taşıyıcıları boşluklar, azınlık akım taşıyıcıları ise ısı gibi birtakım etkilerle meydana gelen elektron boşluk çiftlerinden kaynaklanan elektronlardır.

Şekil 2.3’de saf silisyum içerisinde belli bir oranda bor katılırsa; bor elementinin 3 valans elektronu, silisyumun 3 valans elektronu ile ortak kovalent bağ oluşturur. Fakat silisyumun 1 valans elektronu ortak valans bağı oluşturamaz ve 1 elektron noksanlığı meydana gelir. Buna boşluk (hol) denir. Bu nedenle bu tip yarı iletkenlerde katkı atomları akseptörler yani, elektron alıcı atomlardır. B atomunun iyonlaşması için gereken enerji 0,045 eV’tur. Bu durumda Si kristalinde valans

bandından iletim bandına bir elektronun geçmesi için gerekli olan 1,12 eV'luk enerjiden oldukça küçüktür.

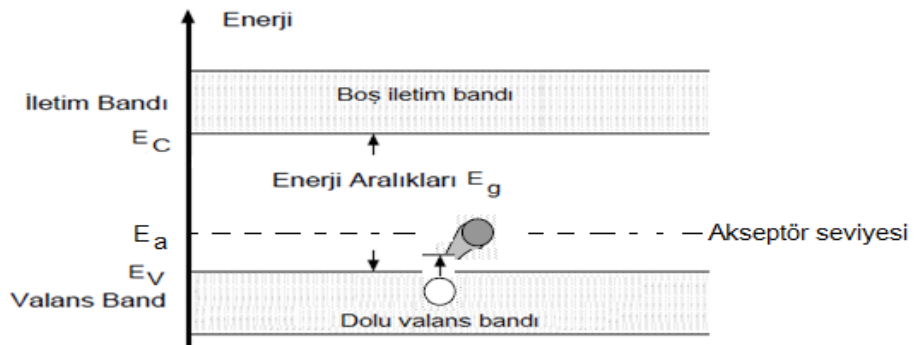


Şekil 2.3. Bor atomu katkılanan p-tipi Si kristali ve hol hareketi

Akseptör atomlarının yarı iletken içerisinde buldukları enerji seviyesine akseptör enerji seviyesi olarak adlandırılır. Şekil 2.4' de görüldüğü gibi bu enerji seviyesi valans bandın seviyesine daha yakın olarak bulunur. Akseptör enerji seviyesi E_a ,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \cdot \left(\frac{m_h}{m_h}\right) \cdot E_H \quad (2.2)$$

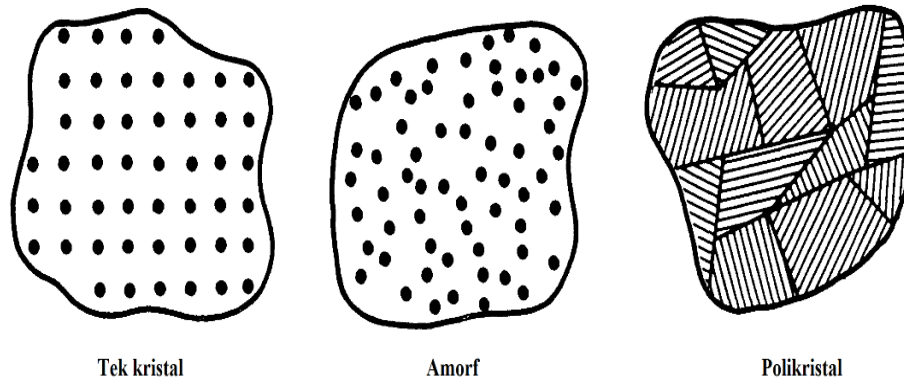
bağıntısı ile verilir. Bu formülde m_h ve m_h sırasıyla hol etkin kütlesi, ve hol kütlesi olarak belirtilir (Kittel, 2014).



Şekil 2.4. p-tipi yarıiletken enerji bant diyagramı (Smith, 1990)

2.2. Kristal Yapı

Katılar kristal yapılarına göre, genel anlamda Şekil 2.5' de gösterildiği gibi amorf polikristal ve tek kristal olmak üzere üç guruba ayrılmaktadır. Her bir çeşit malzeme içerisinde bulunan düzenli bölgelerin, boyutları dikkate alınarak karakterize edilmektedir. Bir düzenli bölge atom ve moleküllerinin geometrik şekilde iltizamla dizilmeleri veya periyodik olacak şekilde dizilişleri ile oluşan uzaysal olan bir hacimdir. Amorf malzemelerde düzen sadece birkaç atom ya da molekül mertebesinde iken polikristalde atom ve moleküllerin, boyutlarındaki düzenlilik daha yüksek boyutlarda olacaktır (Neaman, 2007).

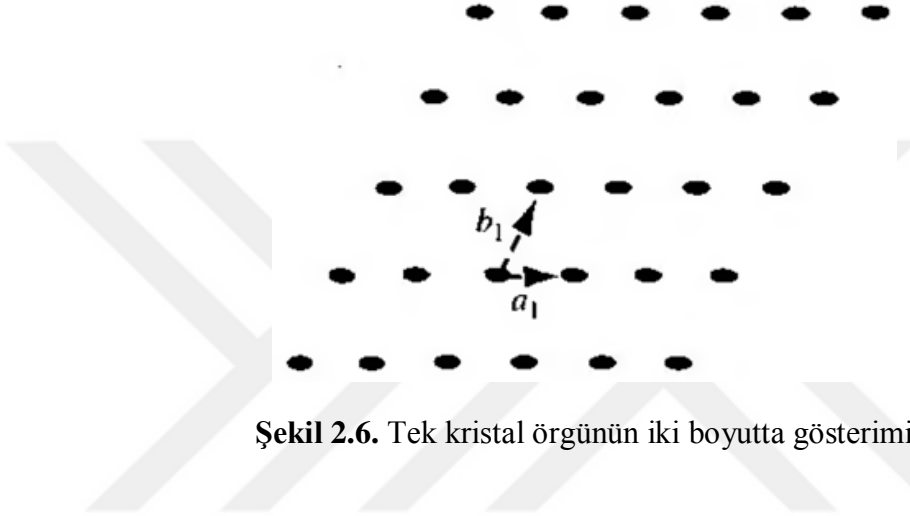


Şekil 2.5. Genel kristal tipleri

Bu düzenli bölgelerin veya tek-kristal bölgelerin yönetimi ve büyüklüğü bir diğerine göre farklıdır. Tek-kristal bölgeleri taneler olarak adlandırılır ve biri diğerinden tane sınırı ile ayrılmaktadır. İdeal olarak, tek-kristal maddeler, maddenin bütün hacmi boyunca düzenli geometrik periyodikliğe uyan yüksek derecede bir düzene sahiptir. Tek kristal malzemelerin tek kristal olmayan malzemelere göre avantajı tane sınırlarının elektriksel karakteristikleri değiştirmesinden dolayı elektriksel özelliklerinin daha iyi olmasıdır.

Birim hücre ya da atom gurupları tek bir kristal oluşturmak için üç boyutlu uzayda düzenli bir şekilde tekrarlanan gruptur. Atomların kristal içerisindeki periyodik

dizilişleri örgü olarak tanımlanmaktadır. Özel bir atomik düzeni örgü noktası olarak adlandırılan, bir nokta şeklinde oluşturabiliriz. Şekil 2.6' da oluşan her bir örgü noktası, iki boyutlu örgüyü oluşturmak için, bir yönde bir a_1 uzak aralığı ile ve ikinci yönde ise bir b_1 uzak aralığı ile ötelenebilir. Üçüncü bir lineer olmayan, öteleme üç boyutlu bir örgüyü oluşturacaktır. Özellikle öteleme yönlerinin dik olması gerekmez.



Şekil 2.6. Tek kristal örgünün iki boyutta gösterimi

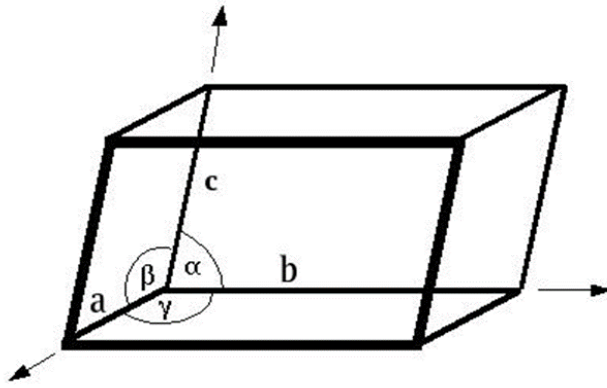
Üç boyutlu örgü, atom gruplarının periyodik olarak tekrarlanması ile meydana geldiğinden, tüm örgüyü göz önünde bulundurmak gerekmez. Yapıyı incelemek için tekrarlanan en küçük birimi almak yeterli olacaktır. Birim hücre tüm kristali oluşturmak için kullanılabilen kristalin küçük bir hacmidir.

Bir ilkel hücre, örgüyü oluşturmak için, tekrarlanabilen, en küçük birim hücredir. Çoğu durumda ilkel hücre olmayan bir birim hücreyi kullanılması daha doğrudur. Örneğin ortogonal kenarlara sahip bir birim hücre seçilebilir. Hâlbuki ilkel hücrenin kenarları ortogonal olmaya bilir (Neaman, 2007).

Genelleştirilmiş üç boyutlu birim hücre Şekil 2.7' de gösterilmiştir. Bu hücre ve örgü arasındaki ilişki, birbirine eşit uzunlukta olan veya olmayan ve birbirine dik olması gerekmeyen \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} vektörleri ile karakterize edilebilir. Üç boyutlu kristaldeki her bir eşdeğer örgü noktası;

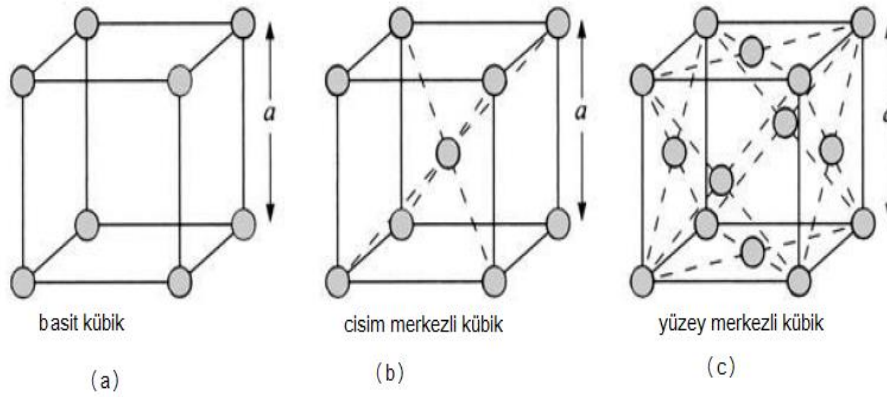
$$\vec{r} = p\vec{a} + q\vec{b} + s\vec{c} \quad (2.3)$$

vektörü kullanarak bulunabilir. Burada p , q ve s tamsayıdır. Orijinin seçimi keyfi olduğu için bu değerleri tam sayı olarak seçeriz.



Şekil 2.7. Genelleştirilmiş ilkel birim hücre

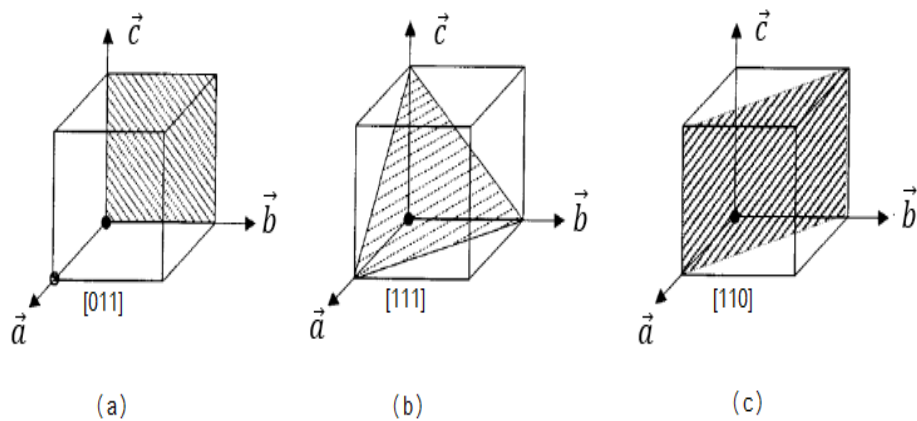
Şekil 2.8’de basit kübik, cisim merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik yapılar görülmektedir. Bu basit yapılar için birim hücreyi birbirine dik ve aynı boydaki \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} vektörleri ile seçebiliriz. Basit kübik yapı, her bir köşeye yerleşmiş bir atoma sahiptir; cisim merkezli kübik yapı, küpün merkezinde ilave bir atoma sahiptir ve yüzey merkezli kübik yapı ise her bir yüzeyde ilave bir atoma sahiptir.



Şekil 2.8. Örgü tipleri

Gerçek kristaller sonsuz büyüklükte olmadıklarından dolayı bir yüzeyde sonlanmaktadırlar. Yarıiletken devre elemanları bir yarı iletkenin yüzeyde ya da yüzeyine yakın bir bölgede üretilebilir. Bu nedenle yüzey özellikleri devre elemanı karakteristiklerini etkileyebilir. Örgü açısından bu yüzeyleri tanımlamak çok önemlidir. Kristal boyunca yüzey veya düzlemler, örgüyü tanımlamak için kullanılan, \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} eksenleri boyunca düzlemi kestiği noktalar göz önünde bulundurularak belirlenmesi doğru olacaktır.

Bir kübik kristalde yaygın olarak göz önüne alınan üç düzlem Şekil 2.9'da görülmektedir. Şekil 2.9 (a)'da görülen düzlem a eksenine paralel olup kesim noktaları $p=\infty$ $q=1$ ve $s=1$ dur. Bu durumun tersini alarak Miller indislerinin (011) olarak buluruz. Miller indisini elde etmek için kesim noktalarının tersini almanın tek avantajı bir eksene paralel bir düzlemi tanımladığımızda, sonsuzu kullanmaktan kurtulmamızdır. Eğer bizim sistemimizin orijini boyunca geçen bir düzlemi tanımlıyorsak, kesim noktalarının tersini aldığımızda Miller indisinin bir ya da daha fazlasını sonsuz olarak elde ederiz. Bununla birlikte, bizim sistemimizde orijini seçimimiz tamamen keyfi olduğundan, orijinimizi eşdeğer başka bir örgü noktasına öteleye biliriz ve Miller indislerini sonsuz kullanmaktan kaçına biliriz.

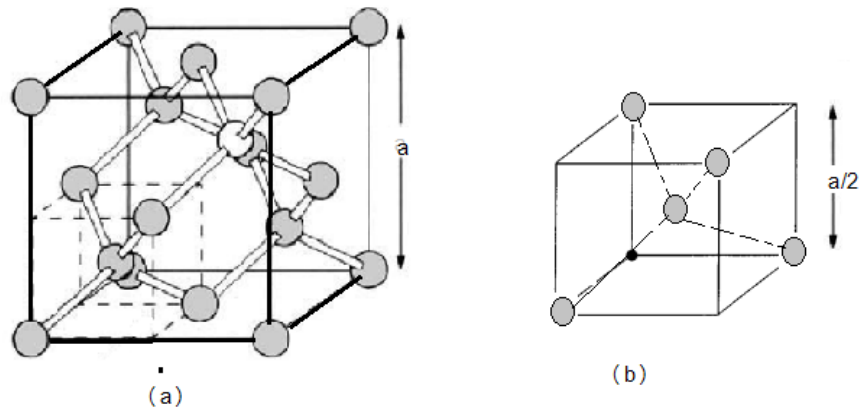


Şekil 2.9. Örgü düzlemleri

Şekil 2.9 (b) ve (c)'de görünen düzlemleri de sırasıyla kesim noktasını $p=1$ $q=1$ ve $s=1$ (111) ve $p=1$ $q=1$ ve $s=\infty$ (110) düzlemi olarak adlandırabiliriz.

Bir kristalin karakteristiği, en yakın eşdeğer paralel düzlemler arasındaki mesafenin belirlenmesidir. Diğer bir parametre ise atomların yüzey konsantrasyonudur ve cm^2 başına atom olarak belirlenir. Bir tek kristal yarıiletken malzemenin sonsuz büyüklükte olamayacağını ve belli yüzeylerde son bulması gerektiğini söylersek maddenin yüzeyi üzerine uyacak bir maddeyi belirlemede, atomların yüzey yoğunluğu önemlidir.

Silisyum ve germanyum en yaygın olarak bilinen yarıiletkenler olup elmas kristal yapısına sahiptirler. Elmas yapının birim hücresi Şekil 2.10 (a)'da görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bu yapı bu noktaya gelinceye kadar düşündüğümüz basit kübik yapılara göre daha da karmaşık bir yapıya sahiptir. Elmas yapı silisyum ve germanyumda olduğu gibi bütün atomları aynı türde olan örgündür. Şekil 2.10 (b)'de görülen tetrahedral yapıyı göz önüne alarak elmas yapısını anlamaya başlayabiliriz. Bu yapı basitçe köşe atomlarının dördü eksik olan cisim merkezli kübik yapıdır. Bu yapıda her bir atom 4 tane yakın komşu atomuna sahiptir ve bu yapı elmas yapısını oluşturur.



Şekil 2.10. (a) Elmas yapısı, (b) Komşuların tetrahedral yapısı

Şu ana kadar tek kristal yapıları göz önüne almış olduk. Belli bir kristal yapının belli bir atom gurubuna avantajı nedir sorusu akla gelmektedir. Termal dengedeki bir sistemin toplam enerjisini bir minimum değere olamaya meyilli olması doğanın en temel bir kanunudur. Bir katıyı oluşturmak için, minimum toplam enerjiye ulaşmak

için atomlar arasında meydana gelen etkileşime söz konusu atom ya da atomların tipine bağlıdır. Eğer ki atomlar arasında çok kuvvetli bir bağ yok ise atomlar bir arada kalmayacaklar ve katı maddeyi meydana getiremeyeceklerdir. Atomlar arasındaki etkileşim kuantum mekaniği tarafından belirlenebilir. Bir atomun valans veya en dış elektronları arasındaki etkileşimlerin nasıl olduğunu nitel olarak anlamak mümkündür. Periyodik tablonun iki ucunda atomlar (inört elementleri hariç) valans elektronunun kaybetmeye veya valans elektronunun kazanmaya meyillidirler. Bunun sonucunda iyon haline geçmektedirler. Bu iyonlar en dış enerji kabuklarını böylelikle tamamlarlar. Periyodik tablonun 1 gurubundaki elementler, bu elektronlarını kaybederek pozitif yüklü hale gelirler. VII gurup elementleri ise bir elektron olarak pozitif yüklemiş olurlar. Bu pozitif ve negatif iyonlar arasında coulomb etkileşimi olacak ve iyonik bağ olarak adlandırılan, bir bağ meydana gelecektir. Eğer ki iyonlar bir birlerine iyice yaklaşmışsa itici olan kuvvet daha baskın gelecektir. Bu iki iyon arasında belli bir arada denge tekrar sağlanacaktır. Bir kristalde negatif yüklü olan iyonlar, pozitif yüklü iyonlar tarafından çevrelenerek böylelikle periyodik olarak dizilişleri neticesinde kristale özgü oluşacaktır. İyonik bağa en klasik örnek olarak NaCl verilebilir. İyonik bağlamda görüldüğü gibi atomların etkileşmesi valans kabuklarını doldurmaya meyillidir. Bir başka atomik bağlanma ise kovalent bağlanmadır. Bu bağlanmaya hidrojen molekülü verilebilir. Kovalent bağlanmada elektronlar atomlar arasında paylaşılmaktadır. Böylelikle her bir atomun valans enerji kabuğu tamamen dolmuş olacaktır (Neaman, 2007).

Silisyumda ise ek olarak kovalent bağ için silisyum dış atomların daima valans elektronlarına sahip olmasından kaynaklanır. Bu şekilde silisyumların dizilişleri dört en yakın komşuya ve paylaşılan sekiz elektronla sonsuz bir kristal oluşturabilecektir. Atomik bağlanmayla kristal yapının direk ilgili olduğu kesindir.

Gerçek bir kristalde örgü mükemmel değildir. Kusurlar ve kirlilikler içermektedir. Yani çok mükemmel geometrik periyodiklik bozular. Kusurlar bir malzemenin elektriksel ve optik özelliklerini etkileyebilir.

Bütün kristallerin çok yaygın olarak sahip olduğu bir kusur tipi atomik titreşimdir. Çok mükemmel bir, tek kristal örgü noktalarında atomlar ihtiva ederler. Bu atomları sabit olarak, kabul ettiğimiz bir mesafeyle (örgü sabit) birebirinden ayrılacaktır. Bununla birlikte kristalde bulunan atomlar sıcaklığın bir fonksiyonu olarak termal bir enerjiye sahip olurlar. Bu termal enerji atomların denge örgü noktası civarında rastgele titreşimlere neden olacaktır. Bu kusur örgü mesafesinin rastgele olarak değişmesine neden olur. Bu kusur ise örgü titreşim olarak isimlendirilir ve yarıiletken kristaldeki elektriksel parametreleri etkiler (Neaman, 2007).

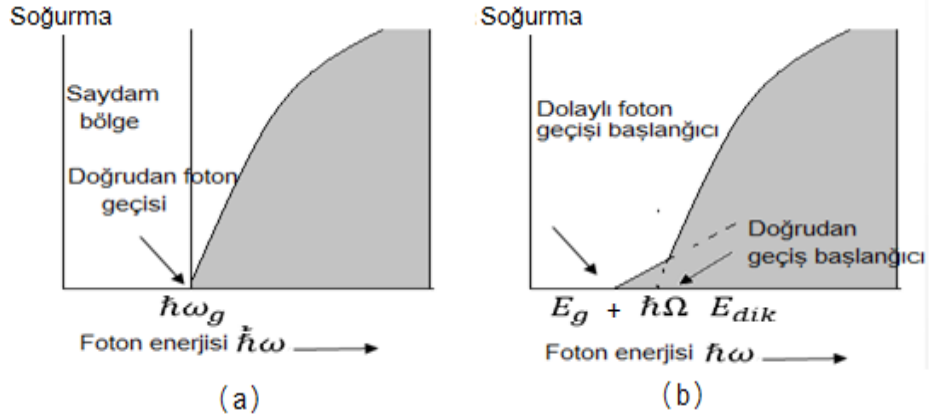
2.3 Yarıiletkenlerde Foton Soğrulması ve Bant Geçişleri

Yarıiletkenlerde asal iletkenlik ve dolayısıyla asal taşıyıcı konsantrasyonu büyük ölçüde yasak enerji aralığının sıcaklığa oranı E_g/k_bT tarafından belirtilir. Bu oran büyükse asal taşıyıcıların konsantrasyonu ve iletkenliği düşük olacaktır. 0 K'de iletkenlik sıfır olması değerlik bandındaki bütün durumlar dolu olması, iletim bandındaki bütün durumların boş olması durumudur. Sıcaklık arttıkça, elektronlar değerlik bandından hareketli olacakları iletim bandına ısıl olarak uyarılırlar.

Bir doğrudan soğurma sürecinde Şekil 2.11 (a) ve (b)'de gösterildiği gibi ω_g frekansındaki sürekli optik soğurma eşiği,

$$E_g = \hbar\omega_g \quad (2.4)$$

bant aralığını ölçer. Kristal tarafından soğurulan bir foton bir elektron ve bir eşik vardır. Bu grafikler eşiğin düşük enerji tarafında görülen soğurma çizgilerini göstermemektedir. Bu çizgiler eksiton adı verilen bir bağlı elektron-boşluk çiftinin oluşturulmasından dolayıdır (Kittel, 2014).

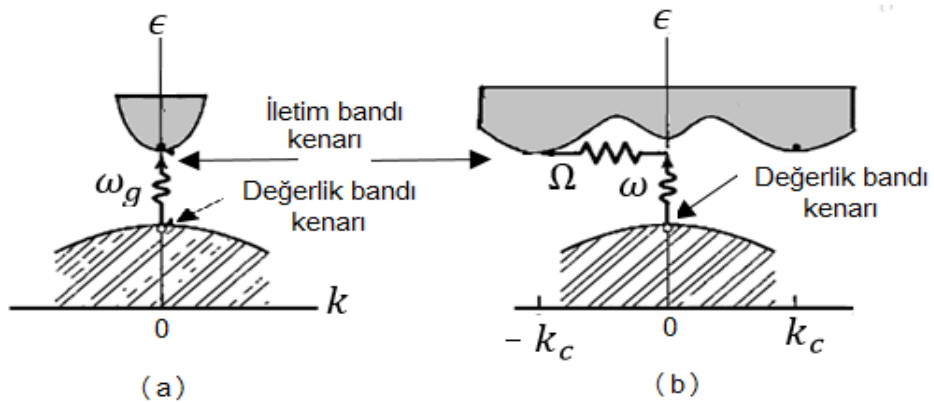


Şekil 2.11. Mutlak sıfırda saf yarıiletkenlerin optik soğurması ve eşiği (Kittel, 2014)

İletim bandının en düşük noktası Şekil 2.12 (a) ve (b)' de belirtilen değerlik bandının en yüksek noktası ile aynı \mathbf{k} değerindedir. Bir doğrudan optik geçiş \mathbf{k} ' da bir değişiklik olmadan dikey olarak çizilir. Burada sadece eşik geçişlerini göstermektedir. Geçişler genelde iki bandın hemen hemen bütün noktalarında olur, tek koşul dalga vektörlerinin ve enerjinin korunmasıdır. Bant kenarları arasındaki dolaylı geçiş için soğurma eşiği,

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega \quad (2.5)$$

olarak verilir. Burada $\hbar\omega$ foton enerjisini, Ω dalga vektörünü belirtir.



Şekil 2.12. Yarıiletkende bant geçişleri (Kittel, 2014)

Şekil 2.12 (a) ve (b)'deki dolaylı soğurma sürecinde bant yapısının minimum enerji aralığında elektronlar ve boşluklar bir \mathbf{k} dalga vektörü ile ayrılır. Burada minimum aralık enerjisinde bir doğrudan foton geçişi dalga vektörünün konumu koşulunu sağlayamaz. Fakat eğer süreçte dalga vektörü \mathbf{k} ve frekansı Ω olan bir fonon oluşturulursa korunum yasalarının gerektiği gibi,

$$k(\text{foton}) = k_c + K \cong 0 ; \quad \hbar\omega = E_g + \hbar\Omega \quad (2.6)$$

olabilir. Fonon enerjisi $\hbar\Omega$ genellikle E_g ' den daha çok düşük olur: yüksek dalga vektörlü bir fonon bile kolayca erişilebilen bir kristal momentum kaynağıdır çünkü fonon enerjileri aralığı ile kıyaslandığında tipik olarak düşüktür ($\sim 0,01-03$ eV). Sıcaklık, yüksek fonon soğrulduğu bir foton soğurma süreci de mümkündür.

Bant aralığı asal aralıkta iletkenliğin veya taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklık bağımlılığından da çıkabilir. Taşıyıcı konsantrasyonu Hall voltajı ölçümlerinden, bazen iletkenlik ölçümleriyle desteklenerek bulunur. Optik ölçümler yasak enerji aralığının doğrudan mı dolaylı mı olduğunu belirler. Ge ve Si 'da bant kenarları dolaylı geçişler; InSb ve GaAs'teki bant kenarları doğrudan bir geçişle bağlıdır (Kittel, 2014).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Giriş

Bu bölümde cam altlıklar üzerine Cu_3SnS_4 ince filmlerin oda sıcaklığında SILAR yöntemi kullanılarak büyütülmesi ve elde edilen filmlerin birtakım yapısal, morfolojik, elementel ve optik özellikleri üzerine tavlama işleminin etkisinin araştırılması için kullanılan cihaz ve yöntemler açıklanmıştır.

İnce film depolama tekniğini buhar halde katkılama ve sıvı/çözelti halde katkılama olarak kategoriye ayırabiliriz. Tek başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar buharlaştırma ve sıvı formda oluşturulabilir. Burada önemli olan filmin özelliklerini sınırlayan parametrelerden biri olan, küçük film kalınlığının ölçülmesinin kolay olmadığıdır. Tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak veya yapıştirarak elde edilen filmler kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır.

İnce film kalınlıkları, yüzey hacim oranı ve büyüme teknikleri bakımından iyi bir fiziksel yapı oluşturur. Bu oluşum meydana gelirken toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar meydana gelir. Farklı ortam koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Chopra, 1983).

İnce film teknolojisinin özellikleri ve üstünlüklerini şu şekilde sıralanabilir;

1. Kalınlıkları 100 Å ile birkaç μm arasında değişen kaplamadır.
2. Atomların ya da moleküllerin kaplanacakların yüze tek tek dizilmesiyle hazırlanır.
3. Hacimli malzemelerde olmayan ölçüde saf malzemelerin elde edilebilir.
4. Atomik büyütme, filme özgü malzeme özelliklerinin elde edilmesi ve kontrol edilmesi, sağlanabilir.
5. Küçük geometrilerin üç boyutta oluşması ve homojenliğin kontrol edilebilir.

6. Ardışık işlemlere imkân vermesi, çok katlı ve çok değişik özelliklerde de film elde edilebilir.
7. Kalınlık, kristal yönelimi ve çok katlı yapılarda kuantum boyut etkilerinin kontrol edilebilir.
8. Kaliteli malzemelerden tasarruf sağlanması endüstriyel ve ekonomik bir teknik olmasıdır (Wasa and Hayakaya, 1992).

Fiziksel ve kimyasal tekniklerle büyütülen ince filmin malzemesi, sıcaklığa bağlılık, taban uyumu, taban büyüklüğü ve şekli, film elde etme tekniğini belirler. Bu teknikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- 1) Sıralı iyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR)
- 2) Vacuum Evaporation
- 3) Hot Wall Deposition
- 4) Daldırma tekniği
- 5) Chemical Bath Deposition (CBD)
- 6) Spray pyrolysis (SP)
- 7) Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)
- 8) Electrostatic Spray Assisted Vapor Deposition (ESAVDE)
- 9) Sputtering
- 10) Molecular Beam Epitaxy (MBE)

Cu_3SnS_4 ince filmi büyütülürken önemli etken pratik ve maliyetinin düşük olması, zaman kaybının fazla olmaması, büyüme boyunca çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve film kalınlığı gibi parametrelerin kolaylıkla kontrol edilmesinden dolayı sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir.

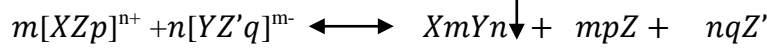
3.2. SILAR (Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu) Yöntemi

Kimyasal bir ince film büyütme yöntemi olan SILAR taban malzemeyi her bir türün iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisinde belli bir sıra ile batırarak, taban malzeme üzerinde çökmesi ile oluşmasını sağlayan bir tekniktir. SILAR yöntemi ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökertme yapmak için uygun bir tekniktir. Oda sıcaklığı ve çözeltileri kaplayan basınç altında meydana geldiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Burada iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncüllerin konsantrasyonu, karşıt iyonları, öncül çözeltilerin pH'ı ve adsorpsiyonu, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir.

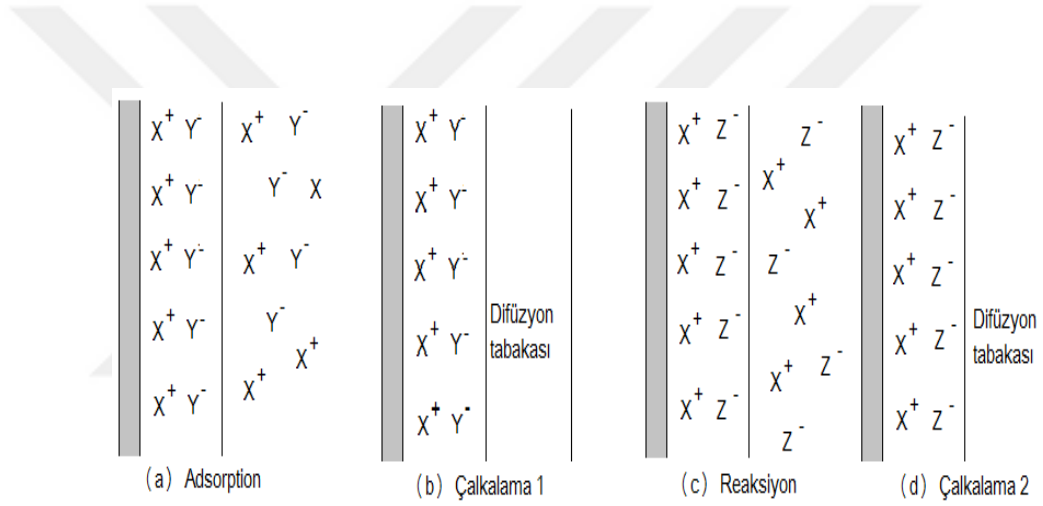
İnce film oluşumu tekniklerinden biri olan SILAR yöntemin avantajlarını şu şekilde sıralanabilir,

1. Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılanmak için, sadece onu katyonik çözeltinin bazı formlarına katmak yeterlidir ve kolay bir yoldur.
2. Vakum altında buharlaştırma tekniklerinden farklı olarak SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, nede herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir. Bu durum tekniğin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar.
3. Çökertme oranı ve filmin kalınlığı, çökertme döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir.
4. Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha sağlıklı malzemeler üzerinde film büyütülebilir.
5. Yüksek enerjili tekniklerden farklı olarak çökertilen materyal için zararlı olacak ısınmalar olmaz.
6. Altlık malzeme, boyutlar ve yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur (Pathan and Lokhande, 2004; Yıldırım, 2010).

SILAR tekniğini kullanarak X_mY_n bileşiğini ele alalım ve katyonik, anyonik çözeltileri de sırasıyla $[XZ_p]^{n+}$ ve $[YZ'_q]^{m-}$ şeklinde verilmiş olsun. Katyonik ve anyonik çözeltiler reaksiyon sonucunda X_mY_n bileşiğini oluşturur. Toplam reaksiyon



şeklinde verilir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi SILAR yöntemi ile büyümeyi (a) adsorption , (b) çalkalama 1, (c) reaksiyon ve (d) çalkalama 2, gibi dört adımda belirtiriz.



Şekil 13.1. SILAR büyütme yönteminin şematik gösterimi

Kullanılan taban malzemesinin ilk durumda katyonik çözeltilisine batırılması ve belli bir süre bekledikten sonra yüzeyinde bir elektrik çift tabaka oluşması ile sonuçlanır. Bu tabakadan ilki olan pozitif tabaka katyonları (X^+) , negatif tabaka ise katyonlarının karşıt iyonlarını (Z^-) içerir ve birinci adım sonlanmış olur. Taban malzemenin, saf su veya deiyonize su içerisinden geçirilmesi sonucunda zayıf bağlı ve reaksiyona girmemiş X^+ ve Z^- iyonları difüzyon tabakasından uzaklaştırılıp doygun bir elektriksel çift tabaka oluşur. Bu da SILAR döngüsünün ikinci adımdır. Daha sonra taban malzeme başlangıç anyonik çözeltilisine $n[YZ'_q]^{m-}$ batırılır. Bu adım kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmesinden dolayı reaksiyon aşaması olarak da adlandırılır. X_mY_n katı malzemenin düşük çözünürlüğünden dolayı (X^+, Y^-) tabakası ara yüzeyde oluşur ve bu döngünün üçüncü adımdır. Son adım ise taban malzemenin

tekrar ayrı saf su veya deiyonize su içerisinde geçirilerek her iki başlangıç çözeltisindeki karşıt iyonları (Z^- , Z^{2+}) ve zayıf bağlı Y^- iyonları difüzyon tabakasından uzaklaştırılır. Bu döngünün tekrarlanması sonucunda istenilen kalınlıkta X_mY_n ince filmi elde edilmiş olur (Nicolau and Menard, 1988).

3.2.1. SILAR tekniğinde ince film büyümesine etki eden parametreler

Anyonik ve katyonik çözeltilerin uygun konsantrasyon da olması çok önemlidir. Eğer konsantrasyon gereken değerden düşük olursa film büyümesi olmayabilir, bunun sonucunda kristal yapıda değil amorf yapı ince film olması söz konusudur. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arası boşluk azalarak öz direncin azalması kaliteli ince filmler elde edilir. Konsantrasyonun aşırı olması sonucunda da yine amorf yapılar meydana gelerek taban malzeme yüzeyinde tortular meydana gelir (Kundakçı, 2007; Pathan and Lokhande, 2004).

SILAR yönteminde kullanılan katyonik çözeltiler asidik, anyonik çözeltiler bazik özellik gösterirler. Metallerin hidroksil iyonuna karşı ilgisi olup, pH arttıkça baziklik artacak çökeltme olacaktır ve pH değeri azaldıkça da filmlerde sülfür eksikliğinden kalan kusurlar oluşacaktır. Kısaca katyonik çözeltilerin çok fazla asidik ve anyonik çözeltilerin çok fazla bazik özellik göstermemesine dikkat edilmelidir.

SILAR yönteminde tekniğinde kontrol edilebilen parametrelerden birisi de SILAR döngü sayısıdır. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Döngü sayısının az olması durumunda 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 vermeyecektir. Film kalınlığı arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır. Sayının çok olması durumunda ise iyonlar tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacak ve filmlerin kalitesi kötüleşecektir (Kundakçı, 2007; Pathan and Lokhande, 2004).

3.3. Altlıkların Hazırlanması

Bu çalışmada Cu_3SnS_4 ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütülmesi için altlık malzeme olarak cam tercih edildi. Yaklaşık boyutları $1\text{cm}\times 3\text{cm}$ olacak şekilde kesilen cam altlıklar büyütme işlemi öncesi, sırasıyla deterjanlı su, aseton ve 1:1 etanol:su çözeltileri içerisinde 15'er dakika ultrasonik olarak temizlendi, son olarak da ultra saf su ($18\text{ M}\Omega\text{cm}$) ile durulandı.

3.4. Çözeltilerin Hazırlanması

SILAR yöntemi kullanılarak Cu_3SnS_4 ince filmleri elde etmek için bakır klorür ($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kalay klorür ($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodyum sülfür ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ve hidroklorik asit (HCl) kullanıldı. Katyonik öncül çözelti; 50ml, 0,05 M $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 50ml 0,1M $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri karıştırılmak suretiyle hazırlandı. Çözeltideki Sn^{2+} iyonlarının hidrolizini önlemek için çözeltilere birkaç damla HCl eklendi ve yaklaşık 1,5 pH değerinde berrak bir çözelti elde edildi. 100ml, 0,05M $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ise anyonik öncül çözelti olarak kullanıldı (pH~12). Çözeltilerin tamamı ultra saf su ile oda sıcaklığında ve manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlandı.

3.5. Cu_3SnS_4 İnce Filmlerin Büyütülmesi

Cam altlıklar üzerine Cu_3SnS_4 ince filmlerin büyütülmesi $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ öncül çözeltileri kullanılarak SILAR yöntemi ile gerçekleştirildi. Büyütme, kullanılan çözeltileri çevreleyen atmosfer basıncı altında ve oda sıcaklığında yapıldı. Cu_3SnS_4 ince filmlerin büyütülmesi için kullanılan büyütme parametreleri Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Cu_3SnS_4 ince filmlerinin büyümesi için kullanılan parametreler

Parametreler	Kullanılan Çözeltiler	
	Katyonik Öncül Çözelti ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Anyonik Öncül Çözelti ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
Konsantrasyon (M)	0,05+0,1	0,05
pH	~1,5	~12
Daldırma Süresi (saniye)	20	20
SILAR Tur Sayısı	60	

Bakır sülfür ince filmlerinin üretimi için, SILAR yönteminin deneysel uygulaması şu şekildedir:

Cu_3SnS_4 ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütülmesi için, aşağıda açıklanan dört adım izlendi:

- İlk adımda altlık malzeme, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin karışımından meydana gelen katyonik öncül çözelti içerisine daldırıldı ve 20 s süreyle bu çözeltide bekletildi. Burada amaç çözelti içerisindeki bakır ve kalay iyonlarının altlık malzemenin yüzeyine tutunmalarının sağlanmasıydı.
- İkinci adımda altlık malzeme, ultra saf su içerisinde 50s süreyle çalkalandı. Böylelikle yüzeye zayıf bağlı iyonların altlık malzemeden uzaklaştırılmaları sağlandı.
- Üçüncü adımda altlık malzeme $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden meydana gelen anyonik öncül çözelti içerisine daldırıldı ve 20 s süreyle bu çözeltide bekletildi. Bu sayede çözelti içerisinde bulunan sülfür iyonlarının önceden yüzeye tutunmuş olan bakır ve kalay iyonları ile reaksiyona girmeleri sağlandı.

- Dördüncü ve son adımda altlık malzeme tekrar saf su içerisinde 50s süreyle çalkaladı. Böylelikle yüzeye zayıf bağlı reaksiyona girmeyen artık iyonların altlık malzemeden uzaklaştırılmaları sağlandı.

Yukarıda açıklanan dört adım bir SILAR döngüsünü meydana getirdi. Bu şekildeki SILAR döngüsü 60 defa yenilenerek altlık yüzeyinde koyu kahverengi renkte ve hemen hemen homojen ince filmler elde edildi. Büyütülen filmler ultra saf su içerisinde yıkandı ve azot atmosferinde kurutuldu.

SILAR yöntemiyle elde edilen Cu_3SnS_4 ince filmlerin birtakım yapısal, morfolojik, elementel ve optik özellikleri üzerine tavlamanın etkisini incelemek için filmler, 200, 250, 300, 350 ve 400 C'de 1 saat süreyle tavlandı. Tavlama işlemi tüp fırın kullanılarak azot atmosferinde gerçekleştirildi.

3.6. Film Kalınlıklarının Belirlenmesi

İnce filmlerin kalınlıklarını; interferometre ve elipsometre gibi çeşitli optik cihazlar kullanarak ölçmek mümkündür. Bununla birlikte, bu tür optik yöntemler çoğunlukla yüzey pürüzlülüğü düşük filmlerde kullanılmaktadırlar. Bunun dışında ince filmlerin kalınlıkları kütle farkı yöntemi ya da kesit SEM görüntüleri kullanılarak da belirlenebilir. Bu çalışmada SILAR yöntemi kullanılarak elde edilen Cu_3SnS_4 ince filmlerin kalınlıkları kesitten alınan SEM görüntüleri yardımıyla belirlendi.

3.7. X-ışınları Difraksiyonu

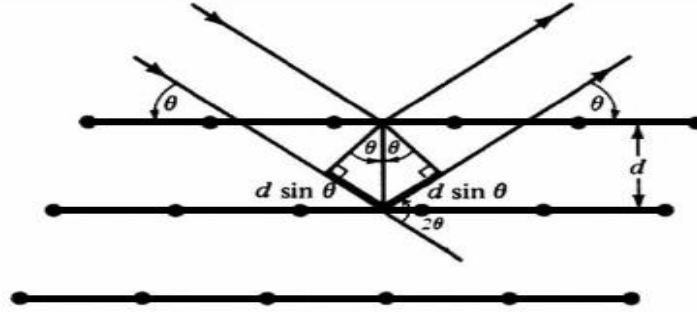
X-ışınları difraksiyonu (XRD), katı malzemelerin kristal yapısının incelenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisidir. Bu teknik analizde kullanılacak malzemenin özelliği korunur ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. Ayrıca elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliği olup her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilir. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi verir.

Katıları oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle kristal yapı oluşur. Bu yapıların analizinde X-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınım sonucundan oluşan X-ışınının enerjisi, dalga boyuyla ters orantılıdır ve enerjisi,

$$E = hc/\lambda \quad (3.1)$$

şeklindedir. E; enerjiyi, h; Planck sabitini, c; ışık hızını ve λ ; dalgaboyunu gösterir. Dalgaboyları, görünür ışığın dalgaboylarından daha küçük olup 0,1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal yapılarıyla ilgili çalışmalarda, dalgaboyları 0,2 Å ile 2,5 Å arasında olan X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının kristal içerisinde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekir. Bir kristal materyale, tek dalgaboylu elektromanyetik dalgalar olan X-ışınları gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar ve elektronlar, her yönde aynı dalgaboyuna sahip ışın yayınlırlar. Böylece kristaldeki her atomun bütün elektronları, X-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışın yapan birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınlar atomların düzenli bir biçimde dizili olmalarından dolayı, bazı yönlerde birbirini kuvvetlendirirken, bazı yönlerde ise birbirini zayıflatırlar. Yani bu ışınlar bazı yönlerde yapıcı, bazı yönlerde ise yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, bir fotoğraf filmi üzerinde desen oluşturarak görünür hale getirilebilirler (Cavanmirza, 2013).

Kristal yapıları katılarda, X-ışınları kırınımının temeli Bragg kanunuyla verilmektedir. Şekil 3.2 X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınıma uğratılması, Bragg kanununa göre örgünün atomik tabakalarından yansıyan ve sonra karışan ışın şiddetinin güçlenme şartını göstermektedir.



Şekil 14 . X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımına uğratılması

Aralarındaki mesafe d olan birbirine paralel bir düzlemler takımı ele alalım. X-ışınlarının bu paralel düzlemlere geldiğini düşünelim ve kırılmadığını kabul edelim. Bu durumda, her düzlemdeki atomlardan; X-ışınları, düzlemle θ açısı yapacak şekilde Snell yasasına (geliş açısı ile yansıma açısı birbirine eşittir) göre yansır. Bu ışınlar, yol farkından dolayı birbirini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkilerler. Şekil 3.2’de görülebileceği gibi gelen ışınlar arasındaki yol farkının λ dalgaboyunun tam katları olmasıdır. Böylece gelen ışınlar arasındaki yol farkı,

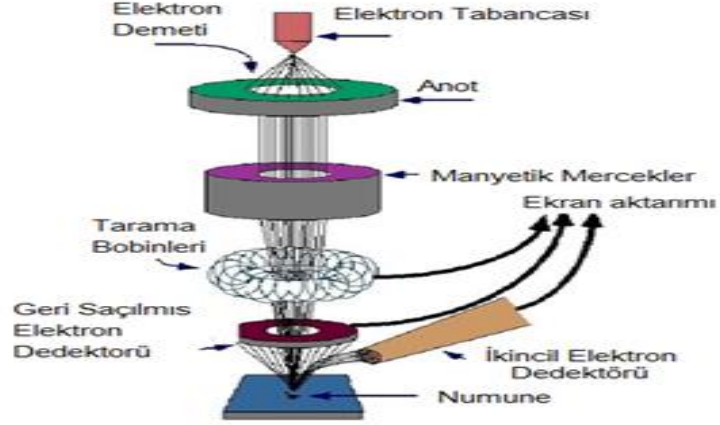
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

elde edilir ve bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir (Kittel, 2014). Burada, d ; kristal düzlemleri arasındaki mesafe, λ ; gelen ışının dalgaboyunu, n ; 1,2,3... değerlerini alabilen yansıma mertebesi ve θ ise; kristal düzlemleri üzerine düşen ışınların düzlemlerle yaptıkları açı olarak belirtilir. Buna göre gelen ışınlar arasındaki yol farkı ancak gelen ışının bazı açılarında dalgaboyunun tam katları olur ve Bragg açısı olarak ifade edilir. Deneysel bakımdan Bragg yasasından iki şekilde faydalanılır. λ dalgaboyu bilinen X-ışınını kullanarak, Bragg açısı θ ’ nın ölçülmesiyle kristal içindeki paralel düzlemler arası mesafe ‘ d ’ bulunabilir. Düzlemler arası bu mesafenin bulunmasıyla, kristal içindeki atom koordinatlarını veren Bragg yansımalarının şiddeti ölçülerek X-ışınları kristal yapı analizi gerçekleştirilir (Callister, 1997).

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

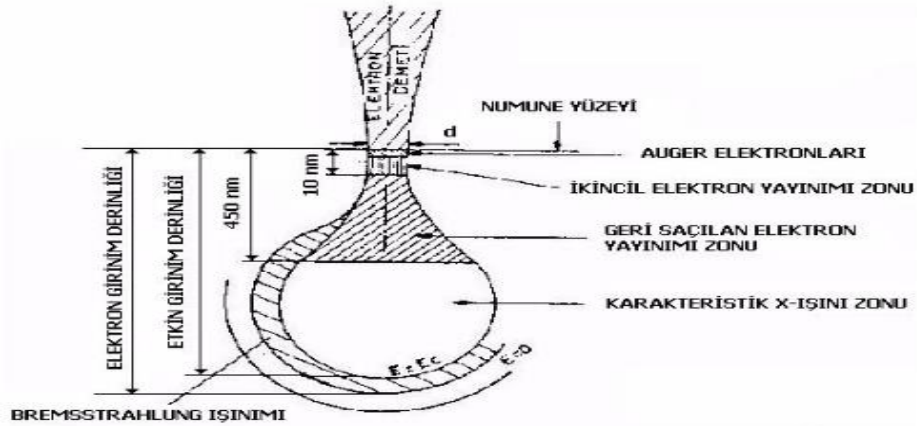
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronik üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Gerek ayırım gücü gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin 1000X büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.1 μ m iken taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 μ m' dir.

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Bu mikroskobunun yapısı şematik olarak Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Elektron tabancasının V-şeklindeki tungsten filamanı vakum içerisinde yaklaşık 2800 C'lik sıcaklığa kadar ısıtılır. Termoiyonik olayla tungstenden elektronlar salınır ve bunlar \sim 30 kV'luk negatif bir potansiyel yardımıyla filamandan itilirler. Havası boşaltılmış tüp içerisinden geçen elektronlar, tüpün etrafına yerleştirilmiş olan elektromanyetik mercekler (2 veya 3 tane) yardımıyla numune üzerine odaklanırlar. Tarayıcı bobinler odaklanmış elektron demetinin, numuneyi bir baştan bir başa taramasını sağlar. Numuneden yayınlanan elektronlar detektörler tarafından toplanarak, gelen demet ile eş zamanlı olarak taranan, katot ışınları tüpü üzerinde görüntü oluştururlar.



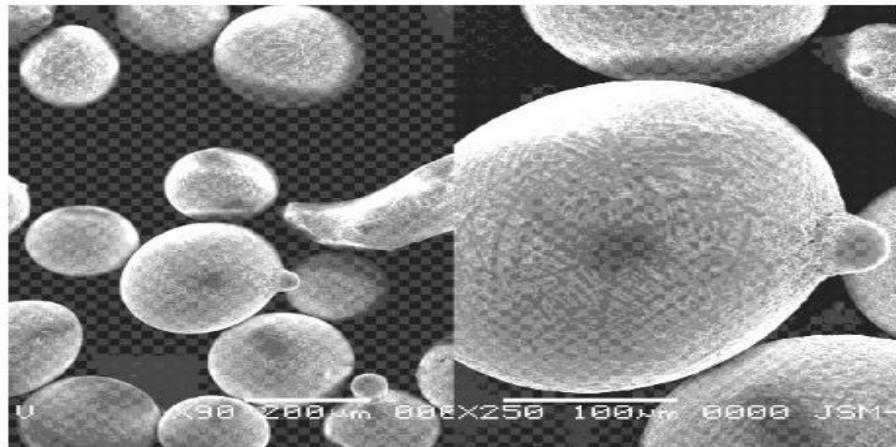
Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 3.4' de şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (secondar electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 3.4. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim

Şekil 3.5' de bronz toz numunesinin topografik görüntüsü görülmektedir. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem Elektron Mikroskop Analizi olarak bilinir.



Şekil 3.5. Toz metalurjisinde kullanılan bronz tozlarının küçük ve yüksek büyütmelede topografik görüntüsü

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının

çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde (A, B, C) toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılmış elektron görüntüsü olarak tanımlanır.

Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Geri saçılmış elektron dedektöründe sinyaller toplandığında (A+B) atom numarası kontrastına bağlı kompozisyon görüntüsü elde edilir. Eğer sinyal farkı alınarak görüntü elde edilirse (A-B), topografik bileşim görüntüsü oluşur. Ayrıca üçüncü algılayıcı (C), bir açı altında tutulup sinyaller toplandığında (A+B+C) gölge görüntüsü (shadow) de elde edilir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla x2000 büyütme kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.

Numune hazırlama SEM içinde incelenen numuneler iletken olanlar ve olmayanlar şeklinde iki kategoriye ayrılabilir. Numune hazırlama esnasında hesaba katılabilecek faktörler şunlardır;

1. Numunenin büyüklüğü (gerekirse), numuneyi koyacak veya tutacak yere (holders and stages) uyması için küçültülmelidir.
2. Madde SEM içindeki yüksek vakuma karşı koyabilmelidir. Maddenin şekil değişmemeli ve fazla gaz çıkarmamalıdır.
3. Numune temiz, tozsuz, lekesiz ve yağsız olmalıdır. (Bunların oluşu yük birikimi ve kirlenme etkilerine yol açabilir.)
4. Numunenin altınla kaplanması gibi şeyler ikincil ürünün (secondary yield) az miktarlarda kullanıldığında daha iyi olmasını sağlayabilir.

5. Hazırlama işlemlerinden dolayı yüzey yapının herhangi bir zarar görmesi bazı yüzeysel ayrıntılara yol açacaktır ve bunlar resimleri kaydetme aşamasındaki büyüklükte anlaşılmaya çalışılmalıdır.
6. Ortaya çıkan sonucun hazırlama işleminden dolayı olduğuna şüpheleniliyorsa kontrol numunesi kullanılmalıdır.
7. Numune tutucu, yer potansiyeli iyi bir elektrik temasında olmalıdır.
8. Numunenin yüzeyi ile numune tutucu arasında iyi bir elektrik teması olmalıdır. Mesela numuneye gümüş-dag gibi iletken boyalar sürülür ve gerekirse numune yeteri kadar kaplanır.
9. Numune tutucu mümkün olduğunca elektronlara yol açmalıdır. Genellikle alüminyum numune tutucu kullanılır.
10. Numune, numune tutucusuna (stub) iliştilmeli; böylelikle elektron ışınına maruz bırakıldığında hareket etmez.
11. Mevcut aşama hareketlerini (yan yatırmak, döndürmek, X, Y, Z) kullanılarak bütün yüzeyin çalışabilmesi için numune, numune tutucuya iliştilmelidir.

Katıların dielektrik davranışı birçok elektronik aygıt için önemlidir. Filmlerin statik (ϵ_0) ve yüksek frekans (ϵ_∞) dielektrik sabiti değerleri sırasıyla kırılma indisi ve yasak enerji aralığı değerlerinin fonksiyonu,

$$\epsilon_0 = 18.52 - 3.08E_g \quad (3.3)$$

$$\epsilon_\infty = n^2 \quad (3.4)$$

olarak hesaplanabilir (Hannachi *et al.*, 2009; Mezrag *et al.*, 2010; Yıldırım, 2012).

Yarıiletken malzemelerin kırılma indisi (n) ve dielektrik sabiti (ϵ) değerleri, bu malzemelerin elektrik ve optik özelliklerini belirlemede oldukça önemlidir. Güneş pili uygulamalarının yanı sıra opto-elektronik aygıtlarda, heteroyapıya sahip lazerlerin fabrikasyonunda kullanılan malzemelerin kırılma indisi değerlerinin bilinmesi gerekir. İnce filmlerin kırılma indisi değerleri, filmlerin yasak enerji aralığı

ile direk ilişkili olan Moss ilişkisi kullanılarak hesaplanabilir (Hannachi *et al.*, 2009; Yıldırım, 2012).

$$E_g n^4 = k \quad (3.5)$$

Burada, k 108 eV değerine sahip bir sabiti, E_g yasak enerji aralığını ve n kırılma indisini ifade etmektedir. Kırılma indisi ve yasak enerji arasındaki farklı bir ilişki Herve ve Vandamme tarafından sunulmuştur (Mezrag *et al.*, 2010; Yıldırım, 2012).

Bu ilişki:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad (3.6)$$

şeklinde. Burada, A ve B sırasıyla 13,6 eV ve 3,4 eV gibi nümerik sabitlerdir.

3.9. Enerji Ayırmalı X-ışını Analizi (EDAX)

Yarıiletken ince filmlerin kimyasal kompozisyonunun, özellikle de çeşitli ikili, üçlü ve dördü yarıiletken filmlerin stokiyometrisinin belirlenmesi için X-ışınlarının enerji dağılımlı analizleri (EDAX, EDX, EDS) yaygın olarak kullanılmaktadır. İkili, üçlü ve dördü yarıiletken filmlerde atomik oranının belirlenmesi, asal örgü kusurlarının yoğunluğuyla ve dolayısıyla filmlerin taşıma özellikleriyle ilişkili olduğu için büyük önem taşır. Ayrıca bu yarıiletken ince filmlerin optik özellikleri de filmlerin stokiyometrisi ile yakından ilişkilidir.

Genel olarak, enerji dağılımlı X-ışını analizleri, bir numune yüzeyinin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilmesi neticesinde numuneden yayınlanan X-ışınlarını analiz edilmesi prensibine dayanır. Numuneden yayınlanan X-ışınları, ilgilenilen dalga boyunu seçmek için kırılğan bir kristal ile donatılmış bir kristal spektrometre kullanılarak tespit edilebilir veya X-ışınlarını farklı enerji seviyeleri ile ayıran bir

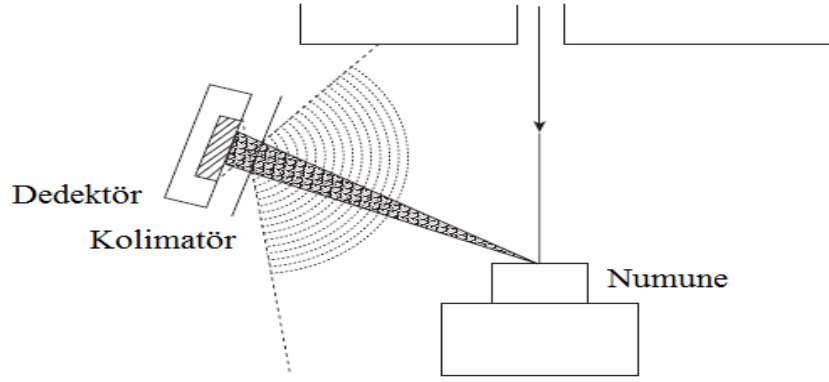
enerji dağılımlı spektrometre ile tespit edilebilir. Bunlardan ilkinde dalga boyu dağılımlı spektroskopi (WDS) ve ikincisine enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) adı verilir. 1970'lerin başında ticari bir ürün haline gelen EDS, düşük maliyetli ve hızlı analiz yapabilen bir sistemdir. EDS sistemleri, nispeten hızlıdır çünkü dedektör, tek tek X-ışını dalga boyundan sinyaller toplamak yerine, aynı anda bir numunedeki tüm elementlerden gelen karakteristik X-ışınları sinyallerini toplamaktadır. Enerji dağılımlı spektroskopi için, enerji dağılımının tipik çözünürlüğü yaklaşık 150-200 eV ve algılanabilen en hafif element oksijendir.

Bir EDS sisteminde en yaygın olarak kullanılan dedektör Si (Li) dir. Bir Si (Li) dedektörü, bir Si (Li) diyot şeklinde p-tipi silikon ve lityumdan oluşan küçük bir silindire sahiptir. Dedektör tarafından toplanan X-ışını fotonları belirli sayıda elektron-hol çiftleri oluşturur. Elektron-hol çiftlerinin oluşturulması gereken fotonların ortalama enerjisi Si (Li) diyotunda yaklaşık 3,8 eV' dir. Foton enerjisi ne kadar yüksek olursa çiftler de o kadar çoğalır. Karakteristik X-ışını fotonları ürettikleri elektron-hol çiftlerinin sayısına göre enerji seviyeleri ile ayrılabilir. Bir EDS spektrumu, X-ışını enerji aralığında, karakteristik X-ışını çizgilerinin şiddetini gösterir. 0,1 ila 10-20 keV aralığındaki bir spektrum hem hafif hem de ağır elementleri gösterebilir, çünkü hem hafif elementlerin K çizgileri hem de ağır elementlerin M veya L çizgileri bu aralıkta bulunur.

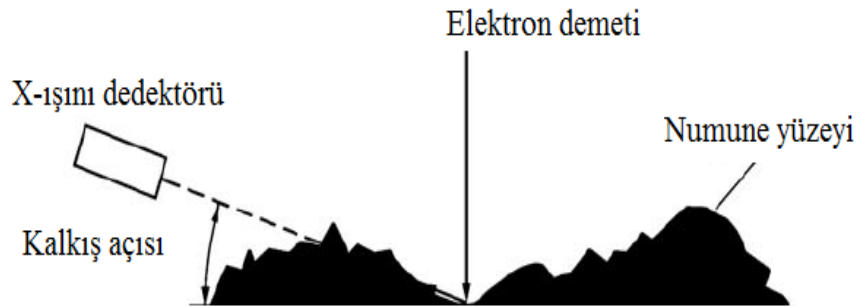
EDS tipi X-ışını spektrometresi genelde SEM ve TEM'lerin bir parçası olarak bulunur. Bu sayede malzemenin yüzey özellikleri incelerken elementel analiz de yapılabilir. Bu tip EDS sisteminde birincil X-ışını demeti yerine yüksek enerjili elektron demeti (görüntü oluşumu için aynı demet) kullanılır. Elektron mikroskopunda EDS, numunenin mikro hacimdeki kimyasal elementleri analiz etmek için uygundur, çünkü elektron demeti çok küçük bir alana odaklanabilir. Bu nedenle, teknik genellikle mikro analiz olarak adlandırılır.

EDS' nin bir SEM sistemi içindeki yapısı, Şekil 3.6' de gösterilmektedir. SEM' deki EDS sistemi, birincil ışın kaynağı haricinde tek başına bir EDS sistemine oldukça

benzerdir. SEM' de, elektron demeti mikroskopun dikey eksenine hizalanır, böylece Si (Li) dedektörü dikeyden belirli bir açıyla yerleştirilmelidir. Numunenin yüzey düzlemi ile dedektör arasındaki açıya kalkış açısı denir ve genellikle dedektörün açısal konumu olarak adlandırılır. Kalkış açısı, numune yüzeyini dedektöre göre döndürerek değiştirilebilir. Düşük kalkış açıları için, pürüzlü numune yüzeyi Şekil 3.7'de gösterildiği gibi bir vadi bölgesinden yayılan X-ışını fotonlarının toplanmasına engel olabilir. Numunenin mikroskopik olarak düz bir yüzeye sahip olması durumunda böyle sorunlar ortaya çıkmaz.



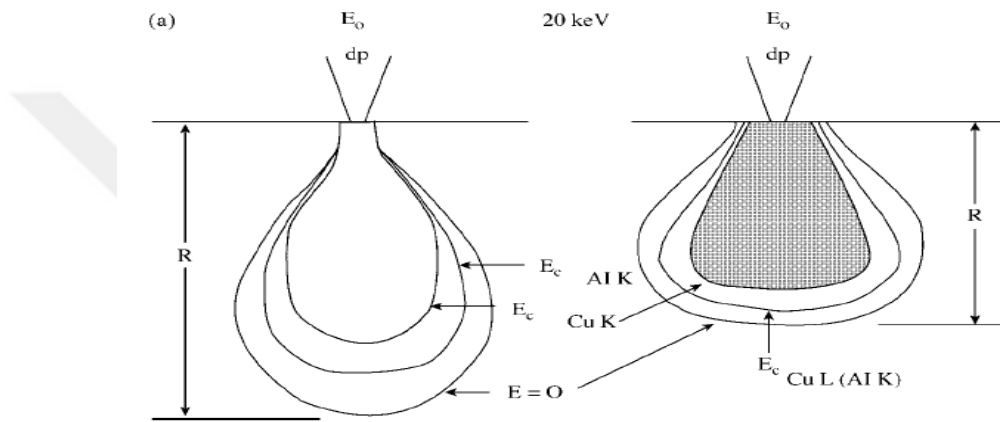
Şekil 3.6. SEM içerisindeki bir EDS sisteminin yapısı



Şekil 3.7. Pürüzlü yüzeyler için düşük kalkış açısı

Her ne kadar, EDS sisteminde kullanılan elektron demeti mikroskopik bir alandaki kimyasal elementleri analiz etmeye olanak sağlasa da analiz edilebilecek minimum

numune alanı elektron demetinin çapına eşit değildir. Karakteristik X-ışınları, yüzey üzerindeki bir alandan değil, yüzeyin altındaki hacimden yayınlanır. Şekil 3.8'de gösterildiği gibi, hacim armut şeklindedir ve yanal boyutu demetin boyutundan önemli derecede daha büyük olabilir. Dolayısıyla numunenin mikroskopik bir alanını analiz edilirken, EDS sinyallerinin, demet çapından daha büyük bir yanal bölgeden yayıldığı göz önünde bulundurulmalıdır (Leng, 2008).



Şekil 3.8. Farklı yoğunluklara sahip numuneler için X-ışınlarının yayınlanma bölgeleri ((a) $\rho=3\text{gcm}^{-3}$; (b) $\rho=10\text{gcm}^{-3}$).

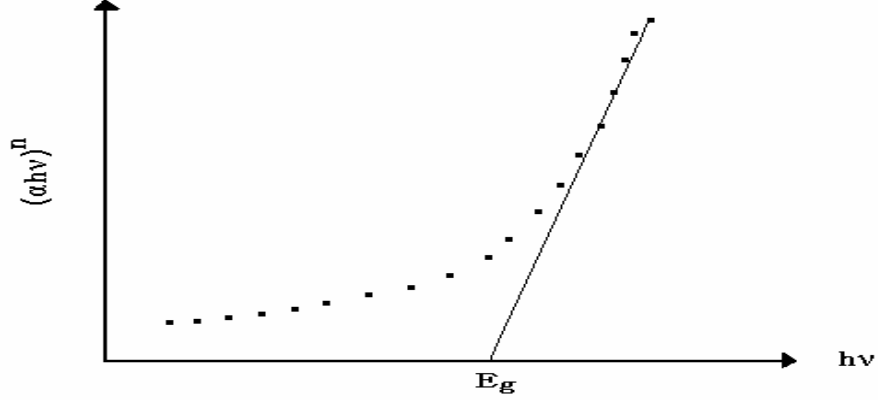
3.10. Soğurma Yöntemiyle Filmlerin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

Soğurma ölçümleri, bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için en çok kullanılan metotlardan birisidir. Yapılan bu ölçümler neticesinde numune zarar görmediği için oldukça tercih edilmektedir. 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 filmden 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. Filmten gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür.

Yarıiletken ince filmlerde bantlar arası geçişin türü ve filmlerin sahip olduğu yasak enerji aralığı değeri optik soğurma ölçümleri kullanılarak belirlenirken soğurma katsayısı (α) ile yasak enerji aralığı (E_g) arasındaki,

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3.7)$$

eşitliğinden faydalanılır. Burada $h\nu$ foton enerjisi, A ise valans ve iletkenlik bantlarındaki etkin kütleyle ilgili bir sabittir. Soğurma yönteminde $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı değişim grafiği Şekil 3.9'da belirtildiği gibi çizilir. Bu değişimin lineer kısmı için çizilen doğrunun yatay eksenini kestiği noktadaki enerji değeri, yarıiletken ince filmin yasak enerji aralığı değerini verir. Burada n 'nin değeri 2 ise film direkt bant geçişine, $\frac{1}{2}$ ise film indirekt bant geçişine sahiptir.

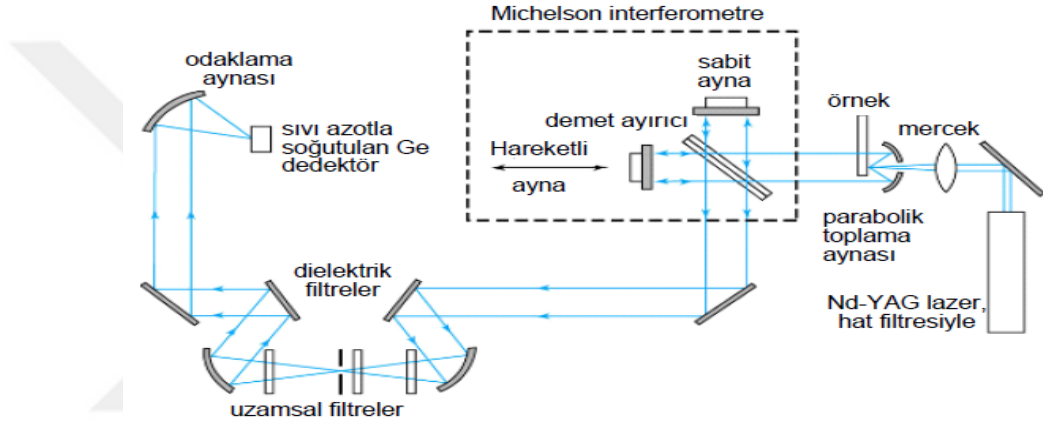


Şekil 3.9. $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı değişim grafiği

3.11. Raman Analizi

Raman spektrumları, numunenin kuvvetli bir görünür monokromatik ışın kaynağı ile ışınlandırılmasıyla elde edilir. Işın demeti şeffaf bir ortamdan geçtiği zaman radyant gücün bir kısmı, demetin geliş yönüne göre çeşitli açılarla her yönde saçılır. Ortamda bulunan tanecikler, moleküler boyutlardaysa saçılan ışın gözle tespit edilemez; buna "Rayleigh saçılması" denir. Bu tanecikler ışının dalga boyu ile kıyaslanabilir

boyutlarda olması durumunda saçılma, bulanık şekilde gözlenebilir. Raman saçılma teorisine göre olay, IR absorpsiyonla aynı tip kuvantize titreşim değişikliklerinin sonucudur. Gelen ve saçılan ışın arasındaki dalga boyu "farkı" orta-IR bölgeye düşer. Bir taneciğin Raman saçılması ve IR absorpsiyon spektrumları birbirine çok benzer ve birbirinin tamamlayıcısı niteliğindedir. Bazı sorunların çözümünde IR yöntem, bazıları içinse Raman yöntemi avantajlıdır. Şekil 3.10' de FT-Raman cihazının şematik görünümü verilmektedir.



Şekil 3.10. FT-Raman cihazının şematik görünümü

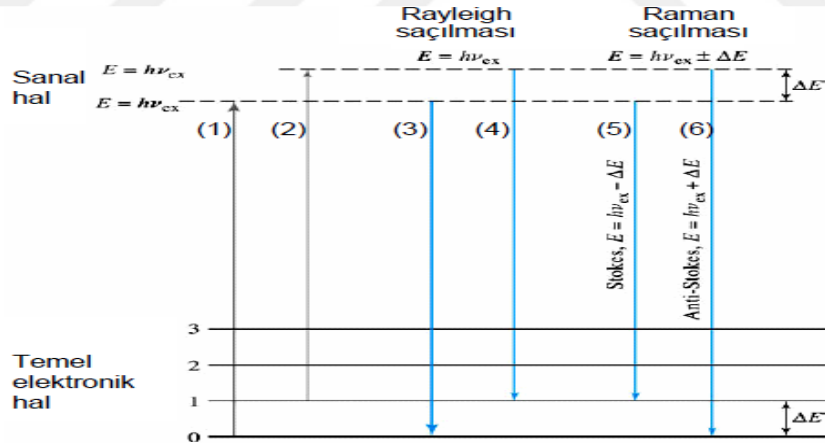
Işınlandırma süresince saçılan ışının spektrumu uygun bir görünür-bölge spektrofotometre ile çoğunlukla 90°'lik açıda ölçülür. Raman hatlarının şiddetleri % 0,01' i kadar olması durumunda algılama ve ölçmelerde bazı deneysel sorunlarla karşılaşılmasına neden olur.

Raman spektrumları, saçılmayı sağlayan moleküller için özeldir ve bu nedenle de analitik çalışmalarda çok önemlidir. Spektrumlar, dalga sayısı "kayması" $\Delta\sigma$ ' nün kaynak hattına göre grafiğe alınmasıyla çizilir. Stokes pikleri çok şiddetli olduğundan, $\Delta\sigma$ (cm^{-1} cinsinden kayma) düşük dalga boylarına göre değerlendirilir. Yani,

$$\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma \quad (3.8)$$

şeklinde belirtilir. σ_s özel kaynak hattının dalga sayısı (cm^{-1}), σ raman pikinin dalga sayısıdır (Skoog, 1981).

Raman spektrumları karakterize eden farklı enerji kaymaları kuvantize enerji geçişlerinin varlığını gösterir. Bu kaymalar, ışının elektrik alanının örneğin elektronları ile etkileşerek periyodik polarizasyon ve depolarizasyona sebep olması şeklinde açıklanır. Sonuçta ışının enerjisi bozulmuş (distorsiyon) tanecikler halinde alıkonulur. Bu işlemin enerjileri Şekil 3.11' in sol tarafındaki iki dik okla (1,2) gösterilmiştir; etkileşimlerde, absorpsiyonun tersine, daha yüksek enerji seviyesine geçiş yoktur. Şekildeki ikinci ok fotonlar ve ısı olarak birinci titreşim seviyesine uyarılmış bir molekül arasındaki etkileşimi gösterir. $10^{-15} - 10^{-14}$ saniye kadar bir alıkonma süre-sinden sonra tanecikler kendi temel hallerine dönerler (3 ve 4), bu sırada her yönde kaynakla aynı enerjide ışın yayarlar. Bu ışının demetle açı yaparak geçirilen küçük bir bölümü Rayleigh saçılmasına uğrar.



Şekil 3.11. Rayleigh ve Raman spektrinin kökeni

Bazı koşullar altında molekül bozulmuş veya fiili halden, temel halin birinci uyarılmış titreşim seviyesine geçebilir (5). Bu geçişte titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkı (ΔE) kadar (kuvantize miktarda) daha düşük olur. Yani,

$$h\nu = h\nu_s - \Delta E \quad \text{veya,} \quad \Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (3.9)$$

yazılabilir. ν ve ν_s sırasıyla, Raman pikinin ve kaynak pikinin frekansları, h Planck sabitidir (Skoog, 1981).

Şekil 3.11' in sağında (6) görüldüğü gibi, ışının başlangıçta kendi birinci titreşim seviyesinde bulunan bir molekül ile etkileşimiyle anti-Stokes saçılma olur. Sonuçtaki emisyonun frekansı, eğer bozulmuş tanecikler temel titreşime geri dönerlerse, $\Delta E'$ nin miktarı kadar artar. Birinci uyarılmış haldeki moleküllerin miktarı, oda sıcaklığındaki temel halde bulunan miktardan daha az olduğundan anti-Stoke ışın Stoke'lerden daha zayıftır.

Raman etkisinden sorumlu olan geçişler infrared absorpsiyon için olanlarla aynı tiptedir; her iki teknikte de bir molekülün temel hali ve birinci titreşim hali arasındaki geçişler söz konusudur. Bu nedenle bir molekül için bir Raman çalışmasında gözlenen "enerji kaymaları", onun infrared absorpsiyon bandlarının "enerjilerine" eşitse bu titreşim şekli hem infrared absorpsiyon hem de Raman saçılmasına karşı aktiftir.

Bir Raman pikinin şiddeti veya gücü karmaşık bir yolla molekülün polarize olabilme özelliğine, kaynağın şiddetine, aktif grubun konsantrasyonuna bağlıdır. Absorpsiyon olmadığı durumda Raman emisyonunun gücü, kaynağın frekansının dördüncü kuvvetiyle artar; ancak ultraviyole ışınlandırmada parçalanma olasılığı nedeniyle, bu bağıntı nadiren bir avantajdır.

Raman şiddetleri, çoğunlukla, aktif taneciklerin konsantrasyonu ile orantılıdır. Bu bakımdan Raman spektroskopisi, konsantrasyon-şiddet bağıntısının logaritmik olduğu absorpsiyon spektroskopisinden çok, floresans spektroskopisine benzer (Skoog, 1981).

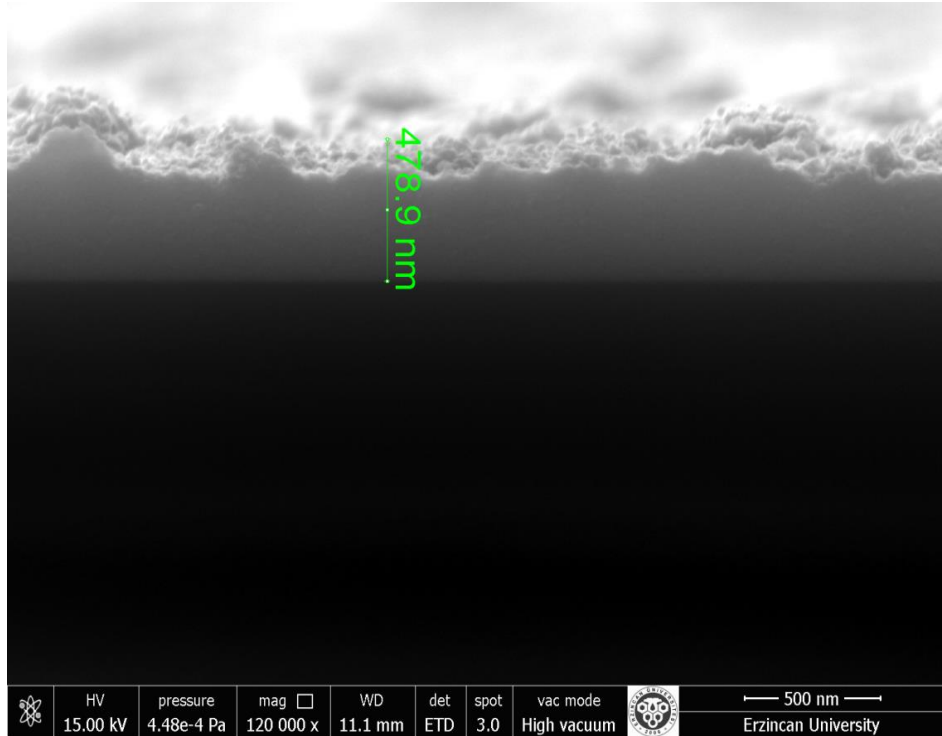
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Giriş

Bu bölümde cam altlıklar üzerine oda sıcaklığında SILAR yöntemi kullanılarak büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin yapısal, morfolojik, elementel ve optik özelliklerini incelemek için gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen grafik ve resimler ve ayrıca hesaplanan birtakım parametreler yer almaktadır.

4.2. Cu_3SnS_4 İnce Filmlerin Kalınlığının Belirlenmesi

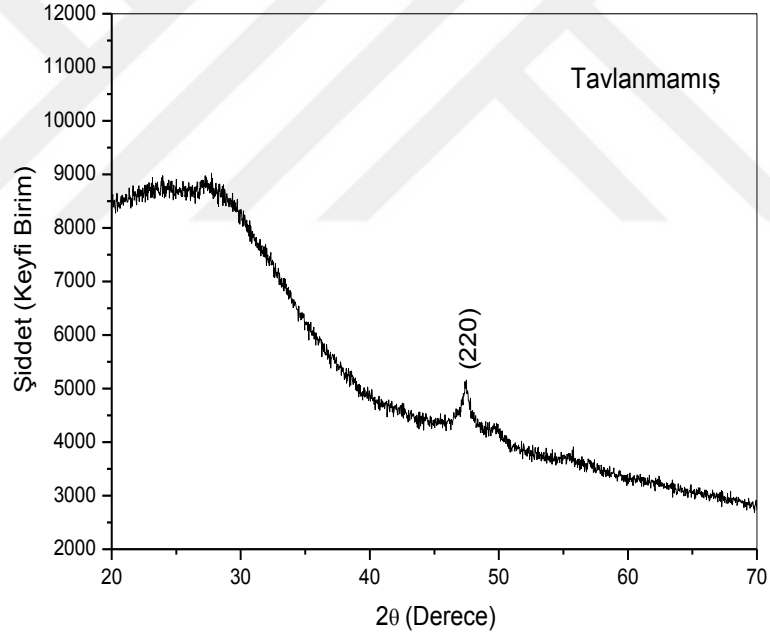
SILAR yöntemi kullanılarak büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin kalınlıklarını belirlemek için kesit SEM ölçümlerinden faydalanılmıştır. Ölçümleri için FEI Quanta FEG 450 SEM cihazı kullanılmıştır. 60 SILAR turu neticesinde elde edilen Cu_3SnS_4 ince filminin kesit SEM görüntüsü Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



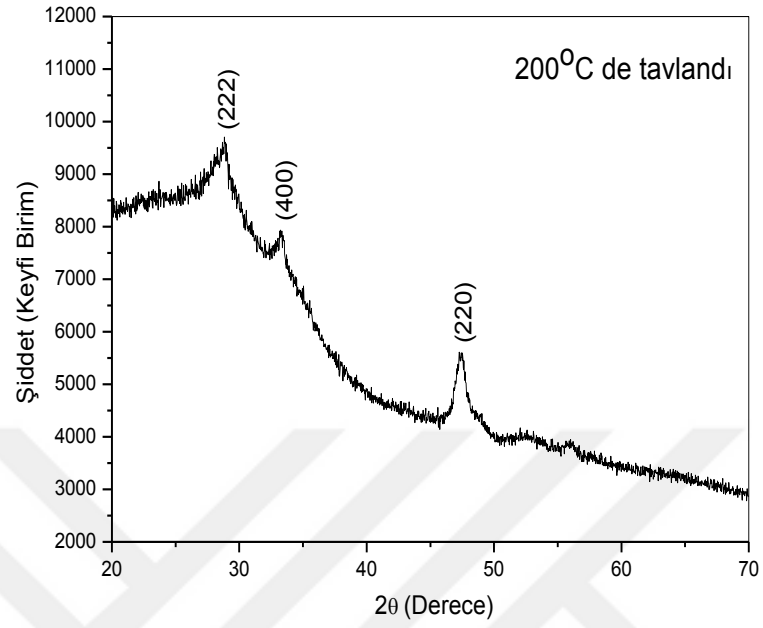
Şekil 4.1. Cu_3SnS_4 ince filmin kesit SEM görüntüsü

4.3. Cu_3SnS_4 İnce Filmlerin X-ışını Difraksiyon Desenleri

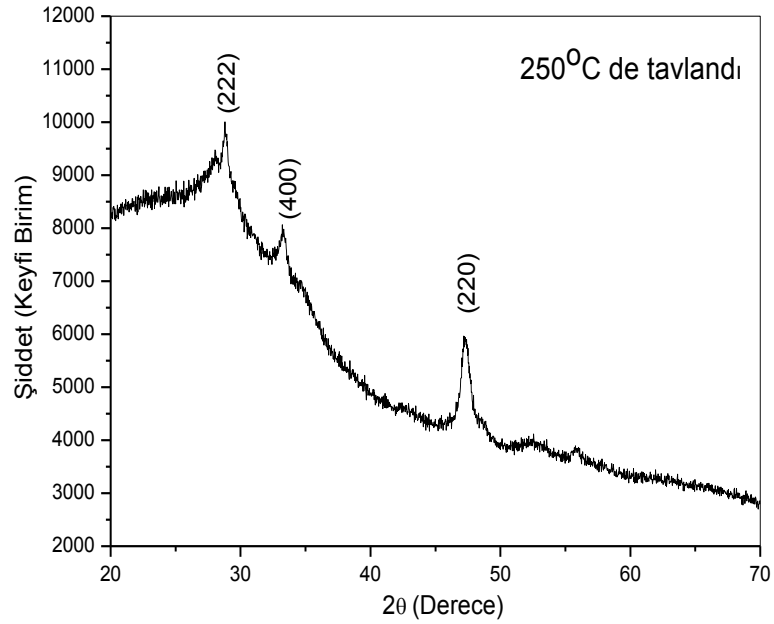
SILAR yöntemiyle büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin yapısal özellikleri ve azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlama işleminin Cu_3SnS_4 ince filmlerin kristal yapısı üzerine etkisi XRD ölçümleri kullanılarak incelendi. XRD desenleri PANalytical Empyrean X-ışını difraktometre cihazıyla, CuK_α radyasyonu (1,5405 Å) kullanılarak ve $2\theta=20-70^\circ$ aralığında elde edildi. Cu_3SnS_4 ince filmlerin tavalama işlemi öncesi XRD deseni Şekil 4.2’de; 200, 250, 300, 350 ve 400 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD desenleri ise sırasıyla Şekil 4.3–4.7’de gösterilmektedir.



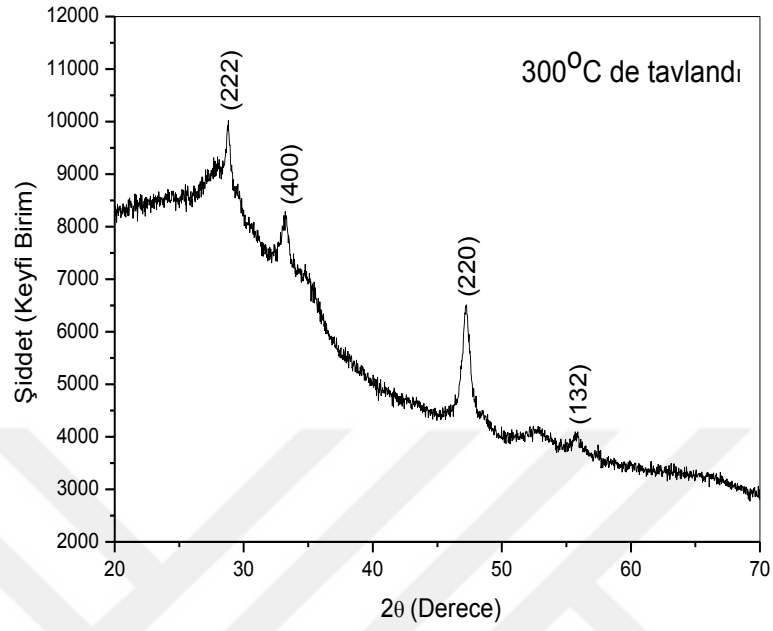
Şekil 4.2. Tavlannamış Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD deseni



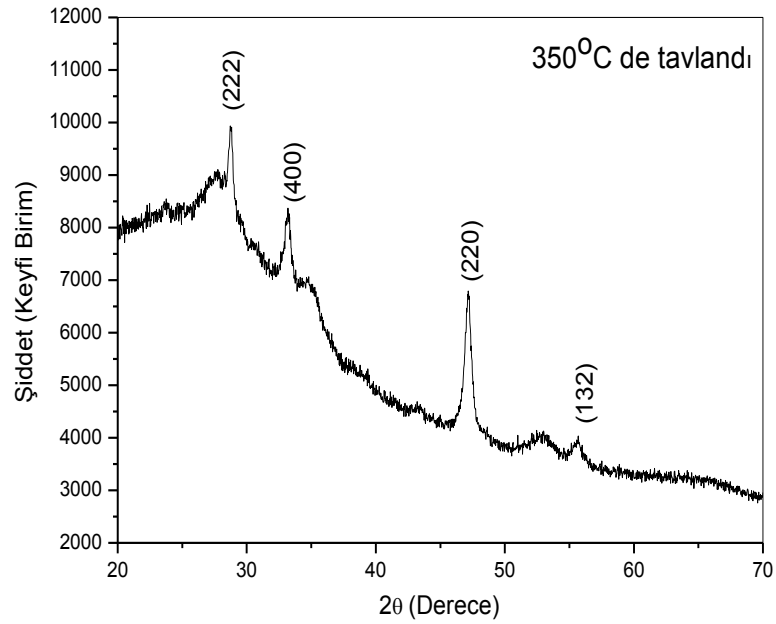
Şekil 4.3. 200 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD deseni



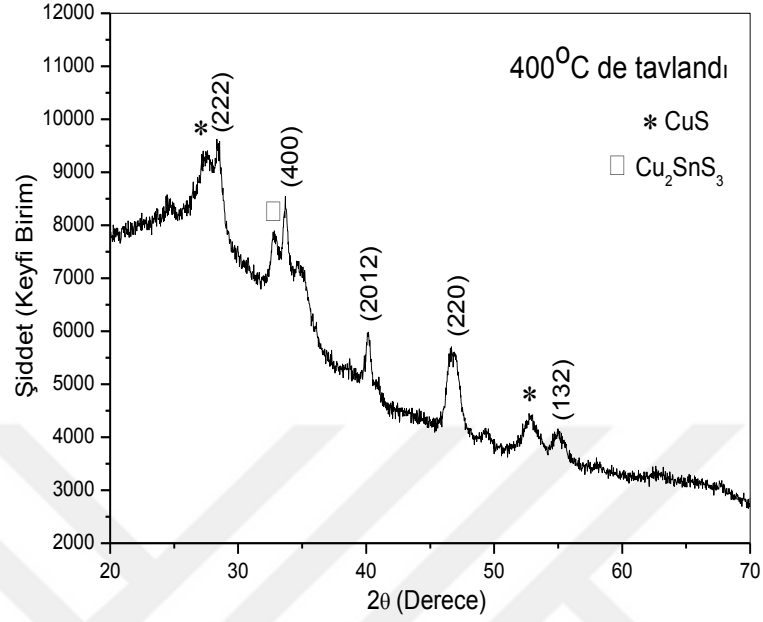
Şekil 4.4. 250 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD deseni



Şekil 4.5. 300 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD deseni



Şekil 4.6. 350 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin XRD deseni



Şekil 4.7. 400 C’de tavlanan Cu₃SnS₄ ince filmlerin XRD deseni

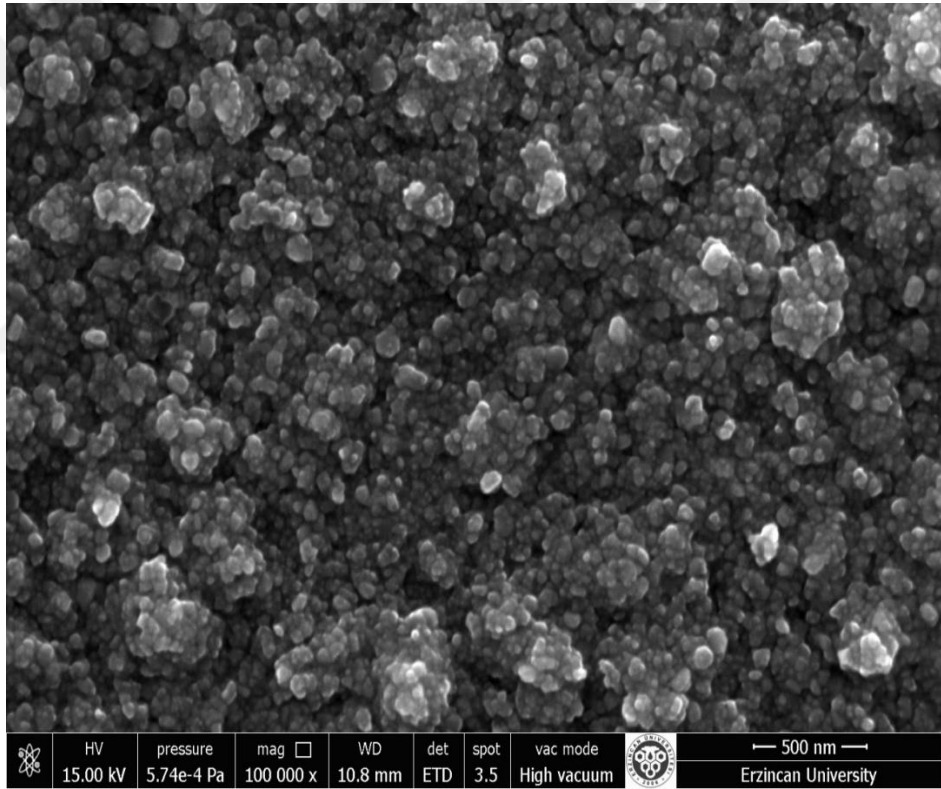
XRD ölçümleri yardımıyla Cu₃SnS₄ ince filmlerin Eş. 3.2’ yi (Bargg Yasası) kullanılarak hesaplanan düzlemeler arası mesafe değerleri Tablo 4.1’de standart değerleri ile birlikte verilmiştir. Ayrıca Cu₃SnS₄ ince filmlerin tanecik büyüklüğü değerleri kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar yine Tablo 4.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Cu₃SnS₄ ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve ortalama tanecik büyüklüğü değerleri

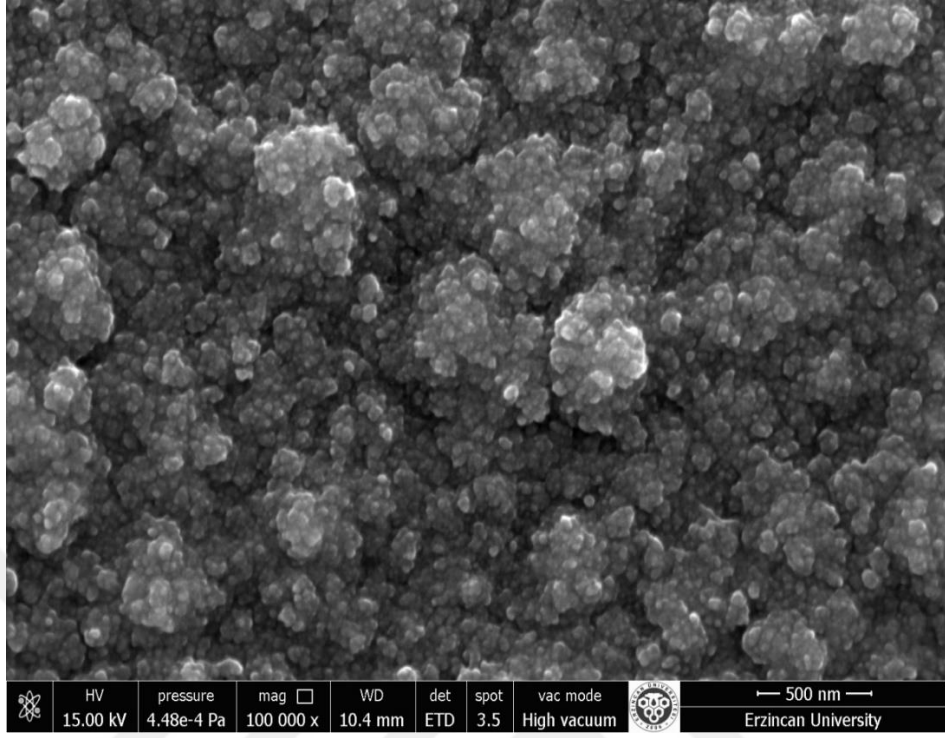
Numune	2θ (gözlenen)	d (Å) (standart)	d (Å) (gözlenen)	<i>hkl</i>	Ort. Tanecik Büyüklüğü (nm)
Tavlanmamış	47,44°	1,914	1,915	220	12,89
	28,80°	3,098	3,097	222	
200 C'de	33,30°	2,690	2,688	400	11,83
Tavlanmış	47,35°	1,914	1,918	220	
	28,72°	3,098	3,106	222	18,41
250 C'de	33,23°	2,690	2,692	400	
Tavlanmış	47,20°	1,914	1,924	220	
	28,80°	3,098	3,097	222	19,67
300 C'de	33,23°	2,690	2,693	400	
Tavlanmış	47,20°	1,914	1,924	220	
	55,80°	1,640	1,646	132	
	28,70°	3,098	3,108	222	21,21
350 C'de	33,17°	2,690	2,698	400	
Tavlanmış	47,15°	1,914	1,926	220	
	55,60°	1,640	1,651	132	
	28,42°	3,098	3,137	222	15,41
400 C'de	33,66°	2,690	2,660	400	
Tavlanmış	40,15°	2,262	2,244	2012	
	46,67°	1,914	1,944	220	
	55,80°	1,640	1,646	132	

4.4. Cu_3SnS_4 İnce Filmlerin SEM Görüntüleri

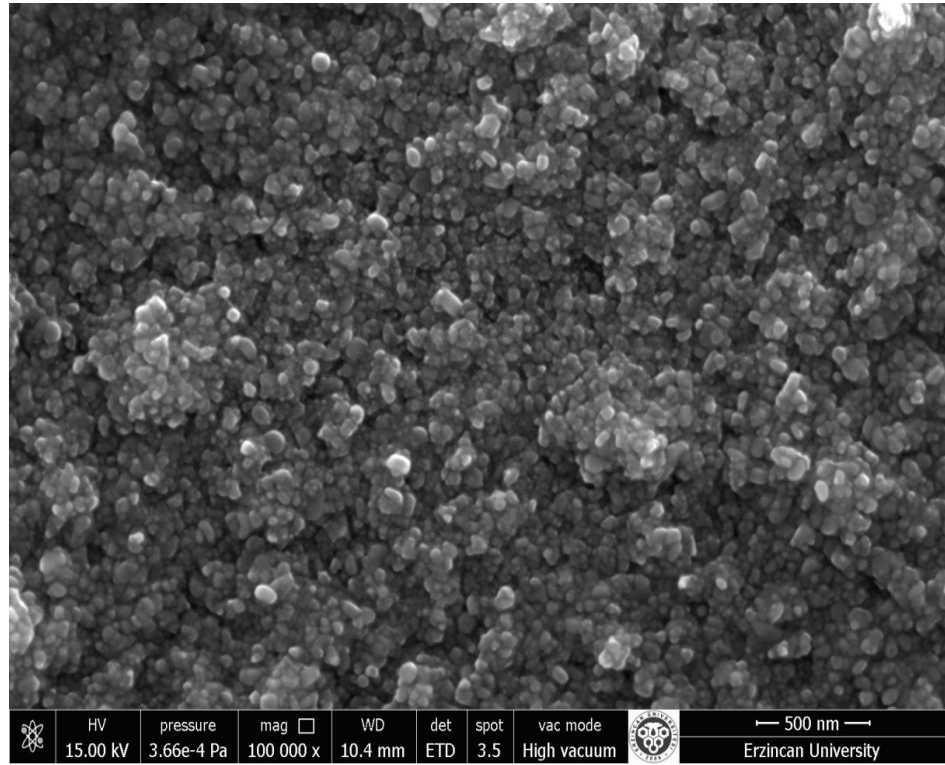
Cam altlık malzeme üzerine SILAR yöntemi kullanılarak büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin yüzey morfolojisi ve azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlama işleminin filmlerin yüzey morfolojisi üzerine etkisi SEM ölçümleri yardımıyla incelenmiştir. Cu_3SnS_4 ince filmlerin tavlama işlemi öncesi 100000 büyütme için alınan SEM görüntüsü Şekil 4.8'de; 200, 250, 300, 350 ve 400 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin SEM görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.9–4.13'de gösterilmektedir.



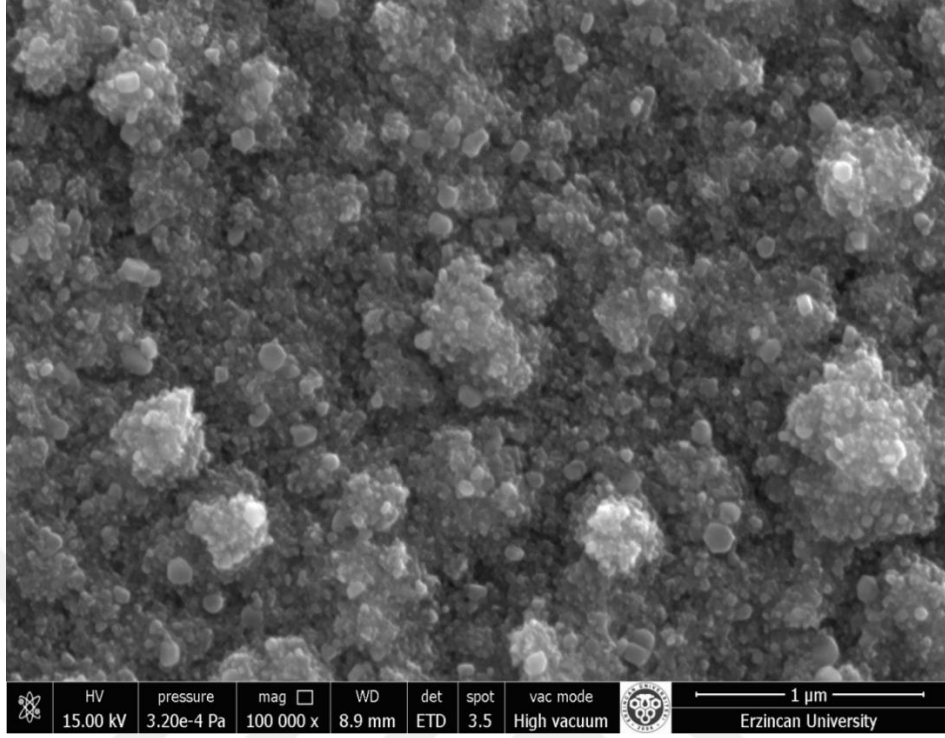
Şekil 4.8. Tavlama öncesi Cu_3SnS_4 ince filmlerin SEM görüntüsü



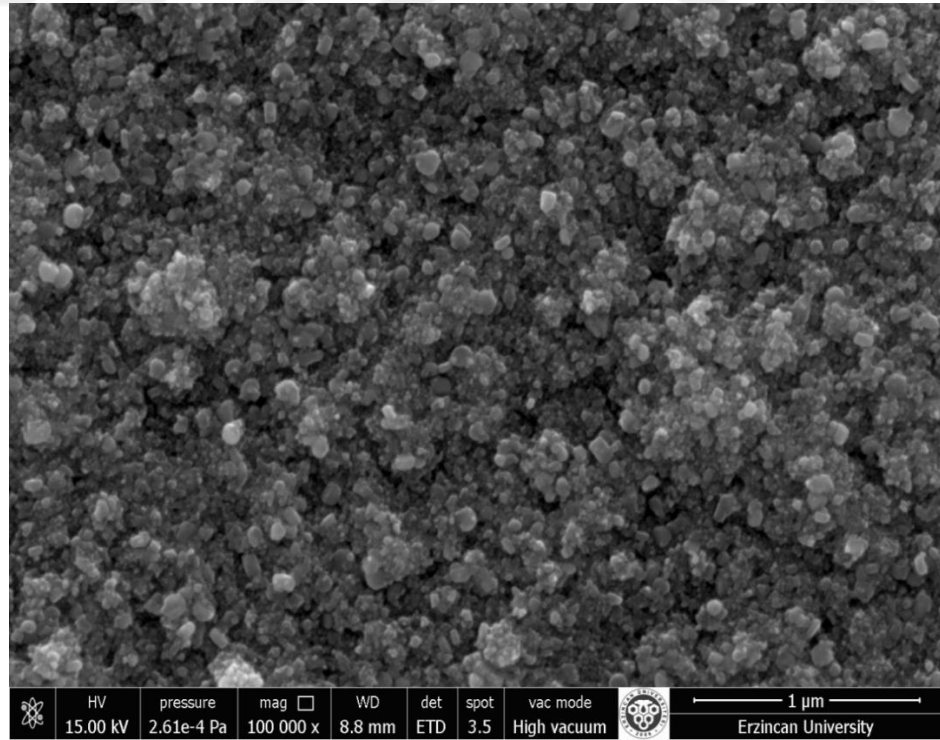
Şekil 4.9. 200 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin SEM görüntüsü



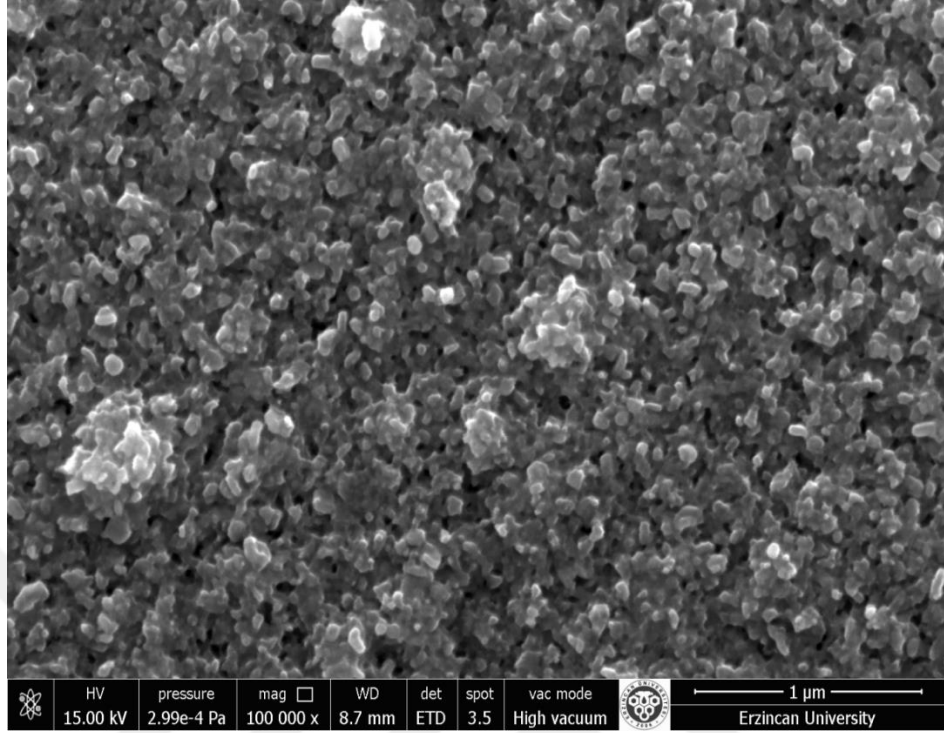
Şekil 4.10. 250 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin SEM görüntüsü



Şekil 4.11. 300 C'de tavlanan Cu₃SnS₄ ince filmlerin SEM görüntüsü



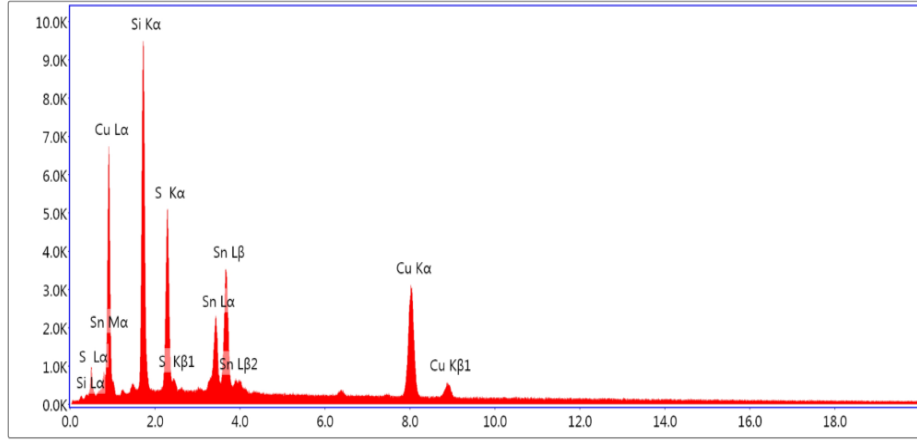
Şekil 4.12. 350 C'de tavlanan Cu₃SnS₄ ince filmlerin SEM görüntüsü



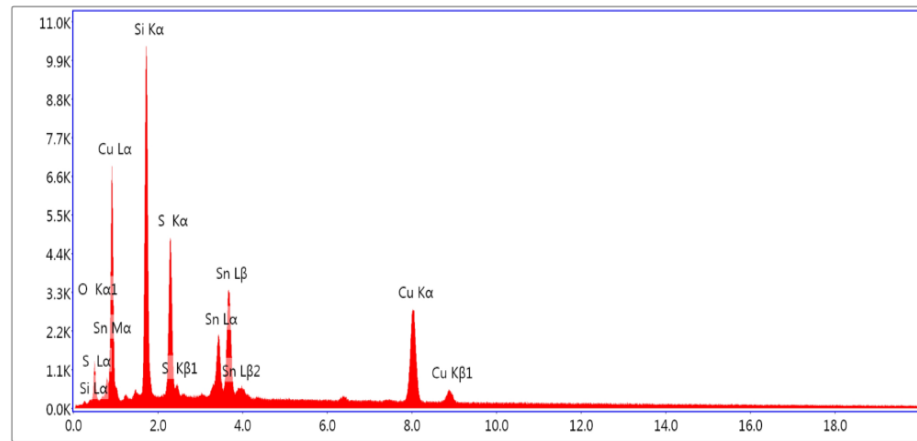
Şekil 4.13. 400 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin SEM görüntüsü

4.5. Cu_3SnS_4 İnce Filmlerin EDAX Ölçümleri

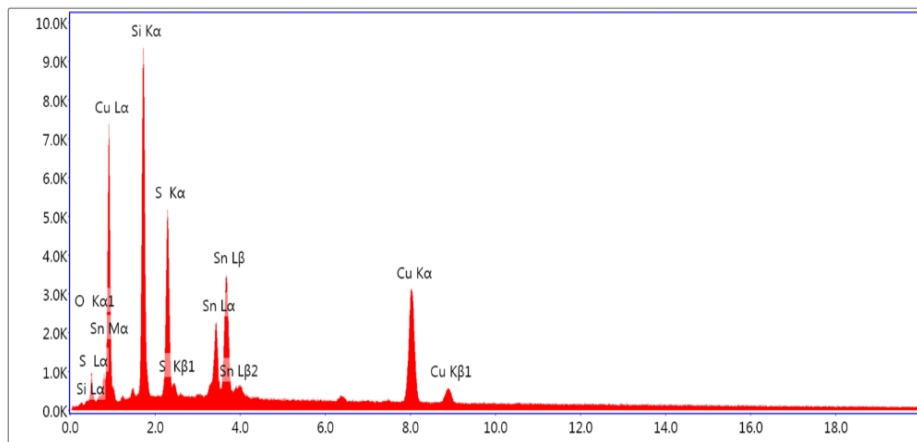
SILAR metodu kullanılarak büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin elementel analizi EDAX ölçümleri kullanılarak gerçekleştirildi. Cu_3SnS_4 ince filmlerin tavlama işlemi öncesi EDAX spektrumu Şekil 4.14’de; 200, 250, 300, 350 ve 400 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumları ise sırasıyla Şekil 4.15–4.19’da gösterilmektedir. Bunun yanı sıra elde edilen EDAX spektrumları kullanılarak Cu, Sn ve S elementlerinin atomik miktarları ve Cu/Sn ve S/(Cu+Sn) oranlar tavlamaya bağlı olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’ de gösterilmektedir.



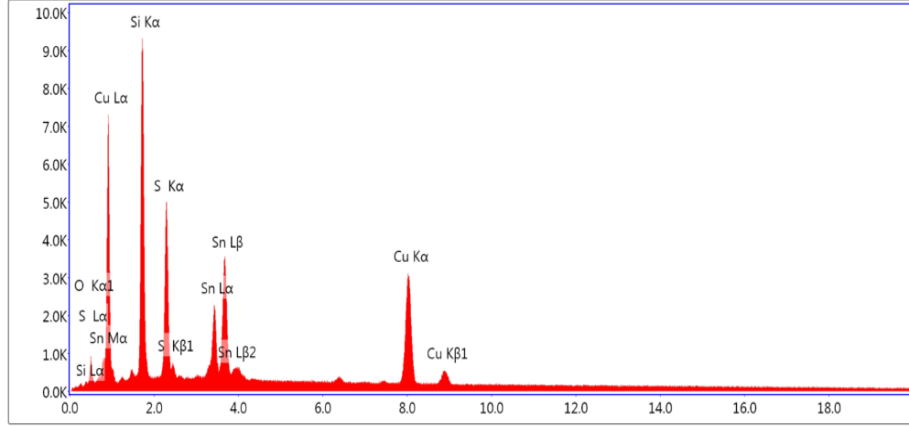
Şekil 4.14. Tavlama öncesi Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu



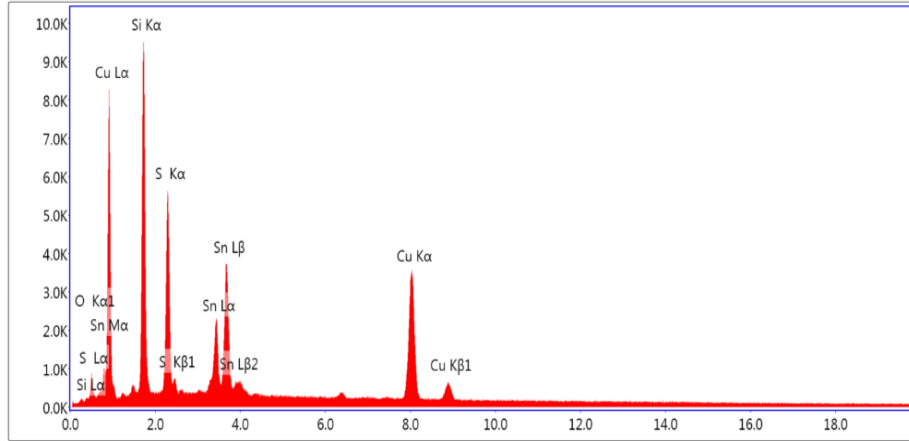
Şekil 4.15. 200 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu



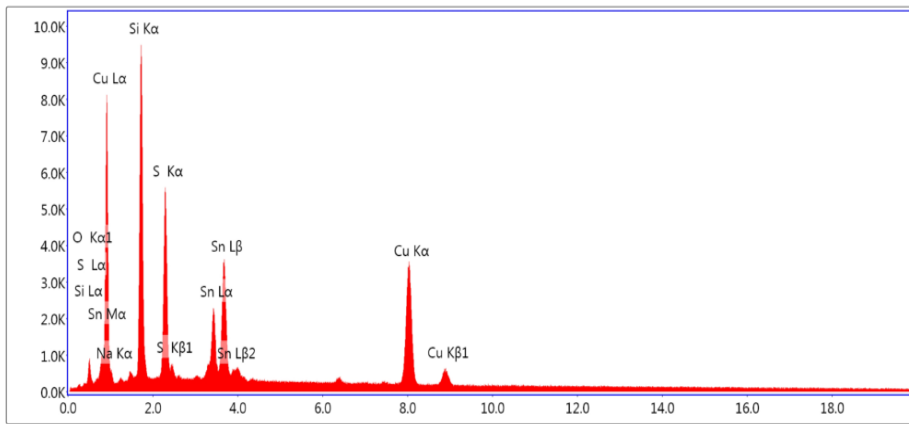
Şekil 4.16. 250 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu



Şekil 4.17. 300 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu



Şekil 4.18. 350 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu



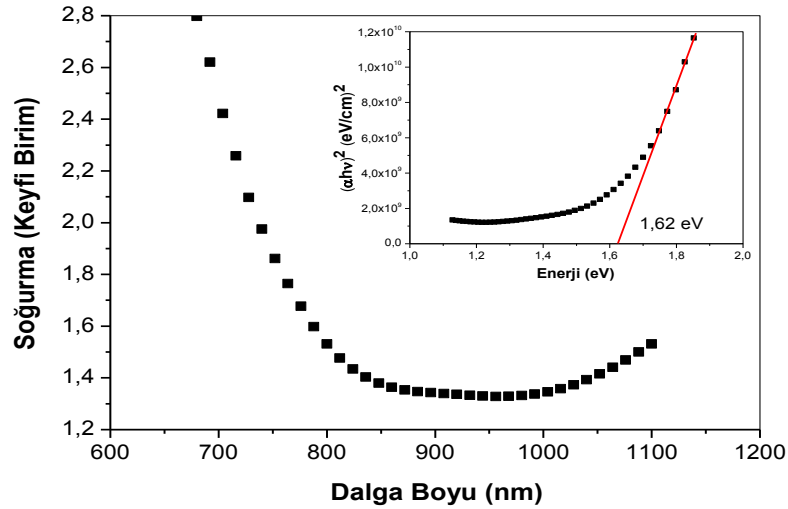
Şekil 4.19. 400 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin EDAX spektrumu

Tablo 4.2. Cu, Sn ve S elementlerinin atomik miktarları ve Cu/Sn ve S/(Cu+Sn) oranlarının tavlama ile değişimi

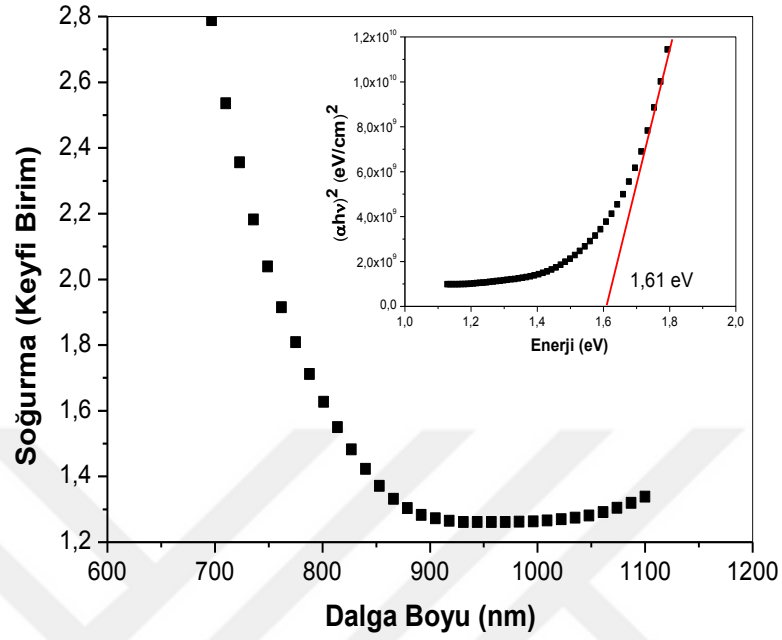
Tavlama Sıcaklığı (C)	Cu (at%)	Sn (at%)	S (at%)	Cu/Sn	S/(Cu+Sn)
Tavlınmamış	37,99	12,13	49,88	3,13	0,99
200	38,68	11,61	49,71	3,33	0,99
250	39,92	11,42	48,66	3,50	0,95
300	39,68	11,70	48,62	3,39	0,95
350	40,36	10,78	48,86	3,74	0,96
400	40,43	10,84	48,73	3,73	0,95

4.6. Cu₃SnS₄ İnce Filmlerin Soğurma Grafikleri

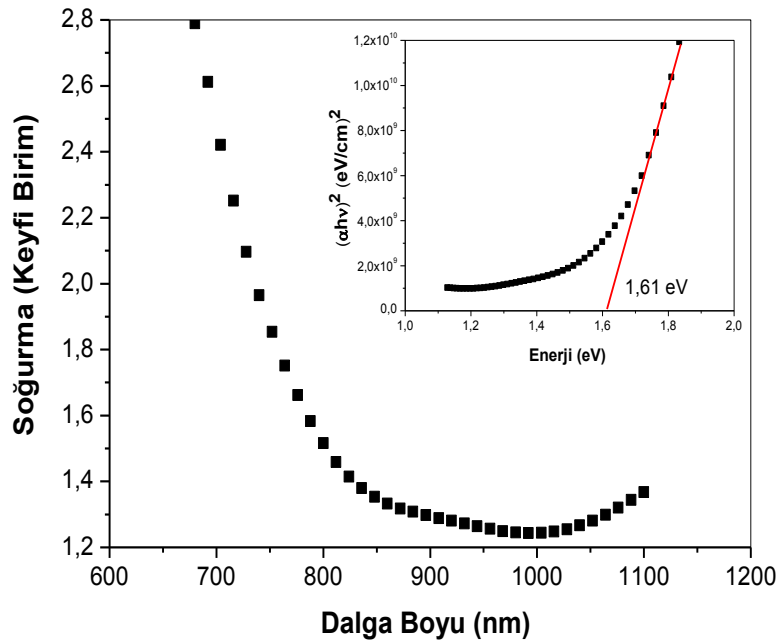
Cu₃SnS₄ ince filmlerin soğurma ölçümleri oda sıcaklığında, TU-1810 DASPC UV-VIZ spektrofotometre kullanılarak 650-1100 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Filmlerin tavlama öncesi soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği Şekil 4.20’de; 200, 250, 300, 350 ve 400 C’de tavlanan Cu₃SnS₄ ince filmlerin soğurma spektrumları ve $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.21–4.25’de gösterilmektedir.



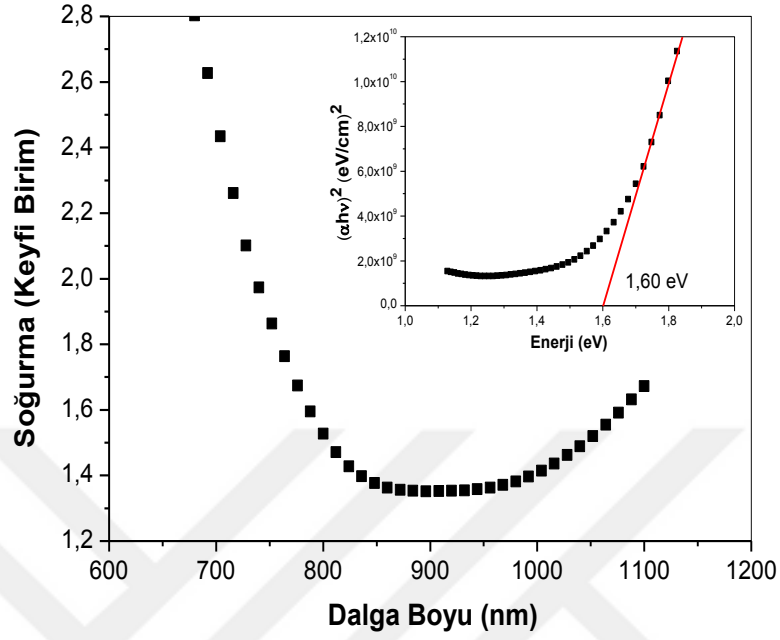
Şekil 4.20. Tavlama öncesi Cu₃SnS₄ ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği



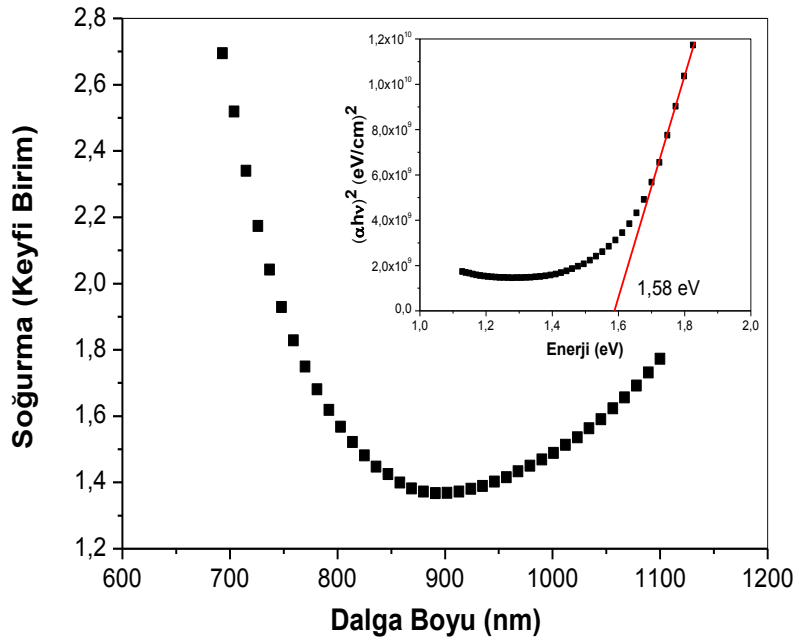
Şekil 4.21. 200 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği



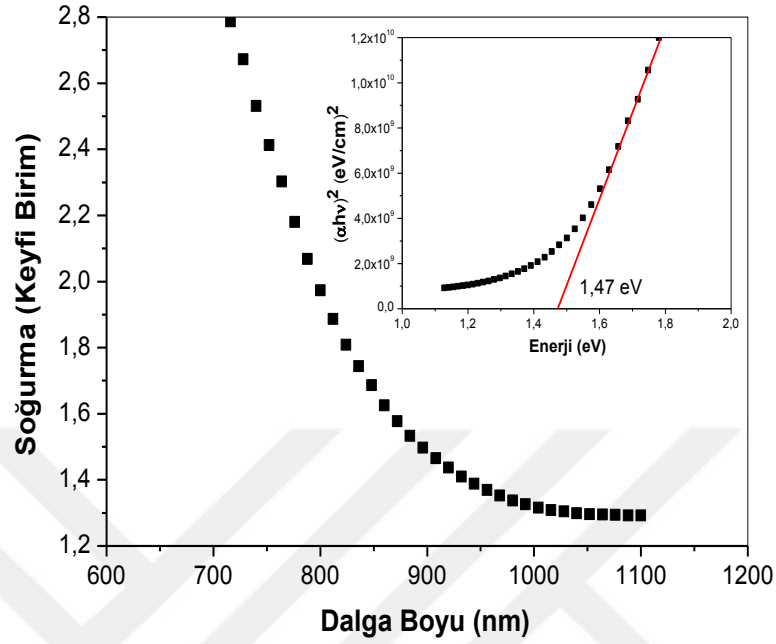
Şekil 4.22. 250 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği



Şekil 4.23. 300 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ - hv grafiği



Şekil 4.24. 350 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ - hv grafiği



Şekil 4.25. 400 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği

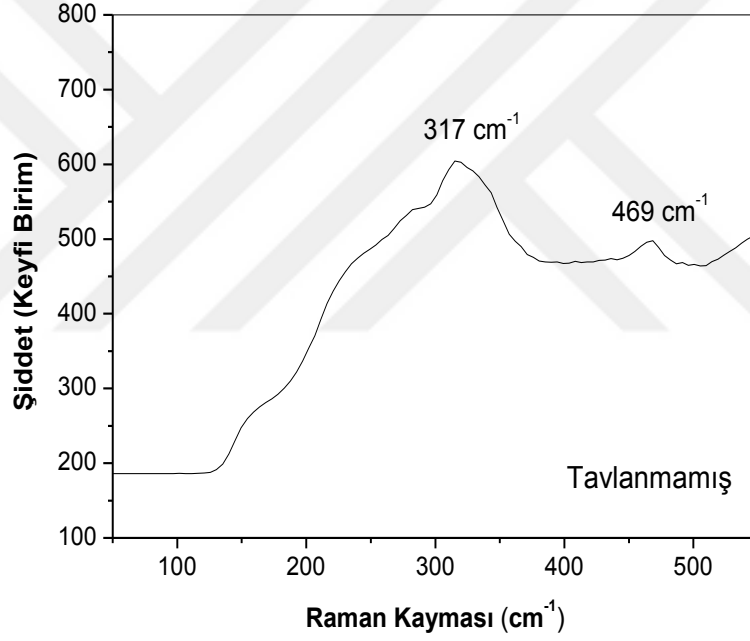
Cu_3SnS_4 ince filmlerin αhv^2-hv grafikleri kullanılarak elde edilen yasak enerji aralığı değerlerinin artan tavlama sıcaklığıyla değişimi Tablo 4.3’ de verilmiştir. Buna göre artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin yasak enerji aralığı 1,62 eV değerinden 1,47 eV değerine azalmaktadır.

Tablo 2.3. Cu_3SnS_4 ince filmlerin yasak enerji aralığının tavlamaıyla değişimi

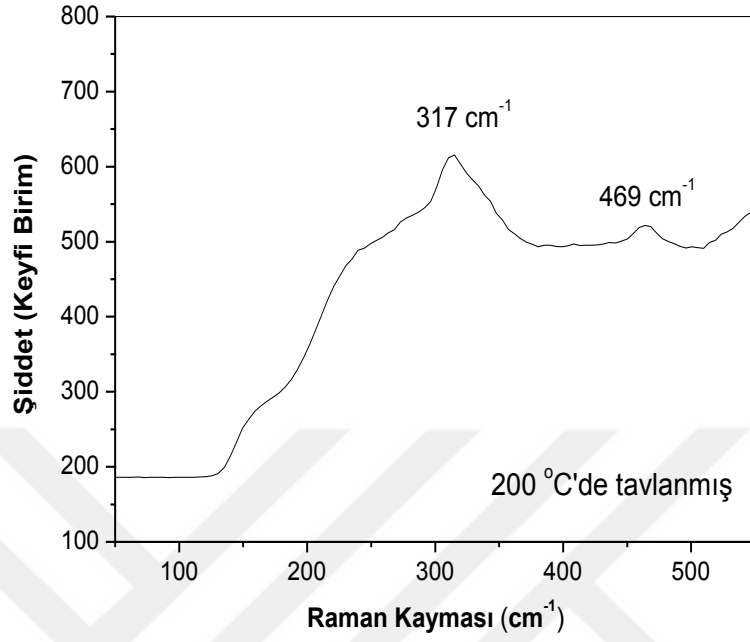
Tavlama Sıcaklığı (C)	Yasak Enerji Aralığı (eV)
Tavlanamamış	1,62 eV
200	1,61 eV
250	1,61 eV
300	1,60 eV
350	1,58 eV
400	1,47 eV

4.7. Cu_3SnS_4 İnce Filmlerin Raman Analizleri

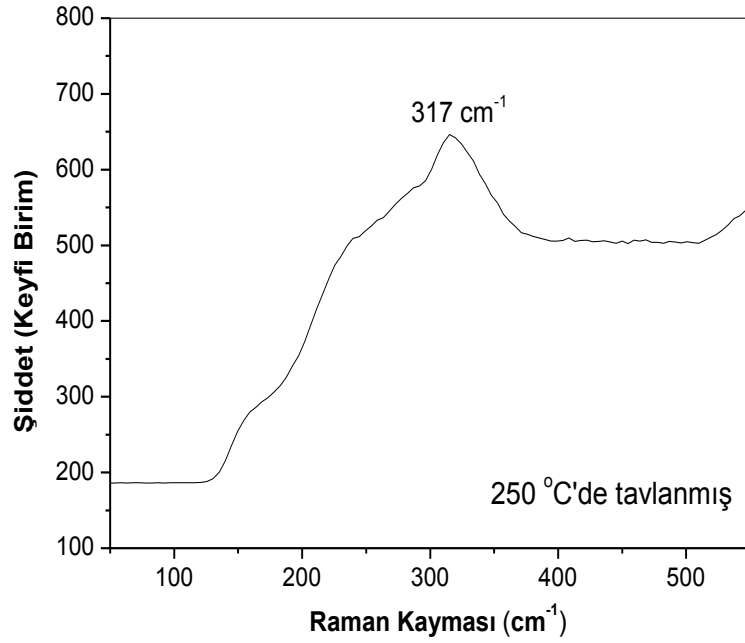
SILAR yöntemi kullanılarak büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin Raman analizleri Witec Alpha 300S Raman cihazı kullanılarak $500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ aralığında gerçekleştirildi. Cu_3SnS_4 ince filmlerin tavlama işlemi öncesi Raman spektrumu Şekil 4.26'da; 200, 250, 300, 350 ve 400 C'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin Raman spektrumları ise sırasıyla sırasıyla Şekil 4.27–4.31'de gösterildi.



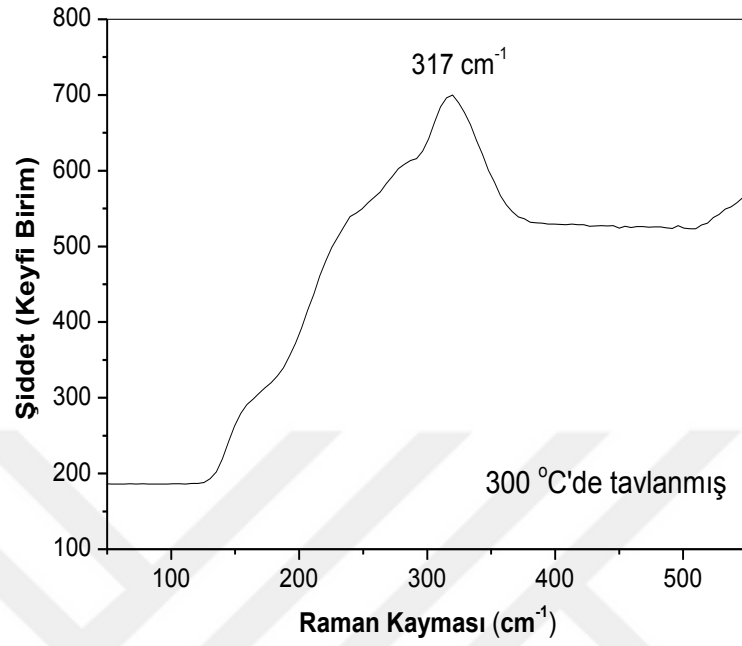
Şekil 4.26. Tavlama öncesi Cu_3SnS_4 ince filmlerin Raman spektrumu



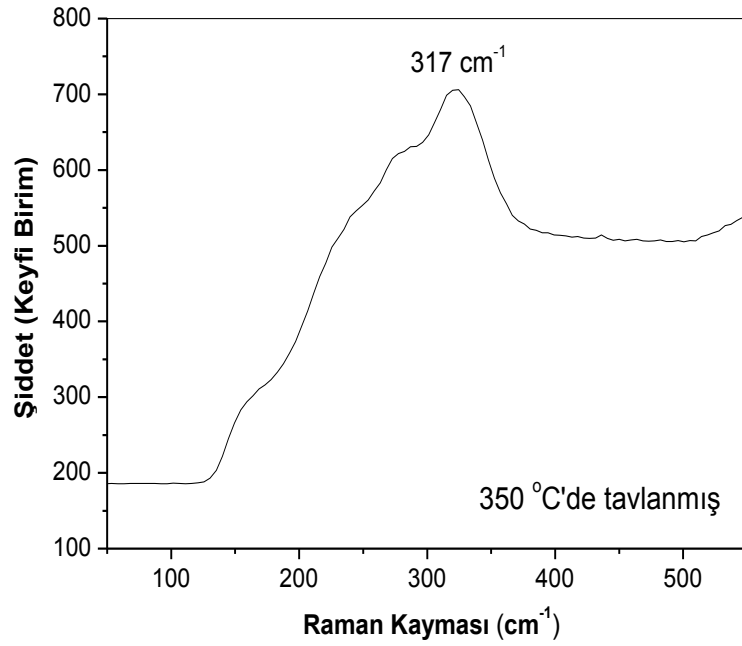
Şekil 4.27. $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin Raman spektrumu



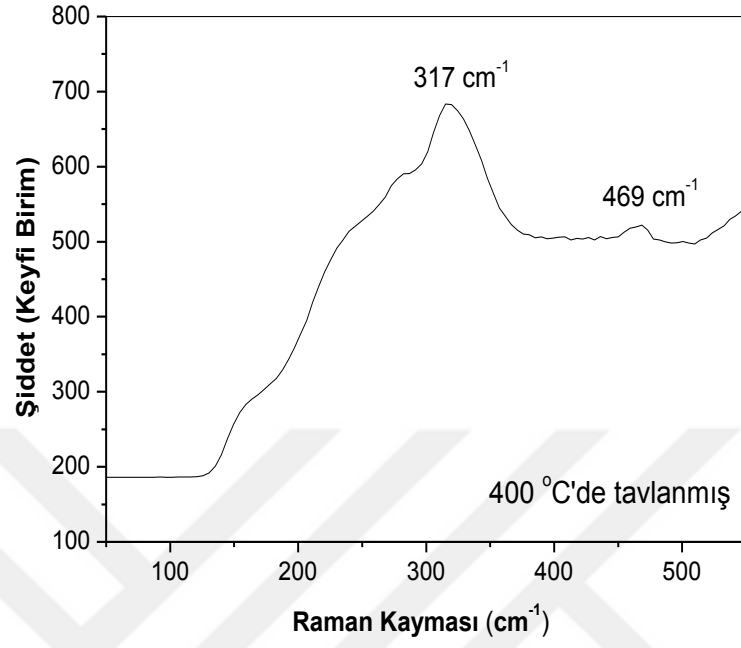
Şekil 4.28. $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmlerin Raman spektrumu



Şekil 4.29. 300 C’de tavlanan Cu₃SnS₄ ince filmlerin Raman spektrumu



Şekil 4.30. 350 C’de tavlanan Cu₃SnS₄ ince filmlerin Raman spektrumu



Şekil 4.31. 400 C'de tavlanan Cu₃SnS₄ ince filmlerin Raman spektrumu

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada; Cu_3SnS_4 ince filmler cam altlıklar üzerine SILAR yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında büyütülmüş ve elde edilen filmler 200, 250, 300, 350 ve 400 C’de azot atmosferinde 1 saat süreyle tavlanaarak, tavlama işleminin Cu_3SnS_4 ince filmlerin birtakım yapısal, morfolojik, elementel ve optik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Günümüzde ince film büyütme için birçok fiziksel ve kimyasal yöntem bulunmasına rağmen, çözelti fazı kimyasal ince film büyütme yöntemleri düşük maliyetli ve kolay uygulanabilen pratik yöntemler olmaları nedeniyle daha fazla dikkat çekmektedirler. Bu çalışmada hem konsantrasyon, pH, sıcaklık ve zaman gibi büyütme parametrelerinin kolay kontrol edilebilmesi hem de düşük maliyetlerle film büyütme imkanı vermesi nedeniyle kimyasal bir tabaka tabaka ince film büyütme yöntemi olan SILAR yöntemi kullanılmıştır.

Cu_3SnS_4 ince filmlerin SILAR yöntemi kullanılarak elde edilmesi ile alakalı olarak başlangıçta birkaç deneme çalışması yapılmış ve farklı kaynak çözeltileri, farklı konsantrasyon, sıcaklık ve pH değerlerinde filmler elde edilmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak cam altlıklar üzerine yaklaşık olarak homojen Cu_3SnS_4 ince filmler, Tablo 3.1’de özetlenen büyütme parametreleri kullanılarak oda sıcaklığında elde edilmiştir.

Cam altlıklar üzerine büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin kalınlıklarını belirlemek için kesit SEM ölçümleri gerçekleştirilmiş ve 60 SILAR turu neticesinde büyütülen filmde elde edilen kesit SEM görüntüsü Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekle göre 60 SILAR turu neticesinde büyütülen filmin kalınlığının yaklaşık 480 nm olduğu görülmüş, tur başına büyüme oranı ise yaklaşık 8 nm olarak hesaplanmıştır.

Cu_3SnS_4 ince filmlerin birtakım yapısal, morfolojik, elementel ve optik özellikleri üzerine tavlama işleminin etkisinin araştırılması için, büyütülen filmler 200, 250, 300, 350 ve 400 C’de 1 saat süreyle tavlanamıştır. Tavlama işlemi tüp fırın kullanılarak ve

oluşabilecek muhtemel oksit fazların önüne geçmek için azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

SILAR yöntemi kullanılarak elde edilen Cu_3SnS_4 ince filmlerin yapısal özellikleri ve azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlama işleminin filmlerin yapısal özellikleri üzerine etkisi XRD ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Cu_3SnS_4 ince filmlerin tavlama işlemi öncesi XRD deseni Şekil 4.2’de; 200, 250, 300, 350 ve 400 C’de tavlanan filmlerin XRD desenleri ise sırasıyla Şekil 4.3–4.7’de gösterilmiştir. Şekil 4.2’de tavlama öncesi filmde kristalleşmenin düşük olduğu görülebilir. Ayrıca $47,44^\circ$ ’de gözlenen pik tetragonal Cu_3SnS_4 ’ün standart deseni ile uyumludur (JCPDS 33–0501). Şekil 4.3’den, 200 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmde $28,80^\circ$ ve $33,30^\circ$ ’de ilave iki pikin oluştuğu ayrıca $47,44^\circ$ ’de gözlenen pikin şiddetinin de arttığı görülebilir. $28,80^\circ$ ve $33,30^\circ$ ’de gözlenen pikler ortorombik Cu_3SnS_4 ’ün standart deseni ile uyumludur (JCPDS 36–0128). Tavlama sıcaklığının 250 C’ye çıkarılması, pik şiddetlerinin artmasına neden olmuştur ve bu durum Şekil 4.4’den görülebilir. Şekil 4.5’den 300 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmde pik şiddetlerinin yine bir miktar arttığı ayrıca $55,80^\circ$ ’de küçük bir pikin meydana geldiği görülebilir. $55,80^\circ$ ’de gözlenen pik tetragonal Cu_3SnS_4 ’ün standart deseni ile uyumludur (JCPDS 33–0501). Şekil 4.6’dan görüleceği üzere, Cu_3SnS_4 ince filmlerin 350 C’de tavllanması mevcut piklerinin daralması ve pik şiddetlerinin artmasına neden olmuştur. Şekil 4.7’den, 400 C’de tavlanan Cu_3SnS_4 ince filmde genel olarak pik şiddetlerinin azaldığı, ayrıca daha önceki desenlerde bulunmayan bazı piklerin ortaya çıktığı açıkça görülebilir. Burada $40,15^\circ$ ’de gözlenen pik ortorombik Cu_3SnS_4 ’ün standart deseni ile uyumluyken (JCPDS 36–0217); $32,85^\circ$ ’de gözlenen ve grafikte \square sembolü ile işaretlenen pik, kübik Cu_2SnS_3 ’ün standart deseni ile uyumludur (JCPDS 89–0877). Ayrıca $27,56^\circ$ ve $52,82^\circ$ ’de gözlenen ve grafikte * sembolü ile işaretlenen ilave pikler bu tavlama sıcaklığında numunede CuS ikincil fazının oluştuğunu göstermektedir (JCPDS 78–0877). XRD ölçümleri kullanılarak Cu_3SnS_4 ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve tanecik büyüklüğü değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Tablo 4.1’den açıkça görüleceği üzere hesaplanan düzlemler arası mesafe değerleri standart değerlerle genel olarak

uyumludur. Ortaya çıkan küçük farklılıkların ise kristal kusurlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra artan tavlama sıcaklığı ile birlikte, hesaplanan düzlemler arası mesafe değerleri ile standart değerler arasındaki farkın biraz daha fazla olması, film ile altlık olarak kullanılan cam malzemenin termal genleşme katsayılarının aynı olmamasından kaynaklandığı düşünülebilir (Kundakçı, 2007; Yıldırım, 2010). Ayrıca Tablo 4.1'den, 350 C tavlama sıcaklığına kadar, sıcaklığın artması ile tanecik büyüklüğünün 12,89 nm'den 21,21 nm'ye arttığı, 400 C'de tavlanan filmde ise tanecik büyüklüğünün 15,41 nm'ye azaldığı görülebilir. 350 C tavlama sıcaklığına kadar, tanecik büyüklüğünün artan tavlama sıcaklığı ile birlikte artması, kristal yapıdaki iyileşmeden kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlar Vanalakar *et al.*, (2015), tarafından da elde edilmiştir. Bu durum difraksiyon piklerinin daralması ve nispeten pik şiddetlerinin artması şeklinde ortaya çıkmaktadır. 400°C'de tavlanan filmde ise yapıda Cu_2SnS_3 ve CuS ikincil fazlarının oluşması kristal yapı üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmuştur. Ayrıca 400 C'de tavlanan filmde elde edilen XRD deseninde, bazı piklerin asimetrik şekilde ortaya çıkması tavlama ile birlikte ortaya çıkan bu ikincil fazlardan kaynaklanmaktadır (Babu *et al.*, 2006). Hem tavlama işlemi öncesi hem de tavlama sonrası elde edilen XRD desenlerinde $2\theta=20-35^\circ$ aralığında gözlenen tepe altlık olarak kullanılan cam malzemenin kaynaklanmaktadır.

Cu_3SnS_4 ince filmlerin yüzey morfoloji ve yapılan tavlama işleminin yüzey morfolojisi üzerine etkisi SEM ölçümleri yardımıyla incelenmiş ve tavlama işlemi öncesi 100000 büyütme için alınan SEM görüntüsü Şekil 4.8'de; 200, 250, 300, 350 ve 400 C'de tavlanan filmlerin SEM görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.9–4.13'de gösterilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinden, hem tavlama işlemi öncesi hem de tavlama işlemi sonrası altlık yüzeyinin hemen hemen homojen bir şekilde ve yoğun olarak kaplandığı ve film yüzeylerinin pürüzlü olduğu söylenebilir. Ayrıca film yüzeylerinde yer yer, oldukça küçük parçacıkların bir araya gelmesi ile oluşmuş birtakım kümeleşmelerin bulunduğu görülebilir. Bu durum taneciklerin oldukça küçük boyutlara ve yüksek yüzey enerjisine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır (Li *et al.*, 1999). Bunun yanı sıra, tavlama ile birlikte taneciklerin yapısında da bir

miktar değişim meydana gelmektedir. 350 C tavlama sıcaklığına kadar, taneciklerin şekli artan tavlama sıcaklığıyla birlikte küreselden köşeli bir yapıya dönüşmektedir. 400 C’de tavlanan filmde ise, taneciklerin birleştiği ve film yüzeyinin gözenekli bir yapıya dönüştüğü açıkça görülebilir.

SILAR yöntemi kullanılarak elde edilen Cu_3SnS_4 ince filmlerin elementel analizi EDAX ölçümleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve tavlama işlemi öncesi elde edilen EDAX spektrumu Şekil 4.14’de; 200, 250, 300, 350 ve 400 C’de tavlanan filmlerin spektrumları ise sırasıyla Şekil 4.15–4.19’da gösterilmiştir. Hem tavlama öncesi, hem de farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama işlemi sonrası elde edilen EDAX spektrumlarında Cu, Sn ve S elementlerine ait piklerin bulunması numunelerin bu elementleri içerdiğini açıkça göstermektedir. Bunu dışında spektrumlarda Si ve O elementlerine ait pikler de gözlenmektedir. Bu pikler cam altlık malzemedan kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, genel olarak kimyasal yöntemler kullanılarak elde edilen ince filmler oksijen kirliliği içerebileceğinden ve büyütme işleminin hava ortamında gerçekleştirilmesi nedeniyle EDAX spektrumlarında gözlenen oksijen pikinin bir kısmının da filmde kaynaklanabileceği düşünülebilir (Astam, 2016). Ayrıca elde edilen EDAX spektrumları kullanılarak Cu, Sn ve S elementlerinin atomik miktarları ve bunlar arasındaki atomik oranlar hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablo 4.2’den hem tavlama işlemi öncesi hem de tavlama sonrası yapıda bakır fazlalığının bulunduğu ve artan tavlama sıcaklığıyla birlikte yapıdaki sülfür ve kalay miktarlarında da bir miktar azalma meydana geldiği görülebilir. Tavlama ile birlikte sülfür ve kalay miktarlarında gözlenen bu azalma Kahraman *et al.*, (2013), Guan *et al.*, (2012), Fernandes *et al.*, (2010), tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlarla uyumludur. Bununla birlikte 400 C’de tavlanan filmlerden elde edilen XRD deseninde CuS ikincil fazına ait piklerin görülmesi de yapıda bulunan bu bakır fazlalığına bağlanabilir (Fernandes *et al.*, 2010).

Cam altlıklar üzerine SILAR yöntemi kullanılarak büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin optik özelliklerin incelemek için oda sıcaklığında optik soğurma ölçümleri

gerçekleştirilmiş. Filmlerin tavlama öncesi soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği Şekil 4.20’de; 200, 250, 300, 350 ve 400 C’de tavlanan filmlerin soğurma spektrumları ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.21–4.25’de gösterilmiştir. Bunun yanı sıra, $(\alpha hv)^2-hv$ grafiklerine uygun fitler yapılarak elde edilen yasak enerji aralığı değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir. Tablo 4.3’e göre Cu_3SnS_4 ince filmlerin tavlama öncesi yasak enerji aralığı 1,62 eV iken 350 C’de tavlanan filmlerin yasak enerji aralığı 1,58 eV’dur. Elde edilen bu değerler, Fernandes *et al.*, (2010), tarafından elde edilen sonuçlarla uyumludur. Ayrıca bu aralıkta yasak enerji aralığında gözlenen bu azalma, XRD desenlerinden de açıkça görülebilen, kristal yapıdaki iyileşmeden ve tanecik büyüklüğündeki artıştan kaynaklanmaktadır. Bu durum literatürle uyumludur (Ateş *et al.*, 2007). Bununla birlikte azot atmosferinde tavlama işlemi filmlerdeki oksijen ve sülfür miktarında bir azalmaya neden olur. Dolayısıyla ortaya çıkan bu durum da yasak enerji aralığında bir daralmaya neden olabilir. (Kundakçı, 2007; Barreau *et al.*, 2000). 400 C’de tavlanan filmin yasak enerji aralığı ise 1,47 eV olarak bulunmuştur. 400 C’de tavlama sıcaklığında gözlenen bu durumun ise, yapıda meydana gelen değişiklikten ve bu tavlama sıcaklığında ortaya çıkan Cu_2SnS_3 ikincil fazından kaynaklandığı düşünülebilir.

Her ne kadar XRD ölçümleri yarıiletken ince filmlerde kristal yapı ve mevcut fazların belirlenmesinde oldukça etkili bir yöntem olsa da, bazı yarıiletken bileşiklerin birden fazla faz ve kristal yapıya sahip olması ve bu yapıların XRD desenlerinin birbirine oldukça benzemesi nedeniyle ilave bazı ölçümler ihtiyaç duyulur. Bakır kalay sülfür sistemleri de bu özellikleri gösterdiğinden, bu çalışmada elde edilen filmlerin yapısal analizi için XRD ölçümlerinin yanı sıra Raman analizleri de gerçekleştirilmiştir. SILAR yöntemi kullanılarak büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin tavlama işlemi öncesi Raman spektrumu Şekil 4.26’da; 200, 250, 300, 350 ve 400 C’de tavlanan filmlerin Raman spektrumları ise sırasıyla Şekil 4.27–4.31’de gösterilmektedir. Raman spektrumlarından da açıkça görüleceği üzere, hem tavlama işlemi öncesi, hem de farklı tavlama sıcaklıkları sonrası elde edilen spektrumlarda $\sim 317cm^{-1}$ ’de gözlenen baskın pik filmlerin Cu_3SnS_4 fazından oluştuğunu açık bir şekilde göstermektedir (Tipcompor *et al.*, 2015). Bununla birlikte

tavlanmamış, 200 C ve 400 C’de tavlanan filmlerin Raman spektrumlarında $\sim 469\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen zayıf pik yapıda bir miktar CuS ikincil fazının da bulunduğunu göstermektedir (Chalapathi *et al.*, 2000). 400 C’de tavlanan filmlerin XRD deseninde CuS ikincil fazına ait piklerin gözlenmesi bu durumu desteklemektedir. Bununla birlikte tavlalanmamış ve 200 C’de tavlanan filmlerin XRD desenlerinde CuS ikincil fazına ait piklerin gözlenmemesi yapıda bulunan CuS miktarının azlığı veya CuS’ün kristal yapıda olmamasına atfedilebilir.

Özetle, gerçekleştirilen bu çalışmada; kimyasal bir film büyütme yöntemi olan SILAR yöntemi kullanılarak Cu_3SnS_4 ince filmlerin oda sıcaklığında cam altlıklar üzerine oldukça düşük maliyetlerle büyütülebileceği ve ayrıca çeşitli sıcaklıklarda azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlama işlemiyle filmlerin birtakım yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin değiştirilebileceği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların, güneş pillerinden mikrobataryalara ve birtakım termoelektrik uygulamalara kadar geniş bir kullanım alanına sahip olan Cu_3SnS_4 ince filmlerin özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde belirlenmesine katkıda bulunacağı ve ayrıca Cu_3SnS_4 ile alakalı olarak gelecekte yapılacak çalışmalara faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Astam, A., “Structural and optical characterization of Cu_2SnSe_3 thin films prepared by SILAR method” *Thin Solid Films*, (2016).

Babu, G.S., Kumar, Y.B.K., Reddy, Y.B.K., Raja, V.S., “Growth and characterization of Cu_2SnSe_3 thin films” *Materials Chemistry and Physics*, 96 :442–446 (2006).

Callister, W. D., *Materials science and engineering-an introduction*, New York: John Wiley and Sons. (1997).

Cavanmirza, İ. (2013). *Silar Tekniği İle Büyütülen Mns İnce Filmlerin Özelliklerinin Film Kalınlığına Bağlı İncelenmesi*. Yüksek lisans tezi, Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Chalapathi, U., Poornaprakash, B., Park, S.H., “Growth and properties of co-evaporated Cu_2SnS_3 thin films for solar cell applications” *Vacuum*, (2016).

Chopra, K., Kaur, I., “Thin Film Device Applications”, *Plenum Pres*, New York, 244. (1983).

Fernandes, P.A., Salom, P.M.P., Cunha, A.F., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43: 1–11 (2010).

Guo, Y.X., Cheng, W.J., Jiang, J.C., Chu, J.H., “The effect of substrate temperature, Cu/Sn ratio and post-annealing on the phase-change and properties of Cu_2SnS_3 film deposited by ultrasonic spray pyrolysis”, (2015).

Guan, H., Shen, H., Gao, C., He, X., “Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films by successive ionic layer adsorption and reaction”(2012).

Hannachi, A., Unkel, S., Trendafilov, N.T., Jolliffe I.T., “Independent component analysis of climate data” (2009).

Kahraman, S., Çetinkaya, S., Çakmak, H.M., Çetinkara, H.A., Güder, H.S., “ Cu_2SnS_3 absorber thin films prepared via successive ionic layer adsorption and reaction method”, (2014).

Kittel, C. (2014). *Katıl Fiziğine Giriş*. (G. Önengüt, D. Önengüt Çev.), Ankara: Palme Yayınevi.

Kundakçı, M., 2007. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinin SILAR metodu ile büyütülmesi ve karakterizasyonu. Doktora tezi, *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.

Li, B., Xie, Y., Huang, J., Qian, Y., “Solvothermal synthesis to Cu_2SnSe_4 nanocrystals at low temperature” *Solid State Ionics* 126: 359–362 (1999).

Li, Y., Ling, W., Han, Q., Kim, T.W., Shi, W., “Localized surface plasmon resonances and its related defects in orthorhombic Cu_3SnS_4 nanocrystals” *Journal of Alloys and Compounds*, (2015).

Leng, Y., “Materials Characterization Introduction To Microscopic And Spectroscopic Methods” *Library of Congress Cataloging-in-Publication Data* 978-0-470-82298-2 (2008).

Lokhande, A.C., Gurav, K.V., Eunjin Jo, Lokhande, C.D., Jin Hyeok Kim, “Chemical synthesis of Cu_2SnS_3 (CTS) nanoparticles: A status review”, *Journal of Alloys and Compounds*, (2015).

Mezrag, F., Bouarissa, N., Boucenna, M., Hannachi, L., “Refractive index and dielectric constants of lattice matched and mismatched $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ quaternary alloys”, *Physica Scripta*, (2010).

Neaman, D. A. (2007). *Yarıiletken Fiziğine Giriş*. (M. Sağlam, A. Ateş Çev.), Ankara: Aktif Yayınevi.

Nicolau, Y. F., and Menard J. C., “Solution growth of ZnS, CdS and $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism”. *Journal of Crystal Growth*. 92, 128-142 (1988).

Pathan, H. M., Lokhande, C. D., “Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method”. *Bull. Mater. Sci.*, 27(2), 85-111, (2004).

Robles, V., Trigo, J.F., Guillén, C., Herrero, J., “Copper tin sulfide ($\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}$) thin films evaporated with $x = 3,4$ atomic ratios: Influence of the substrate temperature and the subsequent annealing in sulfur”, *Materials Research Bulletin*, (2016).

Robles, V., Trigo, J.F., Guillén, C., Herrero, J., “Copper tin sulfide (CTS) absorber thin films obtained by co-evaporation: Influence of the ratio Cu/Sn” *Journal of Alloys and Compounds*, (2015).

Su, Z., Sun, K., Han, Z., Liu, F., Lai, Y., Li, J., Liu, Y., “Fabrication of ternary Cu–Sn–S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method”, (2012).

Smith, W. F., “Principles of Materials Science and Engineering”, *McGraw-Hill, Inc*, USA, (1990).

Skoog, D.A., West, D.M., (1981). Principles of Instrumental Analysis. from <http://faculty.atu.edu/abhuiyan/Course/Chem>

Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., “İnce film üretim teknikleri” , *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, C.28, S.5, Eylül 2012, s.389-390.

Tipcompor, N., Thongtem, S., Thongtem, T., “Characterization of Cu_3SnS_4 Nanoparticles and Nanostructured Flowers Synthesized by a Microwave-Refluxing Method”, (2013).

Tipcompor, N., Thongtem, S., Thongtem, T., “Effect of microwave radiation on the morphology of tetragonal Cu_3SnS_4 synthesized by refluxing method”, (2013).

Vanalakar, S.A., Agawane, G.L., Kamble, A.S., Hong, C.W., Kim, J.H., “Fabrication of Cu_2SnS_3 thin film solar cells using pulsed laser deposition technique” (2015).

Yıldırım M.A., Ateş, A., “İnfluence of filmsthicness and structure on the photorespnce of ZnO films”. *Optics Communications*, 283,1370–1370, (2010).

Yıldırım, M. A., Akaltun, Y., Ateş, A., “Characteristics of SnO_2 thin films prepared by SILAR”, *Solid State Sciences*, (2012).

Wasa, K. and Hayakava, S., “Handbook of Sputtering Deposition Technology”, *Noyes Publication* (1992).

Wild, J., Member, IEEE, Kalesaki, E., Robert, E.V.C., Dale, P.J., “Quantum Efficiency Measurements and Modeling as Tools to Monitor Air Annealing of Cu_2SnS_3 Solar Cells” (2016).

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Sivas'ta doğan Cemal ÇETİN ilk, orta ve lise öğrenimini Sivas' ın Divriği ilçesinde tamamladı. 2001 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı ve 2005 yılında aynı bölümden mezun oldu. 2014 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı' n da yüksek lisansa başladı.

