

T.C.
ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SıS İNCE FİLMLEİN SİLAR YÖNTEMİYLE
BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Asena CERHAN

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZİNCAN

2015

Her Hakkı Saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Yunus AKALTUN danışmanlığında, Asena CERHAN tarafından hazırlanan bu çalışma 15/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza: 

Üye :Yrd. Doç. Dr. Yunus AKALTUN

İmza: 

Üye :Yrd. Doç. Dr. Fatma Nur TUZLUCA

İmza: 

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

.../.../2015


Doç. Dr. Ali SÜLÜN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SnS İNCE FİMLERİN SILAR YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Asena CERHAN

Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yunus AKALTUN

SnS ince filmler, yaklaşık boyutları 1cm x 1cm olan cam altlıklar üzerine, oda sıcaklığında SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) tekniği kullanılarak büyütüldü. Filmlerin kalınlığı, yüzey morfolojileri, elemental ve elektriksel özellikleri sırasıyla elipsometre, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), XRD (X-ışını Difraksiyonu), EDX (X-ışınları kullanılarak enerji ayrımlı analiz) ve iki nokta prob yöntemi kullanılarak incelendi. Film kalınlıkları elipsometre cihazında ölçülerek artan SILAR döngü sayısına bağlı olarak film kalınlığının arttığı görüldü. Tavlama işleminden sonra aynı SILAR döngü sayısına sahip filmlerin kalınlıklarında azalma tespit edildi. Elde edilen SEM görüntülerinden, filmlerin cam altlığı hemen hemen homojen şekilde kapladığı, bunun yanı sıra yer yer kümeleşmelerin olduğu belirlendi. XRD desenlerinden, filmlerin polikristal yapıda olduğu ve tavlama işlemiyle beraber oksijen bakımından zengin olan fazlara dönüştüğü tespit edildi. XRD ölçümlerinden, SnS ince filmlerin atmosferik ortamda tavlama sonucunda SnO fazıyla birlikte oluştuğu belirlendi. Büyütülen filmlerin öz direncinin ışıkla değişimi iki nokta prob yöntemi kullanılarak tayin edildi ve öz direncin ışıklı ortamda azaldığı ve tavlama işleminin öz direncin azalmasına katkı sağladığı belirlendi. EDX analizlerinde artan film kalınlığına bağlı olarak Kalay ve Sülfür miktarlarında artış olduğu belirlendi. Atmosferik ortamda tavlama nedeniyle EDX analizinde Oksijen miktarında artış olduğu tespit edildi. Optik soğurma ölçümleri yardımıyla yasak enerji aralığının tavlama işlemine ve kalınlığa bağlı olarak değişimi incelendi. Büyütülen filmlerin yasak enerji aralığının artan kalınlıkla birlikte 1,68 eV değerinden 1,58 eV değerine azaldığı görüldü. Tavlanan filmlerin ise yasak enerji aralığının artan kalınlıkla birlikte 1,71 eV değerinden 1,61 eV değerine azaldığı görüldü. Bu durum tanecik büyüklüğündeki değişim kristal yapıdaki değişim ve tavlama ile ortaya çıkan sülfür kaybına bağlandı.

2015, 95 sayfa

Anahtar Kelimeler: SnS ince film, Soğurma, XRD, SEM, EDX

ABSTRACT

Master Thesis

**GROWTH and CHARACTERIZATION OF SnS THIN FILMS FROM SILAR
TECHNIQUE**

Asena CERHAN

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Yunus AKALTUN

SnS thin films were grown on glass substrates of 1cm x 1 cm dimension by using the SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) technique at room temperature. Thickness, surface morphological, compositional and electrical properties of the films were investigated by SEM (scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffraction), EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) and two point probe method respectively. Film thickness, measured in the ellipsometry device for increasing depending on the number of cycles SILAR was increased. After annealing, the thickness of the films with the same in the number of cycles SILAR was determined decrease. The SEM images showed that the films almost covered homogenous on glass substrate, in addition it was found to be partly agglomerations. we determined from XRD patterns that films are polycrystalline and have been found to transformed rich oxygen phases because to annealing. XRD measurements show that as a result of annealing at atmospheric environments SnS thin films were found to be with SnO phase. The resistivity of the films deposited with the light change was determined using two-point probe method and resistivity decreases in light conditions and annealing process was determined to contribute to decreased resistivity. Depending on the increasing film thickness was determined to be an increase in the amount of tin and sulfur at EDX analysis. Annealing at atmospheric environment, amount of oxygen was detected to increase in the EDX analysis. Energy band gaps were investigated annealing and dependence of thickness with the optical absorption measurements. Increasing thickness of films deposited with the forbidden energy gap of 1.68 eV value has decreased to 1.58 eV value. The energy band gap of the films annealed with increasing thickness was decreased to 1.71 eV than the 1.61 eV value. This situation was attributed changes in particle size and crystal structure and sulfur loss that occurs with annealing.

2015, 95 pages**Keywords:** SnS thin film, Absorption, XRD, SEM, EDX

TEŐEKKÖRLER

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu alıőma Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalıőmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yunus AKALTUN' a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım süresince yardımlarını benden esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Yusuf ŐAHİN, Yrd. Doç. Dr. Aykut ASTAM, Yrd. Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM, Yrd. Doç. Dr. Sümeyra TUNA YILDIRIM ve Yrd. Doç. Dr. Fatma Nur TUZLUCA' ya teőekkür ederim.

Elektriksel ölçümleri, soğurma ölçümleri, tavlama işlemleri için Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümünden Sayın Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI' ya teőekkür ederim.

Çalıőmalarım boyunca bana göstermiő oldukları destek ve sonsuz teőviklerinden dolayı çok değerli aileme teőekkür ederim.

Asena CERHAN

HAZİRAN, 2015

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜRLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Yarı İletkenler Hakkında Genel Bilgi	5
2.1.1. Katkılı Yarıiletkenler	11
2.2. Katılarda Bant Oluşumu.....	16
2.3. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler	19
2.3.1. Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi	19
2.3.2. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Basıncın Etkisi	20
2.3.3. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Manyetik Alanın Etkisi	21
2.3.4. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Elektrik Alanın Etkisi	22
2.3.5. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Kusur Konsantrasyonunun Etkisi	23
2.4. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri.....	23
2.4.1. Doğrudan Bant Geçişleri.....	24
2.4.2. Dolaylı bant geçişleri	25
2.5. Yarıiletkenlerde Soğurma (Absorpsiyon) Olayları	26
2.5.1. Temel soğurma olayı.....	26
2.5.2. Serbest yük taşıyıcılarının soğurulması	27
2.6. Elipsometri	28
2.7. X-ışınımı Difraksiyonu	30
2.7.1. X-ışınları kullanılarak enerji ayırmalı analiz (EDX)	37
2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	37
2.9. SnS Bileşiğinin Özellikleri.....	39
3. METARYAL ve YÖNTEM	41
3.1. SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği	41
3.1.1. SILAR tekniğinin oluşum temelleri	45

3.2.	Çözeltilerin Hazırlanması	48
3.2.1.	SnCl ₂ çözeltisinin hazırlanması.....	48
3.2.2.	Na ₂ S çözeltisinin hazırlanması.....	48
3.3.	Altlıkların Hazırlanması.....	49
3.4.	SnS İnce Filminin Üretimi	49
3.5.	Tavlama İşlemi.....	51
3.6.	Film Kalınlığının Ölçülmesi	51
3.7.	Soğurma Yöntemiyle Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi	52
3.8.	Yarıiletkenlerin Öz direncinin İki Prob Yöntemiyle Ölçülmesi	53
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	57
4.1.	SnS İnce Filmlerin Kalınlıkları	57
4.2.	SnS İnce Filmlerin Soğurma Grafikleri	58
4.3.	SnS İnce Filmlerin Yüzey Görüntüleri	61
4.4.	SnS İnce Filmlerin X-ışınları Kullanılarak Enerji Ayrımlı Analizi (EDX)	70
4.5.	SnS İnce Filmlerin Elektrik Ölçümleri	74
4.6.	SnS İnce Filmlerin X-ışını Kırınımı	79
5.	TARTIŞMA ve SONUÇ	84
	KAYNAKLAR	91
	ÖZGEÇMİŞ.....	96

SİMGELER VE KISALTMALAR**Simgeler**

Å	Angstrom
cm	Santimetre
e	Elektronun Yüğü
eV	Elektron Volt
g	Gram
h	Planck Sabiti
k	Boltzmann Sabiti
°K	Kelvin
M	Molarite
nm	Nanometre
R	Direnç
T	Sıcaklık
°C	Santigrat Derece
λ	Dalga Boyu
ρ	Özdirenç
Ω	Ohm
Ec	İletkenlik Bandının Enerjisi
Ev	Valans Bandının Enerjisi
Eg	Yasak Enerji Aralığı
I-V	Akım-Voltaj

Kısaltmalar

SEM	Taramalı Alan Mikroskobu
EDX	X-ışını Kullanılarak Enerji Ayrımlı Analiz
FWHM	Pikin Yarı Genişliğı
XRD	X-ışını Difraksiyonu

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Ge ve Si kristal yapısı	7
Şekil 2.2. (a) germanyum ve (b) silisyumun Bohr modelleri.....	7
Şekil 2.3. Saf silisyum kristalinin kovalent bağları.....	8
Şekil 2.4. Durgun silisyum kristalinin enerji bant diyagramı	9
Şekil 2.5. Üç farklı tip materyal için enerji diyagramları	10
Şekil 2.6. n-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması	12
Şekil 2.7. Enerji bandı yapısı üzerine verici katkının etkisi.....	13
Şekil 2.8. p-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması	14
Şekil 2.9. Enerji bandı yapısı üzerine alıcı katkının etkisi.....	15
Şekil 2.10. Elektron-hol akışı.....	16
Şekil 2.11. Sodyum kristalinde bant oluşumu.....	17
Şekil 2.12. Asal bir yarıiletkenin (a) mutlak sıfırda ($T=0^{\circ}\text{K}$) ve (b) oda sıcaklığında ($T=300^{\circ}\text{K}$) iletim ve valans bandı	18
Şekil 2.13. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı bant geçişleri.....	25
Şekil 2.14. Yarıiletkenlerde temel soğurma olayı.....	27
Şekil 2.15. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması	28
Şekil 2.16. Bir elipsometri ölçümünün şeması.....	29
Şekil 2.17. Bir X-ışını tüpünün şeması	31

Şekil 2.18 (a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi, (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi	34
Şekil 2.19. XRD cihazı.....	36
Şekil 2.20. Au tek kristalinin (111) üzerine çeşitli zamanlarda elektrodepozit yapılan ZnS numunesinin XRD spektrumları.....	36
Şekil 2.21. Bir SEM cihazının şematik gösterimi	38
Şekil 3.1. SILAR yönteminin sistematik diyagramı: (a) K^+X^- adsorpsiyonu ve elektriksel ikili katmanın oluşumu, (b) durulama (I) fazla ve yapışmayan K^+ ve X^- iyonlarının uzaklaştırılması, (c) daha önce yapışan K^+ iyonları ile A^- iyonlarının KA oluşturacak şekilde reaksiyona girmesi, (d) taban malzeme yüzeyinde oluşan KA bileşiğinden fazla ve reaksiyona girmeyen parçacıkların uzaklaştırılması	46
Şekil 3.2. SnS ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinin şematik gösterimi	50
Şekil 3.3. $(\alpha hv)^n$ 'nin hv 'ye göre değişimi	52
Şekil 3.4. İki problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.....	53
Şekil 3.5. Dört prob yöntemiyle öz direnç ölçme devresi (GK güç kaynağıdır)	54
Şekil 3.6. Wan der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi	55
Şekil 4.1. 20 turda SnS ince filmlerin tavlama göre oda sıcaklığındaki soğurma spektrumunu ve $(\alpha hv)^2$ nin enerjiye göre değişimi.....	58
Şekil 4.2. 25 turda SnS ince filmlerin tavlama göre oda sıcaklığındaki soğurma spektrumunu ve $(\alpha hv)^2$ nin enerjiye göre değişimi.....	59
Şekil 4.3. 30 turda SnS ince filmlerin tavlama göre oda sıcaklığındaki soğurma spektrumunu ve $(\alpha hv)^2$ nin enerjiye göre değişimi.....	59
Şekil 4.4. 35 turda SnS ince filmlerin tavlama göre oda sıcaklığındaki soğurma spektrumunu ve $(\alpha hv)^2$ nin enerjiye göre değişimi.....	60

Şekil 4.5. Tavlama işlemine tabi olmayan SnS ince filmlerin farklı tur değerlerine göre $(ahv)^2$ 'nin enerjiye göre değişimi	60
Şekil 4.6. Tavlanan SnS ince filmlerin farklı tur değerlerine göre $(ahv)^2$ 'nin enerjiye göre değişimi	61
Şekil 4.7. 20 turdaki tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.8. 25 turdaki tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.9. 30 turdaki tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.10. 35 turdaki tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri.....	65
Şekil 4.11. 20 turdaki tavllanmış SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.12. 25 turdaki tavllanmış SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri.....	67
Şekil 4.13. 30 turdaki tavllanmış SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri.....	68
Şekil 4.14. 35 turdaki tavllanmış SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.15. 20 turda tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmlerin EDX grafikleri.....	70
Şekil 4.16. 25 turdaki tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmlerin EDX grafikleri...	71
Şekil 4.17. 30 turda tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmlerin EDX grafikleri.....	71
Şekil 4.18. 35 turda tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmlerin EDX grafikleri.....	72
Şekil 4.19. 20 turda tavlanan SnS ince filmlerin EDX grafikleri.....	72
Şekil 4.20. 25 turda tavlanan SnS ince filmlerin EDX grafikleri.....	73

Şekil 4.21. 30 turda tavlanan SnS ince filmlerin EDX grafikleri.....	73
Şekil 4.22. 35 turda tavlanan SnS ince filmlerin EDX grafikleri.....	74
Şekil 4.23. Tavlama işlemine tabi olmayan SnS ince filmlerin oda ışığı altında I-V grafiği.....	75
Şekil 4.24. Tavlama işlemine tabi olmayan SnS ince filmlerin verilen ışık altında I-V grafiği.....	75
Şekil 4.25. Tavlanan SnS ince filmlerin oda ışığında I-V grafiği.....	76
Şekil 4.26. Tavlanan SnS ince filmlerin verilen ışıkta I-V grafiği.....	76
Şekil 4.27. 20 turdaki uygulanan değişkenlere göre SnS ince filmleri I-V grafiği....	77
Şekil 4.28. 25 turdaki uygulanan değişkenlere göre SnS ince filmleri I-V grafiği....	77
Şekil 4.29. 30 turdaki uygulanan değişkenlere göre SnS ince filmleri I-V grafiği....	78
Şekil 4.30. 35 turdaki uygulanan değişkenlere göre SnS ince filmleri I-V grafiği....	78
Şekil 4.31. 20 turdaki SnS ince filmin ısıtma işlem öncesi (a) ve tavlama sonrası (b) x-ışını kırınım deseni.....	80
Şekil 4.32. 25 turdaki SnS ince filmin ısıtma işlem öncesi (a) ve tavlama sonrası (b) x-ışını kırınım deseni.....	81
Şekil 4.33. 30 turdaki SnS ince filmin ısıtma işlem öncesi (a) ve tavlama sonrası (b) x-ışını kırınım deseni.....	82
Şekil 4.34. 35 turdaki SnS ince filmin ısıtma işlem öncesi (a) ve tavlama sonrası (b) x-ışını kırınım deseni.....	83

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Tipik özdirenç değerleri (300°K)	5
Tablo 2.2. XRD tekniği ile ölçülebilen parametreler ve malzemeler	30
Tablo 3.1. SnS ince filmlerinin büyümesi için kullanılan parametreler	49
Tablo 4.1. SnS ince filmlerin tur sayısı ve tavlama işlemine göre kalınlıkları	57
Tablo 4.2. 20 turdaki SnS ince filmlerin X-ışını kırınım verileri.....	80
Tablo 4.3. 25 turdaki SnS ince filmlerin X-ışını kırınım verileri.....	81
Tablo 4.4. 30 turdaki SnS ince filmlerin X-ışını kırınım verileri.....	82
Tablo 4.5. 35 turdaki SnS ince filmlerin X-ışını kırınım verileri.....	83
Tablo 5.1. SnS ince filmlerin tavlama öncesi ve sonrasına göre değişen yasak enerji aralığı değişimleri.....	85
Tablo 5.2. SnS ince filmlerin 15 V geriliminde değişkenlere göre özdirençleri.....	89

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin hızlı gelişmesi yarıiletkenlerin özelliklerinin anlaşılmasını ve yeni bileşik yarıiletkenlerin büyütülmesini ihtiyaç haline getirmiştir. İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onlara tek başına sağlayamadıkları birçok özellik kattıklarından dolayı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar.

Yarıiletken ince film büyütme metotları basitçe gaz fazında ve sıvı fazda büyütme metotları olarak gösterilebilir. Gaz fazındaki büyütme metotları Moleküler Beam Epitaksi (MBE), Metal Organik Kimyasal Buhar Depozisyonu (MOCVD), Reaktif Püskürtme (RF) gibi büyütme metotları belirtilebilir. Bunun yanında sıvı fazındaki büyütme metotları olarak Kimyasal Banyo Depozisyonu (CBD), Sıvı Faz Epitaksisi (LPE), Kimyasal Püskürtme (SP), SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) gibi büyütme teknikleri gösterilebilir. Gaz fazındaki büyütme tekniklerinin diğerlerine göre oldukça pahalı sistemler içermesi, daha ucuz ince film üretilmesi amacıyla uzak olması nedeniyle tercih edilmemektedir. Sıvı fazda büyütme teknikleri ise geniş alanlı ince film üretilmesi, üretilen ince filmlerin maliyetlerinin düşük olması gibi önemli avantajlarından dolayı tercih edilmektedir.

Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilebilirler. Elektriksel ve optik özellikleri sayesinde güneş pili, yarıiletken fotodetektörler, lazerler gibi birçok uygulama alanlarına sahiptirler. Bu nedenle polikristal filmler akademik araştırmalarda da yaygın olarak kullanılırlar.

Son zamanlarda hatırı sayılır bir ilgi katkılı veya katkısız kalkojenit ince filmler üzerindedir. Çok katmanlı ve tek katlı filmler, ilk Nicolau tarafından SILAR metoduyla bildirilmesinden bu yana geliştirilmiştir.

SnS ince filmler fotovoltaik filmler olarak kullanılması sebebi ile dikkati üzerine çekmektedir. Kalay (Sn) IV-A grubu elementi olup atom numarası 50, atom ağırlığı ise 118,710 g/mol'dür. Kükürt (S) VI-A gurubunu elementi olup atom numarası 16, atom ağırlığı ise 32,066 g/mol'dür. Kükürt doğası gereği gıda ürünleri oluşturmadan patlayıcı malzeme üretimi gibi çok geniş alanda kullanılmaktadır. Kalay ve Kükürtün doğal bağlanma yapısı sebebiyle güçlü düzlemsel kuvvetlerin ve bitişik düzlemlerde zayıf Van Der Walls kuvvetlerinin iki boyutlu bir yüzey oluşturduğu bilinmektedir.

Bölümümüzdeki imkânlar çerçevesinde büyüttüğümüz yarıiletken ince filmler için uygun büyütme tekniği SILAR metodu olarak belirlenmiştir. Bu seçim yapılırken büyütme yönteminin pratik olması, fazla zaman kaybına sebep olmaması ve ucuz olması gibi parametreler göz önünde bulundurulmuştur. Bu parametreler doğrultusunda uygun büyütme yöntemi belirlendikten sonra teknolojik açıdan önemli olan yarıiletken ince filmler büyütülmüş, daha sonra bu numunelerin teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için elektrik, optik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Çeşitli metotlarla büyütülen SnS ince filmler ile ilgili literatür taraması aşağıda yer almaktadır.

Gao *et al.*, 2010, SILAR yöntemini kullanarak SnS filmleri cam altlık üzerine üretmişlerdir. Cam altlıkları aseton ile temizledikten sonra ultrasonik olarak saf su ile temizleyerek kullanmışlardır. 0,01M $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,005M $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerini 100ml de iyonize suda hazırlamışlardır. Her iki çözeltiliye pH'ı düzenlemek ve deiyonize suda bileşiklerin çözünmesi için birkaç damla HCl asidi damlatmışlardır. PH değerlerini $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi için 1,8 ve $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi için 9,5 olarak ölçmüşlerdir. Bu parametreler doğrultusunda SILAR metoduyla SnS filmler oluşturulmuştur. PH değerlerine göre karşılaştırma yapmak amacıyla tüm parametreler aynı tutularak belirtilen çözeltilere 0,05 molaritede NH_4Cl ve NaCl çözeltileri eklenerek yine SILAR yöntemiyle film hazırlanmıştır. pH değerlerine göre ayrı oluşturulan bu filmler atmosferik ortamda 300°C 'de 1 saat kadar tavlansmıştır. Yapılan optik, XRD ölçümler sonucu SnS filmlerin tipik olarak ortorombik kristal yapıya sahip olduğu, optik bant aralığı değerinin 1,4 eV olduğu sonucuna

ulaşmışlardır. SnS ince filmler için uygun bant aralığının 1,0-1,6 eV olduğunu belirtmişlerdir.

Jain *et al.*, 2013 yapılan çalışmada termal buharlaştırma kaplama ünitesinde elde edilmiş numuneler 373°K ve 473°K sıcaklıkta 30 dk boyunca tavlama tabi tutulmuştur. 270 nm, 480 nm, 600 nm, 650nm, 900 nm, kalınlıklarındaki numunelerin optik, morfolojik ve bileşik özelliklerini karşılaştırmışlardır. SnS filmlerin bant aralığı (doğrudan veya indirekt), her zaman kuantum hapsi nedeniyle tane boyutuna bağlıdır kanısına varıldığını ve filmlerin kırılma indisi tane boyutu azaldıkça azaldığı kanısına vardıklarını belirtmişlerdir.

Devika *et al.*, 2011 tarafından yapılan bu çalışmada ultra ince SnS filmleri, ısı dirençli cam yüzeye termal buharlaştırma yöntemi ile hazırladılar. 150°C alt tabaka sıcaklığında büyütülen SnS, kristalite boyutu (35nm), elektriksel direnç ($2,2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$) ve doğrudan optik bant aralığı 2,0 eV, optik soğurma katsayısını yaklaşık 10^6 cm^{-1} gibi bazı ilginç fiziksel özelliklerini fark ettiler. Bu fiziksel özellikleri nedeniyle güneş pilleri teknolojisi alanında alternatif emici bir malzeme olarak düşünmüşlerdir. Tavlamanın kristal yapısını düzgünleştireceğini ve fiziksel özellikleri değiştireceğini belirttiler. Fakat 500°C üzerinde tavlama numunelerinde filmin yüzey üzerinden söküldüğünü belirtmişlerdir. Kaliteli filmler için ideal tavlama sıcaklığının 300°C N₂ atmosferi altında olduğunu belirtirler. 300°C tavlama ultra ince SnS filmler, düşük elektriksel direnci ($\sim 36 \Omega \text{ cm}$), direkt bant aralığı (1,98 eV), Hall Mobilitesi ($41 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), taşıyıcı yoğunluğunu ($4,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) gösterdiğini belirtmişlerdir.

Sato *et al.*, 2004 ise SnS filmleri elektrokimyasal depozisyon metodu ile SnSO₄ ve Na₂S₂O₃ ihtiva eden sulu çözeltilerden ITO alt tabakalar üzerine çöktürmüşlerdir. P-tipi yarı iletken özellik göstermesinin yanı sıra ortorombik kristal yapıya sahip olduğunu belirttiler. Direkt bant aralığı 1,2-1,5 eV, indirekt bant aralığını 1,0-1,2 eV olarak rapor ettiler.

Ghosh *et al.*, 2008, SnS ince filmleri SnSO₄ ve Na₂S çözeltilerini kullanarak SILAR metodu ile hazırlamışlardır. SnSO₄ sulu çözeltisinde H₂SO₄ asidini pH düzenleme amacıyla seyreltik olarak kullanmışlardır. SnS ince filmleri oda sıcaklığında ve 120tur cam altlığa,150 tur olarak ITO altlığa büyüttüler. SnS filmlerin turuncudan griye kadar renklenen, kafes parametrelerinin a=4,329 Å, b=11,193 Å, c=3,98 Å ile katmanların ortorombik kristal yapıya sahip p-tipi yarı iletken olduğundan Kalay ve Sülfür atom tabaklarının zayıf Van Der Walls kuvvetiyle sıkıca birbirine bağlı olduğunu belirttiler. SnS filmler için optik bant aralığı, biriktirme tekniği, kalaydan sülfüre değişim oranının SnS bant enerji yapısındaki değişimi yönetmesi ve valans ve iletkenlik bandındaki hal yoğunluğu gibi durumlara bağlı olarak 1,0 eV'dan 1,5eV'a kadar değişim gösterdiğini belirtmişlerdir.

Ray *et al.*, 1999, SnS ve SnS₂ ince filmleri daldırma tekniğiyle hazırlamışlardır. atmosferik ortamda yüksek sıcaklıkta fırında pişirilmiştir. XRD ve SEM verileri kaliteli SnS ve SnS₂ filmleri sırasıyla 300°C ve 360°C'de pişirme sıcaklığında elde edildiğini gösterdiğini vurguladılar. Fotoiletkenliğin spektral yanıtından elde edilen SnS ve SnS₂ için bant aralığı değerleri sırasıyla 1,4 eV ve 2,4 eV olarak belirtirler. 400°C de atmosferik ortamda tavlama işleminin SnS ve SnS₂ filmlerini şeffaf iletken SnO₂'ye çevirdiğini saptadılar. Bu durumun iletken kalay oksit filmlerin hazırlanması için farklı yollar sağladığını düşündüler. SnS ve SnS₂ filmlerin iletken kalay dioksite dönüştürmek için 120 dk. 400°C'de atmosferik ortamda tavladığını ve SnO₂ dönüşen filmlerin optik özellikleri XRD ve SEM ile direnç ölçümlerini ise dört prob yöntemi ile karakterize etmişlerdir. Tavlama süresinin uzamasıyla levha direncinin 10⁶Ωcm mertebesine kadar optik iletimde değişiklik olamadan yükseldiğini gözlemladiler. Bu da muhtemelen yakın stokiyometrik bir malzeme ile sonuçlanan oksijenin boşlukları doldurmasından kaynaklandığını belirttiler. Yani tavlama süresi arttıkça SnS ve SnS₂ filmlerinin SnO₂'ye dönüşümünün artmasından dolayı optik iletim de artmış olacağı sonucuna ulaştılar. Dönüştürülmüş filmlerin XRD deseni, SnO₂ toz XRD deseni ile de iyi bir uyum sağladığını gözlemladiler.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarı İletkenler Hakkında Genel Bilgi

1940'ların sonlarına doğru yarıiletken transistörün bulunmasıyla önceki yılların tüplü devrelerinin yerini yarıiletken sistemler almaya başlamıştır. Yarıiletken sistemlerin, tüplü devrelerle kıyaslandığında birçok avantajı vardı. Bunlar; daha küçük ve hafif olmaları, ısıtıcı gereksiniminin veya ısıtıcılardan kaynaklanan kayıpların olmaması, daha sert yapıda ve daha verimli olmaları ve ısınma süresine gerek duymamaları şeklinde sıralanabilir.

Bir yarıiletken, iletkenlik düzeyi, bir yalıtkan ile bakır gibi yüksek iletkenliğe sahip bir iletkenin sınırları arasında kalan malzeme demektir. Bir maddenin yük akışına veya akıma karşı gösterdiği direnç, iletkenliğiyle ters orantılıdır. Katı malzemelerin direnç düzeyleri karşılaştırılırken sık sık öz direnç (ρ) terimi kullanılır. Bir maddenin öz direnci, 1cm uzunluğa ve 1cm² kesite sahip malzeme örneğinin direnci göz önüne alınarak incelenebilir. Başka bir deyişle, 1cm³ lük numunenin direnci öz direnç tarafından belirlenir.

$$R = \rho \ell / A \quad (2.1)$$

Yukarıdaki ifadeye göre, bir malzemenin öz direnci ne kadar büyükse direnci de o ölçüde büyüktür. Burada ℓ malzemenin uzunluğunu, A ise kesitini temsil eder. ρ 'nun birimi;

$$R = \rho \ell / A \rightarrow \rho = R \ell / A \rightarrow \Omega \text{ cm}^2 / A \rightarrow \Omega \text{cm} \quad (2.2)$$

şeklinde elde edilir.

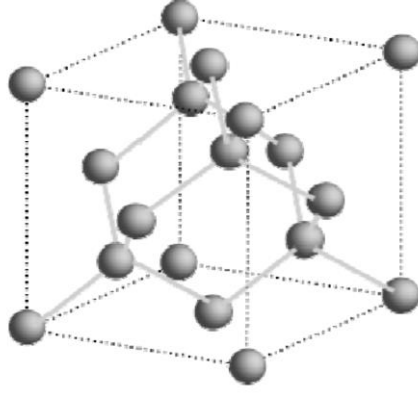
Tablo 2.1. Tipik öz direnç değerleri (300°K)

İletken	Yarı İletken	Yalıtkan
$\rho = 10^{-6}\Omega\text{cm}$ (bakır)	$\rho = 50\Omega\text{cm}$ (germanyum) $\rho = 50 \times 10^3\Omega\text{cm}$ (silisyum)	$\rho = 10^{12}\Omega\text{cm}$ (mika)

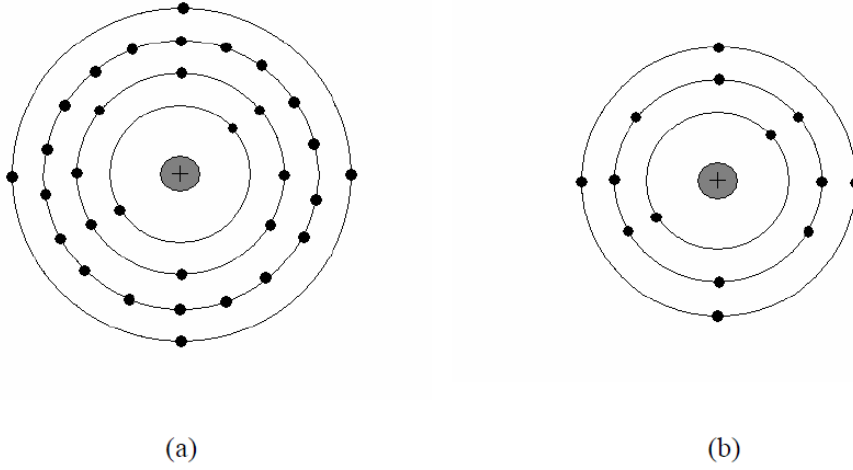
Tab. 2.1.'de üç genel madde kategorisi için tipik öz direnç değerleri verilmiştir. Tek yarıiletken madde silisyum ve germanyum değildir. Ama silisyum ve germanyum yarı iletken aygıtların geliştirilmesinde en çok ilgi toplayan iki madde olmuştur. Son yıllarda ilgi, daha geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilmesinden dolayı, germanyumdan silisyuma doğru kaymıştır. Silisyum ve germanyumun bu kadar ilgi çekmesinin nedenlerinden bir tanesi bunların çok yüksek bir saflık düzeyinde elde edilebilmesidir.

Modern teknoloji kullanılarak kirlilikleri minimum düzeye düşürmek amacıyla özenle rafine edilmiş yarı iletkenlere öz maddeler adı verilir. Bunun dışında katkılama denilen ısıtma işlem ve ışık uygulanarak maddelerin karakteristiklerinin önemli ölçüde değiştirilebilmesi bu maddelerin ilgi çekmesinin diğer nedenleridir. Silisyum ve germanyumun bu nitelikleri atomik yapılarına dayanmaktadır.

Her iki maddenin de atomları, yapısal olarak periyodik (sürekli kendini tekrarlayan) özelliktedirler. Bu komple yapıya kristal ve atomların periyodik düzenine de örgü adı verilir. Silisyum ve germanyum kristalleri üç boyutlu elmas yapısına sahiptirler.

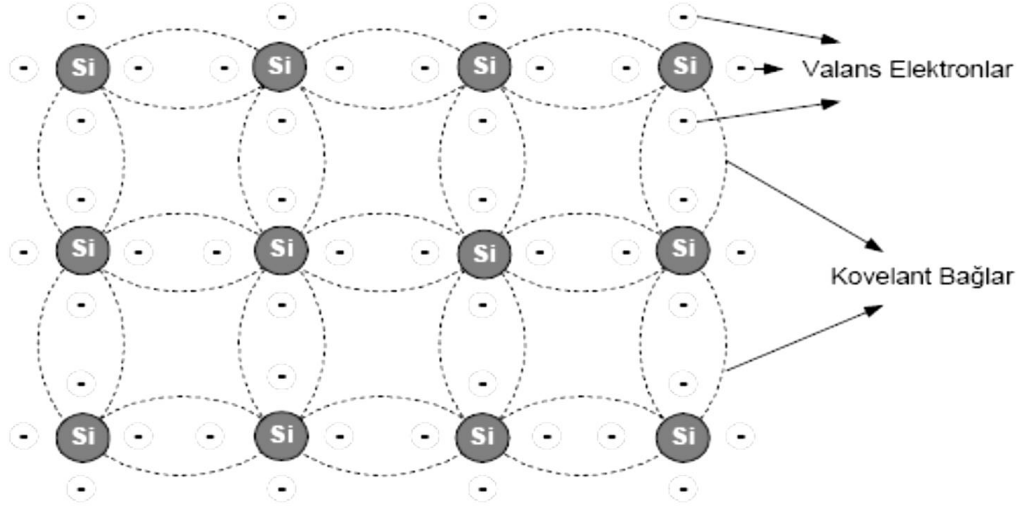


Şekil 2.1. Ge ve Si kristal yapısı



Şekil 2.2. (a) Germanyum ve (b) Silisyumun Bohr modelleri

Şek. 2.2.'de gösterildiği gibi germanyumun 32, silisyumun 14 elektronu vardır. Her iki atomunda en dış kabuğunda 4 elektron bulunur. Dört valans elektronuna sahip olduklarından bu maddeler tetravalans atomlar olarak adlandırılırlar.

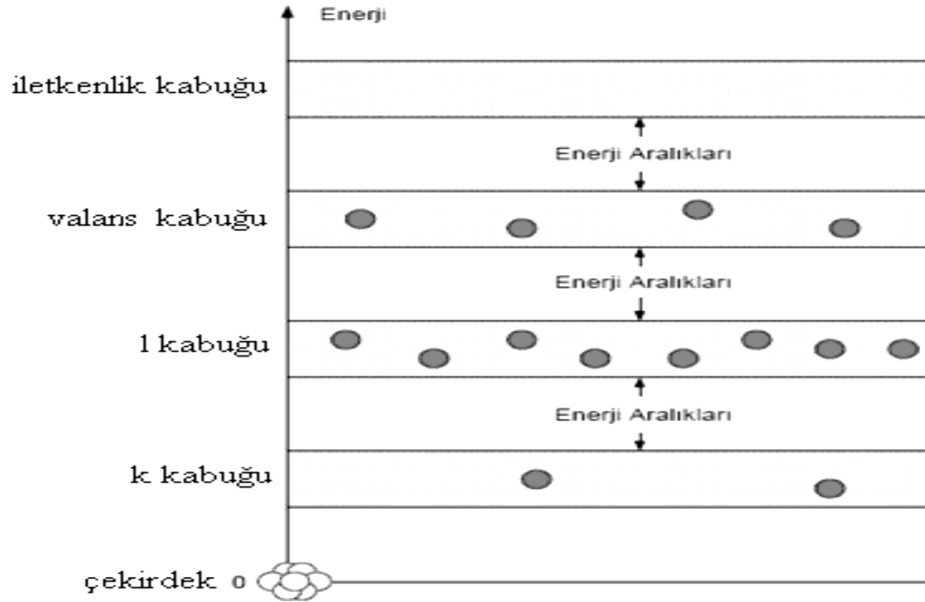


Şekil 2.3. Saf silisyum kristalinin kovalent bağları

Saf bir germanyum veya silisyum kristalinde bu 4 valans elektronu Şek. 2.3.'de gösterildiği gibi 4 komşu atom tarafından paylaşılır. Elektronların paylaşılmasıyla oluşan bu tür bağlara kovalent bağlar denir. Her ne kadar oluşan bu kovalent bağlar valans elektronları ile ana atom arasında sağlam bir bağlanmaya yol açsa da valans elektronları, ortamdaki ısı veya ışık enerjisi gibi doğal sebeplerle yeteri kadar kinetik enerji alarak kovalent bağları kırmak suretiyle serbest duruma geçebilirler. Madde içinde yalnızca doğal sebeplerden dolayı serbest halde bulunan elektronlara öz taşıyıcılar denilmektedir.

Oda sıcaklığında saf silisyum maddesinde yaklaşık $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ serbest taşıyıcı varken aynı sıcaklıkta saf germanyum maddesinin bir santimetreküpünde yaklaşık olarak $2,5 \times 10^{13}$ serbest taşıyıcı bulunur. Germanyumdaki taşıyıcıların silisyumunkinden yaklaşık 10^3 kat daha fazla olması germanyumun oda sıcaklığında silisyumdan daha iyi bir iletken olduğunu gösterir. Bu sonuç Tab. 2.1.'den de açıkça görülebilir. Çünkü öz direnç ile iletkenlik ters orantılıdır. Ancak bu durum, her iki maddenin de zayıf iletken olduğu gerçeğini değiştirmez.

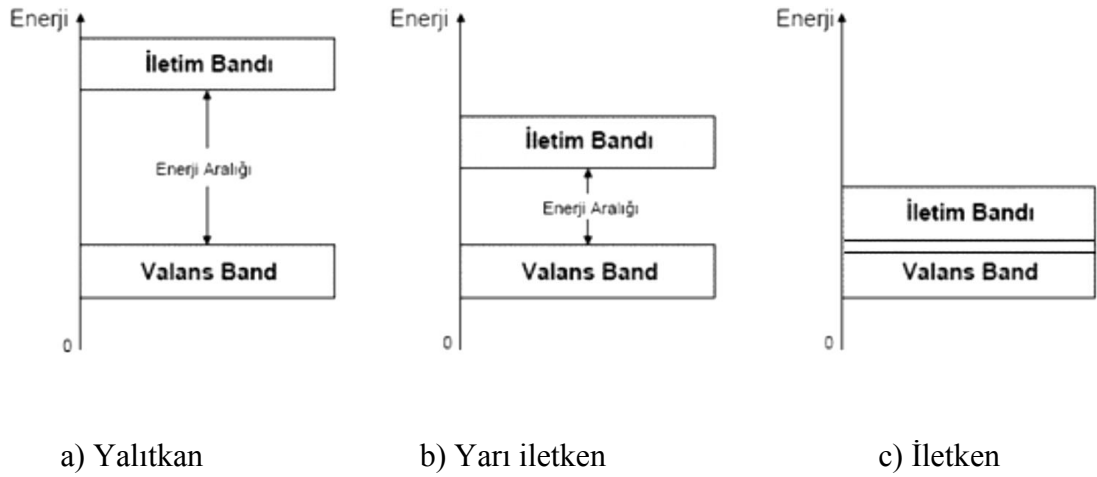
Yarıiletken bir maddenin sıcaklığındaki değişim serbest elektron sayısını önemli oranda değiştirebilir. Sıcaklık mutlak sıfırdan yukarıya doğru çıktıkça valans elektronlarının artarak büyüyen bölümü kovalent bağları kırmak için gerekli enerjiyi alır ve dolayısıyla serbest elektron sayısı artar. Artan taşıyıcı sayısı iletkenlik oranını arttıracak ve daha düşük direnç düzeyine yol açacaktır. İletkenlerin birçoğunda ise durum bunun tam tersidir ve direnç sıcaklıkla birlikte artar. Bunun nedeni iletkenlerdeki taşıyıcı sayısının artan sıcaklıkla önemli ölçüde artmaması buna karşın atomların titreşim genliklerinin sıcaklıkla artarak elektronların geçişlerini giderek zorlaştırmasıdır.



Şekil 2.4. Durgun silisyum kristalinin enerji bant diyagramı

Şek. 2.4.'den de görüldüğü gibi yalıtılmış atomik yapıda yörünge elektronları ile ilgili ayrık enerji düzeyleri ve bu ayrık enerji düzeyleri arasında elektronların bulunamayacağı boşluklar vardır. Elektron çekirdekten ne kadar uzakta ise enerji durumu o kadar yüksektir. Dolayısıyla ana atomdan ayrılmış olan bir elektron atomik yapıdaki herhangi bir elektrondan daha yüksek enerji durumuna sahiptir. Maddenin

atomları kristal örgü yapısını oluşturacak şekilde birbirine yaklaştıkça, atomlar arasındaki etkileşim bir atomun belli bir yörüngesindeki elektronların komşu bir atomun aynı yörüngesindeki elektronlardan biraz daha farklı enerji düzeyine sahip olması sonucunu doğurur. Bu durum valans elektronları için mümkün olan enerji durumlarına ilişkin ayrıık düzeylerin Şek. 2.5.'de görüldüğü gibi bantlara yarıması durumunu ortaya çıkarır. Bu halde de elektronların bulunabileceği sınırlı düzeyler (bantlar) mevcuttur.



Şekil 2.5. Üç farklı tip materyal için enerji diyagramları

Maddelerin iletken, yalıtkan veya yarıiletken olarak sınıflandırılmasında enerji bantları oldukça etkindir. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken maddelerin enerji bantları Şek. 2.5.'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi enerji aralığı bir yalıtıkanda çok geniştir ve serbest elektronlar, valans bandından iletkenlik bandına geçemezler. Dolayısıyla iletkenlik bandı çok az sayıda serbest elektron içerir. Bir iletkende ise valans bandı ile iletkenlik bandı birbirine girmiştir. Dolayısıyla harici bir enerji uygulanmaksızın valans elektronların çoğu iletkenlik bandına geçebilir. Şek. 2.5. dikkatlice incelendiğinde yarıiletken bir maddenin enerji aralığının; bir yalıtıkana göre daha dar olduğu görülür.

0 K veya mutlak sıfırda yarıiletken malzemenin tüm valans elektronları valans bandında bulunur. Ancak bu elektronlar oda sıcaklığında iletkenlik bandına geçebilecek yani silisyum için 1,12 eV, germanyum için 0,67 eV'lik yasak enerji aralığını aşabilecek enerjiye sahip olacaklardır. Germanyum için belirgin olarak daha düşük olan bu enerji değeri silisyumla kıyaslandığında oda sıcaklığında bu malzemede neden daha fazla taşıyıcı olduğunu açıklamaktadır. Yalıtkanlar için yasak enerji aralığının ortalama değeri 5 eV'den büyüktür. Dolayısıyla oda sıcaklığında çok az elektron gerekli enerjiyi alarak iletkenlik bandına çıkabilir. Bu nedenle büyük bir yük akışı veya akım sağlayacak fazla serbest taşıyıcı yoktur.

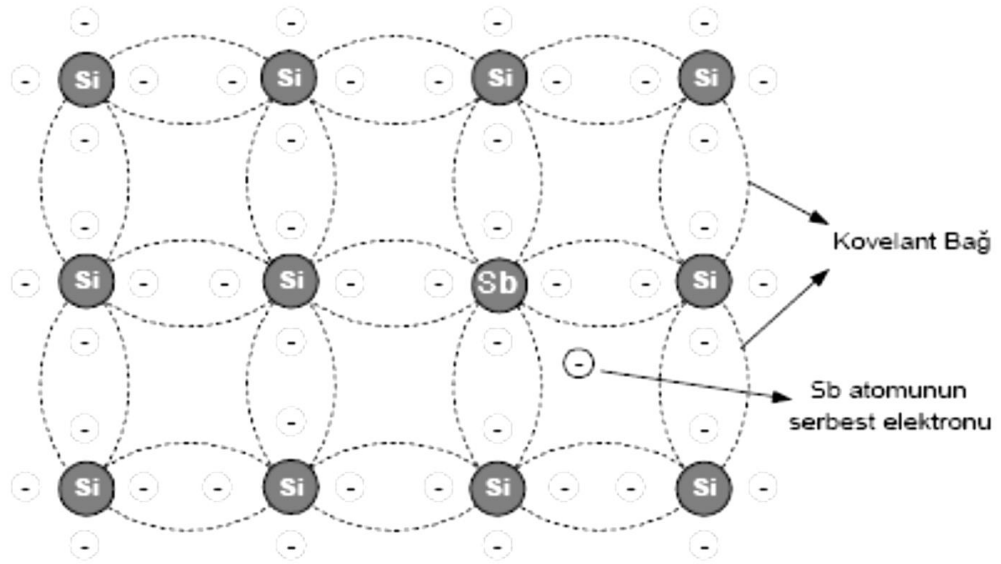
2.1.1. Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletken malzemeler akımı iyi iletmezler. Aslında ne iyi bir iletken, ne de iyi bir yalıtandır. Çünkü valans bandındaki boşlukların ve iletim bandındaki serbest elektronların sayısı sınırlıdır. Saf silisyum veya germanyumun serbest elektron veya boşluk sayısı artırılarak iletkenliği ayarlanmalıdır. İletkenliği ayarlanabilen silisyum veya germanyum, elektronik devre elemanlarının yapımında kullanılır.

Yarıiletken malzemelerin karakteristikleri, nispeten saf yarıiletken malzemeye bazı katkı atomları eklenerek önemli ölçüde değiştirilebilir. Bu katkılama işlemine tabi tutulan yarıiletken malzemeye katkı malzeme adı verilir. Yarıiletken eleman üretiminde büyük öneme sahip iki katkı malzeme vardır: n-tipi ve p-tipi.

2.1.1.1. n-Tipi Malzeme

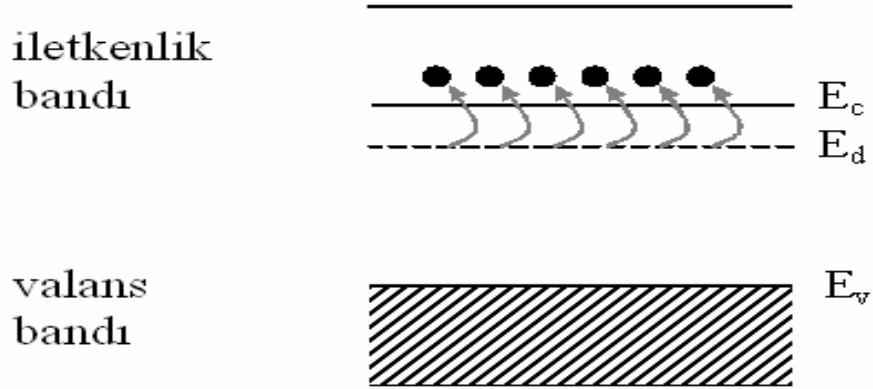
Hem n-tipi hem de p-tipi malzeme silisyum veya germanyum tabana önceden belirlenen katkı atomlarının eklenmesiyle oluşturulur. n-tipi malzeme silisyum veya germanyum malzeme içerisine antimon (Sb), arsenik (As) ve fosfor (P) gibi beş valans elektronuna sahip (pentavalans) katkı maddeleri eklenmek suretiyle oluşturulur. Bu katkı maddelerinin etkileri Şek. 2.6.'da gösterilmiştir. Burada silisyum taban üzerine katkı maddesi olarak antimon kullanılmıştır.



Şekil 2.6. n-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması

Dört kovalent bağın halen mevcut olduğuna dikkat edin. Ancak katkı atomunun beş valans elektronuna sahip olmasından dolayı fazladan bir elektron vardır ve bu elektronun herhangi bir kovalent bağla ilişkisi yoktur. Geriye kalan ve katkı atomuna gevşek bir şekilde bağlı olan bu elektron yeni oluşturulan n-tipi malzeme içerisinde nispeten hareket serbestliğine sahiptir. Eklenen katkı atomu nispeten serbest bir elektron katkısında bulunduğu için beş valans elektronuna sahip katkı atomlarına verici veya donor atomları denir. n-tipi malzemede çok sayıda serbest taşıyıcı olmasına rağmen, malzemenin atom çekirdeğindeki pozitif yüklü protonların sayısı negatif yüklü elektronların sayısına eşit olduğundan, malzeme elektriksel olarak nötr

durumdadır. Bu katkılama işleminin iletkenlik üzerindeki etkisi Şek. 2.7.'deki enerji bant diyagramı ile açıklanabilir.

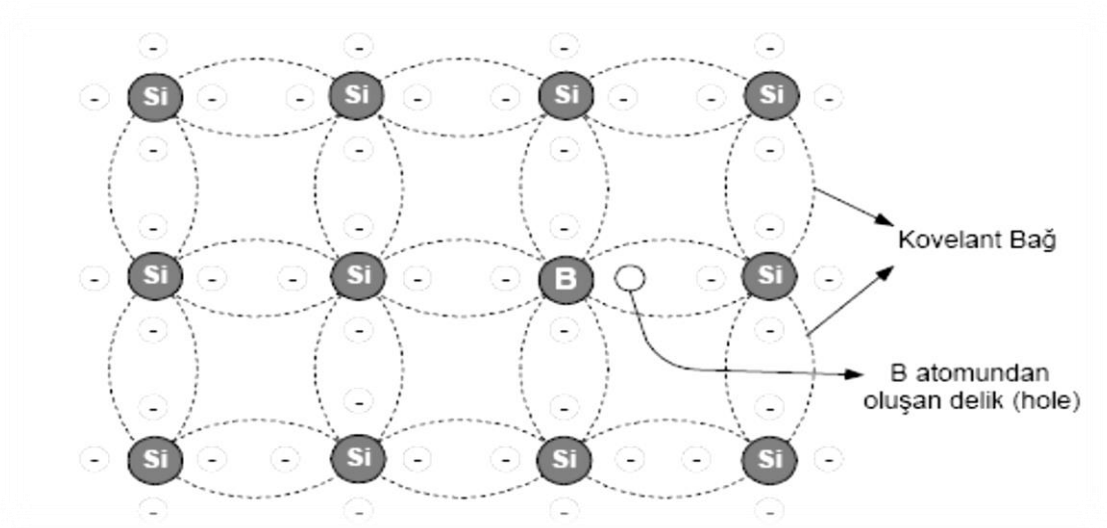


Şekil 2.7. Enerji bantı yapısı üzerine verici katkının etkisi

Katkılama işlemi neticesinde, yasak enerji aralığında E_g değeri öz malzemeden önemli ölçüde düşük olan ayrık bir enerji düzeyi ortaya çıkar. Buna donör düzeyi adı verilir ve E_d ile gösterilir. Eklenen katkı atomlarından gelen serbest elektronlar, bu enerji düzeyinde kalır ve dış ortamdan, oda sıcaklığında yeterli ısısal enerjiyi alarak iletkenlik bandına geçmek için herhangi bir zorluk çekmezler. Bunun sonucunda oda sıcaklığında iletkenlik bandında çok sayıda elektron oluşur ve malzemenin elektriksel iletkenliği önemli ölçüde artar.

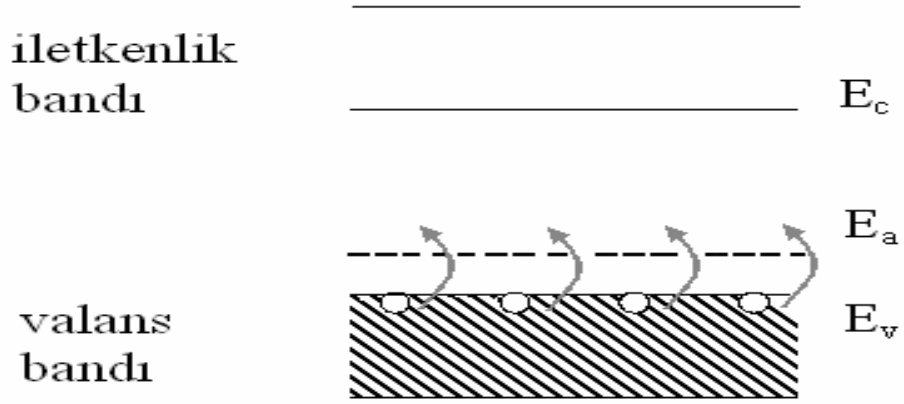
2.1.1.2. p-Tipi Malzeme

p-tipi malzeme, saf germanyum veya silisyum kristaline üç valans elektronuna sahip katkı atomları eklenerek oluşturulur. Bu amaç doğrultusunda en çok kullanılan elementler bor (B), galyum (Ga) ve indiyum (In) dur. Bu elementlerden borun silisyum taban üzerine etkisi Şek. 2.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. p-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması

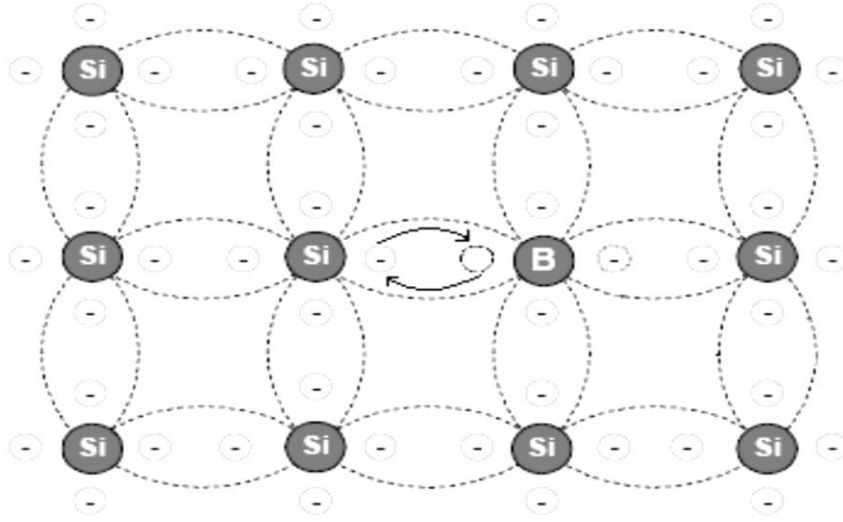
Bu durumda eklenen katkı atomu üç valans elektronuna sahip olduğundan, yeni oluşturulan örgüde kovalent bağları tamamlamak için yeterli sayıda elektron olmayacaktır. Sonuçta ortaya çıkan bu boşluğa delik veya hol denir ve negatif yük olamaması nedeniyle küçük bir daire veya artı işareti ile gösterilir. Ortaya çıkan boşluklar, serbest elektron almaya hazır olduğundan eklenen katkı atomlarına alıcı veya akseptör atomları denir. Oluşan p-tipi malzeme n-tipi malzemede açıklanan nedenlerden dolayı elektriksel olarak nötr durumdadır. Bu katkılama işleminin iletkenlik üzerindeki etkisi Şek. 2.9.'daki enerji bant diyagramı ile açıklanabilir.



Şekil 2.9. Enerji bandı yapısı üzerine alıcı katkının etkisi

Katkılama işlemi neticesinde, yasak enerji aralığında E_g değeri öz malzemedeki düşük olan ayrı bir enerji düzeyi ortaya çıkar. Buna akseptör düzeyi adı verilir ve E_a ile gösterilir. Valans bandında bulunan elektronlar, eklenen katkı atomlarından gelen serbest boşluklara arkalarında boşluklar bırakarak geçmek için herhangi bir zorluk çekmezler. Bunun sonucunda oda sıcaklığında valans bandında çok sayıda boşluk (hol) oluşur ve malzemenin elektriksel iletkenliği artar.

Boşluğun iletkenlik üzerindeki etkisi Şek. 2.10.'da gösterilmiştir. Eğer bir valans elektronu kovalent bağı kırmaya yetecek kinetik enerjiyi alır ve oluşan bu boşluğu doldurursa bu durumda elektronunu bırakan kovalent bağda bir boşluk oluşur. Bundan dolayı Şek. 2.10.'da görüldüğü gibi boşlukların hareketi ile elektronların hareketi zıt yönlü olur.



Şekil 2.10. Elektron-hol akışı

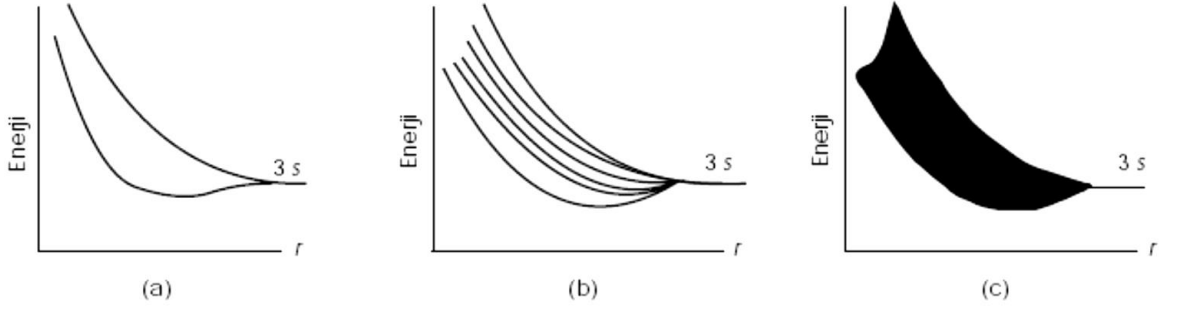
Saf halde germanyum ve silisyumdaki serbest elektron sayısı sadece valans bandında bulunan ve ısı veya ışık kaynaklarından kovalent bağı koparmaya yetecek enerjiyi alan veya saflaştırmanın tam olarak gerçekleştirilememesinden kaynaklanan az sayıdaki elektrondan oluşur. Kovalent bağ yapısında geride kalan boşluklar, çok sınırlı hol kaynağı durumundadırlar. Bir n-tipi malzemede, boşluk sayısı bu öz düzeyden pek de farklı değildir. Yani sonuç olarak elektron sayısı boşluk sayısını fazlasıyla aşmaktadır. Bu nedenle elektronlara çoğunluk taşıyıcısı boşluklara da azınlık taşıyıcısı adı verilir. Bu durumun tam tersi p-tipi malzeme için geçerlidir.

n ve p-tipi malzemeler yarıiletken elemanların temel yapı taşlarını oluştururlar.

2.2. Katılarda Bant Oluşumu

Atomlar birbirlerini etkilemeyecek kadar uzak mesafelerde bulunuyorlar ise her atomun kendisine ait elektronik enerji seviyeleri vardır. Bu atomlar birbirine yaklaştırıldıklarında etkileşmeye başlarlar. Başka bir deyişle, atomlardaki elektronların enerji seviyelerine yerleşmeleri için kullanılan Pauli dışarılama ilkesi etkisini göstermeye başlar. Pauli ilkesi, bir atomda birden fazla elektronun aynı

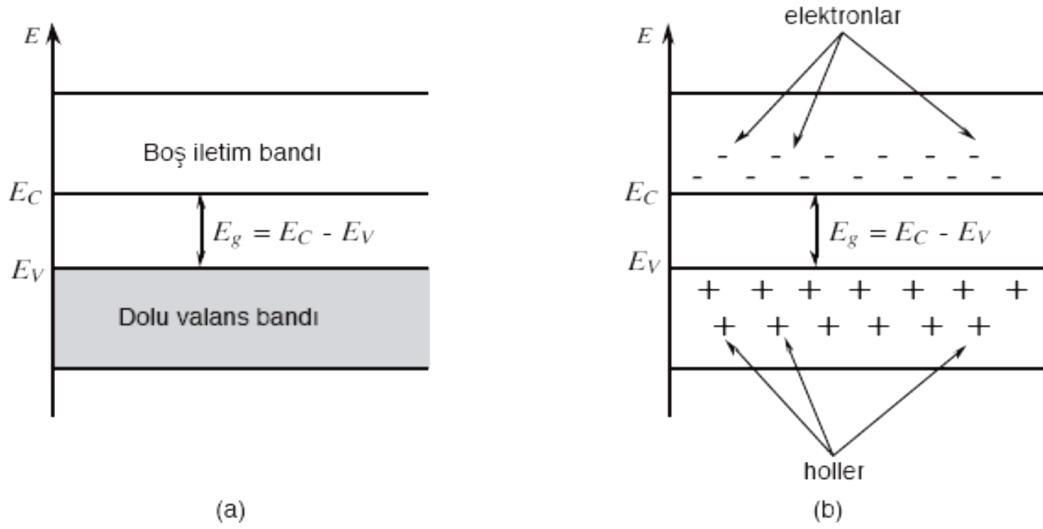
kuantum sayılarına sahip olmayacağını söyler. Bu ilkeye göre nasıl bir atomda aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz ise, katı içindeki elektronlardan da aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Dolayısıyla, atomlar birbirlerine yeteri kadar yaklaştırıldıklarında atomik enerji düzeylerinde yarılmalar meydana gelecektir. Bu durumu sodyum kristalini ele alarak şu şekilde açıklayabiliriz. İki sodyum atomu birbirlerine yaklaştırıldığında dalga fonksiyonları üst üste gelmeye başlar ve atomlar arasındaki etkileşme yeterince kuvvetli olduğunda iki farklı 3s seviyesi meydana gelir (Şekil 2.11.a).



Şekil 2.11. Sodyum kristalinde bant oluşumu

Benzer şekilde katıyı oluşturmak üzere daha fazla sayıda atom bir araya geldiğinde atomik enerji seviyeleri yarılmaya başlar (Şekil 2.11.b). Enerji bantlarının genişliği katıdaki atom sayısından bağımsız olduğundan altı atomlu durumda enerji seviyeleri iki atomlu durumunkinden daha yakın aralıklarla yerleşirler. Bütün bir katı göz önüne alındığında bu seviyeler birbirine o kadar yaklaşır ki gözle ayırt edilemez bir duruma gelir (Şekil 2.11.c). Sonuç olarak, yarılmış olan bu enerji seviyeleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Birbirlerine bu kadar yakın enerji seviyelerinin bir aradaki haline, enerji bantları adı verilir ve yarılmış seviyeler aralarındaki farkın çok küçük olması nedeniyle sürekli bir yapı olarak kabul edilir. Nasıl ki atomlarda enerji düzeyleri arasında elektronlar bulunamaz ise katılarda da elektronların buldukları bantların arasındaki enerji düzeylerinde elektronlar bulunamaz. Buna

göre bir enerji ekseninde hem elektronların bulunabileceği enerji bölgeleri, yani enerji bantları, hem de elektronların bulunamayacağı enerji bölgeleri vardır. Elektronların bulunabileceği bantlara izinli, bulunamayacağı bantlara ise izinsiz veya yasak enerji bantları adı verilir. Yasak enerji bantları genel olarak yasak enerji aralığı şeklinde ifade edilir.



Şekil 2.12. Asal bir yarıiletkenin (a) mutlak sıfırda ($T=0^{\circ}\text{K}$) ve (b) oda sıcaklığında ($T=300^{\circ}\text{K}$) iletim ve valans bandı

Şek. 2.12.'de bir yarıiletkenin mutlak sıfırdaki ve oda sıcaklığındaki basit bant yapısı gösterilmektedir. Burada elektronlar ile tamamen dolu olan banda valans bandı ve yasak enerji aralığı ile ayrılmış, valans bandın üzerindeki tamamen boş banda ise iletim bandı adı verilir. Bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklığında valans bandı tamamen elektronlar ile doludur. Bu durumda elektriksel iletim, yani elektronların iletim bandına geçmesi söz konusu değildir. Valans bandındaki elektronlar, ışık veya ısı yolla uyarılmaları ile iletim bandına geçerler ve geride boşluklar bırakırlar. Böylece, hem iletim bandındaki elektronlar hem de valans banttaki boşluklar (holler) elektriksel iletme katkıda bulunurlar.

Kristal yapıdaki katıların bant yapısı, kristalin içerisindeki serbest bir elektronun ya da serbest bir holün davranışı hakkında bilgi verir. Böylece, bir katının bant yapısının bilinmesi, o katının elektriksel ve optik özellikleri hakkında bilgi vermesi açısından oldukça önemlidir.

2.3. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığını değiştiren etkenler şu şekilde sıralanabilir:

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

2.3.1. Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi

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

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} \quad (2.3)$$

Bu ifadede ki ilk terim sabit basıncın etkisini temsil etmektedir. Basınçla kristalde bir bozulma meydana gelecektir ve kristal örgü değişecektir. Bunun sonucunda da yasak enerji aralığı değişecektir. Eş. 2.3.'teki ilk terim aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_p = 2b(\pm C_n \pm C_p) \quad (2.4)$$

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

- 1- Dışarıdan uygulanan basınç
- 2- Kristal örgüsü içerisinde oluşan basınç

Enerjinin sıcaklığa bağlılığı, Debye sıcaklığından düşük sıcaklık bölgesinde

$$E_g(T) = E_{go} - \alpha \frac{T^2}{T + \theta} \quad (2.5)$$

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

2.3.2. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Basıncın Etkisi

Hidrostatik basınç; atomlar arasındaki mesafeyi küçülttüğünden yasak enerji aralığının daralmasına sebep olabilir. Yasak enerji aralığının küçülmesinin sebebi, örgü parametrelerinin (a,b,c) küçülmesi ve k 'nin ($k = \pi/a$) değişmesinden kaynaklanabilir.

Yasak enerji aralığının basınçla değişiminin negatif değer alması valans bandının tabakalı yapıya sahip olması ve iletkenlik bandının düzensizliği ile izah edilebilir.

Basınç yarıiletkenin yasak enerji aralığının küçülmesine sebep olmaktadır ve ani değişimler faz geçişleri ile izah edilmektedir.

2.3.3. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Manyetik Alanın Etkisi

Manyetik alanın etkisi altında olan yarıiletkenin soğurma eğrisi, alanın olmadığı hale göre değişiklik gösterir. Elektromanyetik teoriden bilindiği üzere B vektörü $A(x,y,z)$ vektör potansiyeli ile,

$$B = \text{rot}A \quad (2.6)$$

ilgilidir. Bu durumda $-e$ yüküne ve P momentumuna sahip olan elektron $A(x,y,z)$ vektör potansiyeli ile belirlenen manyetik alanda,

$$P = p + eA \quad (2.7)$$

olacaktır. Burada P manyetik alan varken, p ise manyetik alanın 0 olduğu haldeki momentumlardır. Kinetik enerji $T=p^2/2m_0$ olduğuna göre elektron için Hamiltonyen fonksiyonu

$$H = T + U(x, y, z) = \frac{1}{2m_0} (p + eA)^2 + U(x, y, z) \quad (2.8)$$

ile ifade edilir. Burada $U(x,y,z)$ potansiyel enerjidir. Manyetik alana yerleştirilen kristallerin içindeki elektronun enerji seviyelerine Landau seviyeleri denir. Manyetik alan elektronun enerjisini kuantımlaştırdığı gibi, hem iletkenlik ve hem de valans bandının da yerini değiştirmekte, yani bantları kaydırmaktadır.

Manyetik alanın tesiri altında yarıiletkenin yasak bandının enerjisi ΔE_g kadar artacaktır.

$$\Delta E_g = \frac{ehB}{2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) = \frac{ehB}{2m^*} \quad (2.9)$$

Burada $1/m^* = 1/m_n^* + 1/m_p^*$ ile verilir. Bu denklemde görüldüğü gibi yasak enerji aralığının manyetik alan etkisiyle kayması m_n^* ve m_p^* ile ters orantılıdır. Manyetik alanın etkisi altında yasak enerji bandının büyümesi, soğurma spektrumunun temel soğurma kenarının kısa dalga boylu bölgesine kaymasını gerektirir. Soğurmaya bağlı olarak enerjinin manyetik alan altında değerlendirme yapılarak m^* veya m_n^* ve m_p^* hesaplanabilir. Soğurma spektrumunun manyetik alan etkisi altında pikleri gözlenir. Bu piklerin maksimum veya minimumları arasındaki enerjistik mesafe hw_0 kadar olmaktadır.

2.3.4. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Elektrik Alanın Etkisi

Dış elektrik alana yerleştirilen yarıiletkenlerde enerji bantlarının bükülmesi gözlenebilir. Bu durumda elektronlar valans bandından iletkenlik bandına tünelleme yoluyla geçerler. Tünel engelinin yüksekliği,

$$d = \frac{E_g}{e\delta} \quad (2.10)$$

ile verilir. Burada tünelleme engelinin yükseklik enerjisi E_g , tünel engel yüksekliği d ve dış elektrik alanın potansiyeli δ 'dir. δ arttıkça engel yüksekliği azalır ve elektronların tünelleme yoluyla geçişi kolaylaşır. Dış elektrik alan etkisi altında kalan yarıiletkene ışık şuası düşürüldüğünde elektron geçişi, dış elektrik alan olmadığı banda göre hw enerjisinden daha küçük enerji ile mümkün olmaktadır. $\delta \neq 0$ olduğunda elektron geçişine uygun hw 'nin değeri yasak enerji aralığının küçük değerinde de mümkündür. Bu durumda engel yüksekliği daha da azalır.

2.3.5. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Kusur Konsantrasyonunun Etkisi

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

$$N^{\frac{1}{3}}a_o \gg 1, a_o = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m_o e^2} \quad (2.11)$$

kusur merkezlerinin konsantrasyonunun (N) çok büyük olması şarttır. Yukarıdaki ifadeye göre, iletkenlik ve valans bantları kenarları arasında optik geçişler mümkün değildir. Bantların serbest taşıyıcılarla dolması sonucunda soğurma spektrumunun kenarı kısa dalga boylu kenara kayar. Buna Burstein-Moss etkisi denir. Eğer yarıiletkenlerde hem akseptör hem de donör seviyeleri varsa, diğer bir deyişle birbirlerini kompanse eden seviyeler mevcut ise ve bu seviyeler bant meydana getiriyorsa o zaman kompanse oranının derecesinin değişmesi ile soğurma eğrisinin kenarının uzun dalga boylu bölgeye kayması mümkündür.

Dejenere olmuş yarıiletkenlerde yukarıda bahsedilenlerden başka; bant kenarının bozulmasından dolayı optik geçişlerin ihtimali değişir. Bunun çok veya az olması ihtimal dâhilindedir.

2.4. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

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

2.4.1. Doğrudan Bant Geçişleri

Doğrudan bant yapılı yarıiletkenlerde, iletkenlik bant kenarının en alt noktası ile valans bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında $k=0$ değerinde bulunmaktadır. Doğrudan bant yapısı şematik olarak Şek. 2.13.a'da verilmiştir.

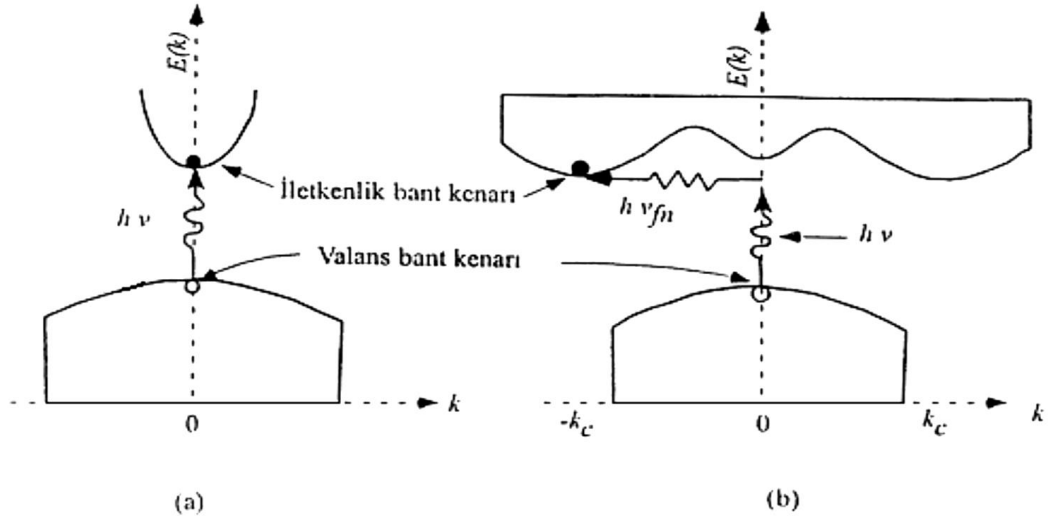
Doğrudan bant yapılı yarıiletkenlerde bir valans elektronu, enerjisi yasak enerji aralığının değerine eşit veya daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurması durumunda iletkenlik bandına geçer. Bu geçişte elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve $k=0$ 'da momentum korunur. Bu,

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \quad (2.12)$$

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

$$h\nu = E_e - E_h \geq E_c - E_v \quad (2.13)$$

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



Şekil 2.13. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı bant geçişleri

2.4.2. Dolaylı bant geçişleri

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

$$\hbar k = \hbar k_c \pm \hbar k_q = 0 \quad (2.14)$$

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

$$\hbar \nu = E_g \pm \hbar \nu_{fn} \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $h\nu_{fn}$ fononun enerjisi olup artı (+) işaretli durumda fonon salınmakta, eksi (-) işaretli durumda ise fonon soğurulmaktadır (Şekil 2.13.b).

2.5. Yarıiletkenlerde Soğurma (Absorpsiyon) Olayları

Genel olarak soğurma, bir malzemenin içerisinde elektriksel yüklerin üzerine gelen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletken malzemelerde fotonların soğurulması temel soğurma, serbest yük taşıyıcılarının soğurması ve katkı atomlarının soğurması şeklinde sıralanabilir.

2.5.1. Temel soğurma olayı

Temel soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan büyük olduğunda, bu foton yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron tarafından soğurularak bir elektron boşluk çifti oluşturulur. Böylece değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Temel soğurma olayı Şek. 2.14'de görülmektedir. Temel soğurma olayında frekansı ν olan bir fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g$$

veya,

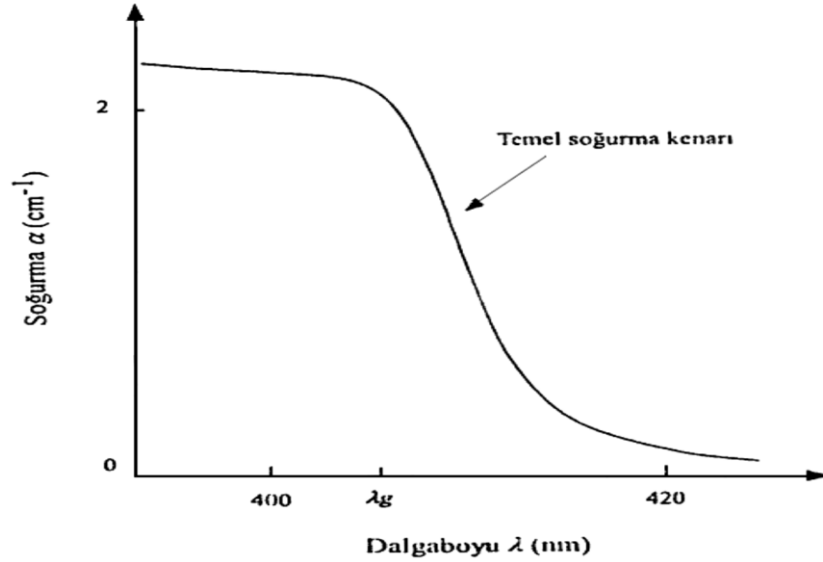
$$\lambda_g \leq \frac{hc}{E_g}$$

olmalıdır. Buradaki λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu ve c ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Soğurma katsayısı α , doğrudan ve dolaylı bant yapılı yarıiletkenlerde fotonun enerjisine sırasıyla Eş. 2.16 ve 2.17 ifadelerinde verildiği gibi bağlıdır:

$$\alpha = \frac{[A(h\nu - E_g)^{1/2}]}{h\nu} \quad (2.16)$$

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_{gi} + E_p)^2}{\left[\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1 \right]} \quad (2.17)$$

Bu ifadelerdeki A ve B fotonun enerjisinden bağımsız sabitler, E_p fononun enerjisi ve E_{gi} dolaylı bant genişliğidir.

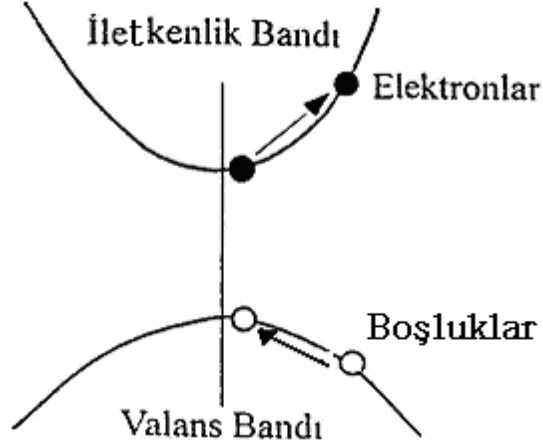


Şekil 2.14. Yarıiletkenlerde temel soğurma olayı

2.5.2. Serbest yük taşıyıcılarının soğrulması

Yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcıları olan elektronlar ve boşluklar bir banttan diğer banda uyarılmadan da fotonu soğurabilirler. Bu durum, gelen foton enerjisi $h\nu \leq E_g$ olduğunda görülür ve bu enerji iletim bandındaki elektronun veya valans bandındaki boşluğun aynı bant içerisinde bulunan daha yüksek enerji düzeylerine uyarılmasını sağlar (Şekil 2.15).

Serbest yük taşıyıcı soğurmasında bir fotonun enerjisi yasak enerji aralığı değerinden büyük olduğunda, aynı anda hem temel soğurma, hem de serbest yük taşıyıcı soğurması olayı meydana gelebilir.



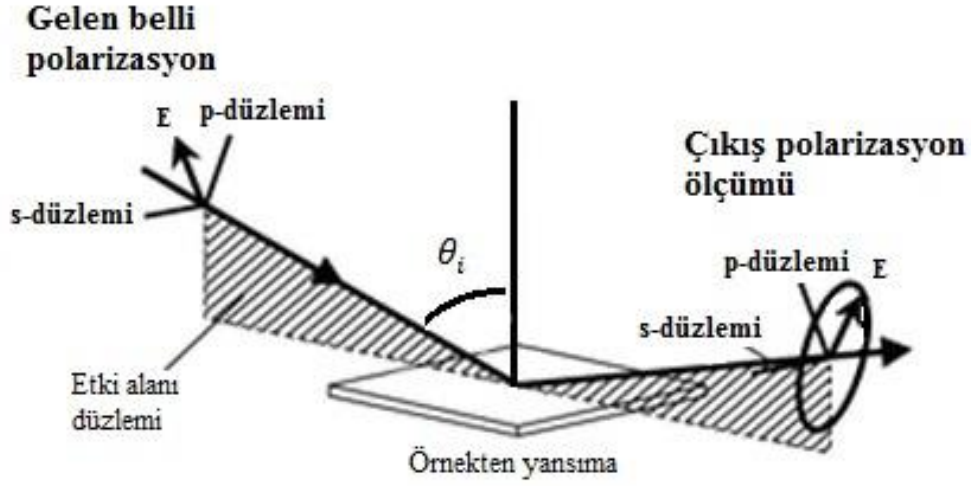
Şekil 2.15. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması

2.6. Elipsometri

Elipsometri bir numune yüzeyinden yansıyan ışığın kutuplanma halindeki değişimi ölçer. Ölçülen parametreler yansıyan ışığın iki bileşeni olan genlik oranı ($\tan \Psi$) ve faz farkı (Δ)'dır. Bu değerler sırasıyla p ve s polarize olmuş ışıklar için R_p ve R_s Fresnel yansıma katsayıları oranı ile orantılıdır.

$$(\tan \Psi)e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (2.18)$$

Elipsometrinin basit temel denklemi filmin ve altlığın kırılma indisi, filmin kalınlığı ve yansıma sırasında film ara yüzündeki faz değişimleri ile orantılıdır.



Şekil 2.16. Bir elipsometri ölçümünün şeması

Polarizasyonun elips yapısını belirlemek için koordinat sistemi kullanılır. s-doğrultusu ilerleme doğrultusuna dik, numune yüzeyine paralel alınır. p-doğrultusunun ilerleme doğrultusuna dik ve gelme düzleminin içinde yer alır.

Şekil 2.16' da doğrusal olarak polarize olmuş bir gelen demet elipsoidal olarak polarize olmuş bir demete dönüştürülmektedir. 0° 'den büyük 90° 'den küçük herhangi bir gelme açısı için polarize p-polarize olmuş ve s-polarize olmuş ışıkları farklı şekilde yansıtılacaklardır. Elipsometri cihazları numunelerin iletim (transmisyon) ve yansımalarını da ölçebilir. Bu modda iletim (T) ve yansıma (R) değerleri şu ifadelerle belirlenir:

$$T = \frac{I_t}{I_i} \quad \text{ve} \quad R = \frac{I_r}{I_i} \quad (2.19)$$

Burada I_i , I_t , I_r sırasıyla, gelen, iletilen ve yansıyan şiddetlerdir (Aydoğan,2011).

2.7. X-ışınımı Difraksiyonu

X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi, kristal yapıların tayininde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. XRD spektrometreleri, aşırı miktardaki x-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımı ve Fourier transform devriminin gerçekleşmesinden sonra oldukça gelişmiştir. Önceleri her açıyı ayrı ayrı analiz ederek toplu değer sunan cihazlar şimdi geniş açıları kısa zamanda ve uygun çıktı ile verebilmektedir. XRD'yi çok kullanışlı yapan, kristal yapılarda parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır. XRD tekniği, bir kristal düzlemin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. XRD tekniği ile ölçülebilen malzemeler ve parametreler Tab. 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. XRD tekniği ile ölçülebilen parametreler ve malzemeler

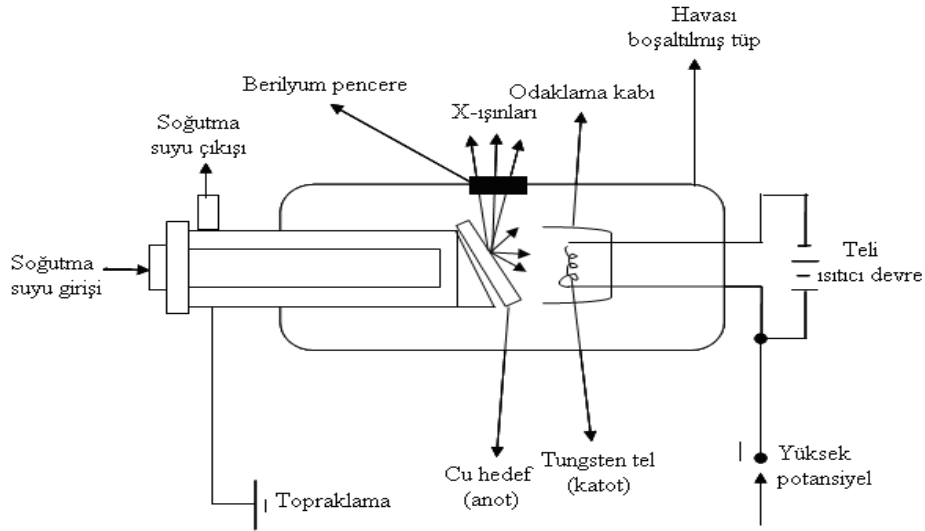
Ölçülebilen Parametreler	Ölçülebilen Malzemeler
Kristal örgü parametreleri	Tek kristal (katı)
Kristal yönelimi	Tek kristal (ince film)
İnce film kristal kalınlığı, yoğunluğu, pürüzlülüğü	Polikristal
Parçacık gözenek büyüklüğü (por size) analizi	Toz örnek

XRD yöntemi, basit inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha kompleks yapıdaki molekülleri içeren materyallerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi edinmeye kadar çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Bu çok yönlü tekniğin temeli, örnekle etkileşerek yansıyan ve girişen (kırınım) x-ışınlarına ait verilerin toplanmasına dayanır.

Her bir materyal için parmak izi hassasiyetinde olan bu kırınım spektrumlarının "Uluslararası Kırınım Veri Merkezi " tarafından belirlenen ve 50 000 inorganik ve 25 000 organik maddeye ait bir veri bankasındaki sonuçlarla karşılaştırılması ile kimliği bilinmeyen doğal veya sentetik materyallerin yapısı aydınlatılmaktadır.

Günümüzde X-ışınları kırınım tekniği, incelenecek örnek türüne bağlı olarak kristaldeki atom düzlemleri arasındaki uzaklığın, kristal boyutunun, kristal kusurlarının ve ayrıca epitaksiyel filmlerdeki gerilimlerin belirlenebilmesi gibi değişik uygulamalara sahiptir.

XRD çalışmalarında, monokromatik X-ışınları (dalga boyu aralığı: 10^{-5} - 10^2 Å) kullanılır. Şek. 2.17.'de gösterildiği gibi bir X-ışınları tüpünde ısıtılan bir katottan (tungsten gibi) yayınlanan elektronlar ~100 kV'luk bir gerilim altında hızlandırılırlar. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anodun elektron kabuklarına girebilirler.



Şekil 2.17. Bir X-ışını tüpünün şeması

Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan

elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, X-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.20)$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada h Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c ışık hızı (3×10^8 m/s), λ ise X-ışınının dalga boyudur.

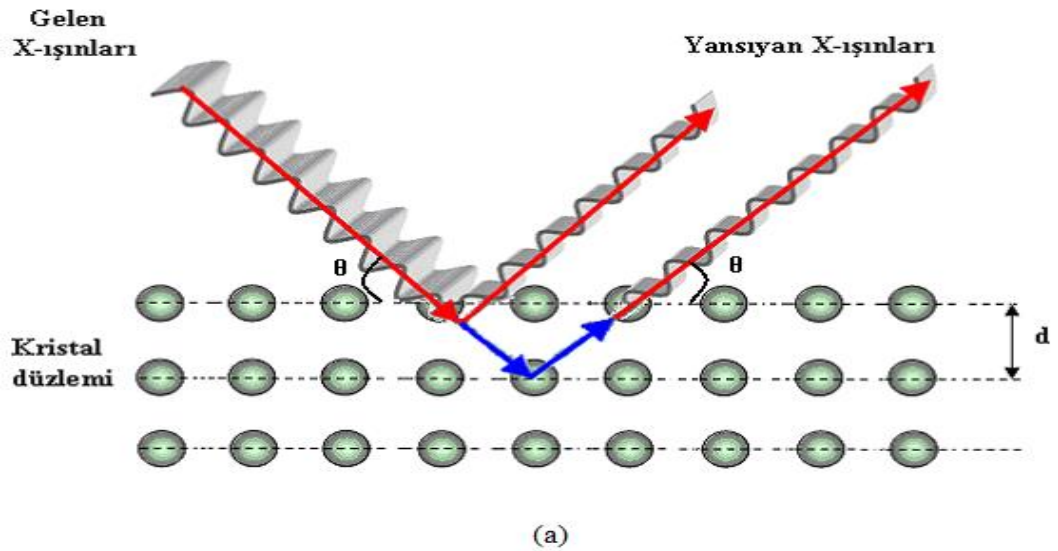
Anoda çarpan elektronlardan bazıları karakteristik X-ışınları üretilmesine sebep olurken, bazıları da frenleme (Bremsstrahlung) ışımaya sebep olurlar. Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen bu elektromanyetik ışınlar, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelirler (Şekil 2.18). Diğer elektromanyetik ışın türlerinde olduğu gibi, X-ışınının elektrik alan vektörüyle ışının içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşme sonucu saçılma meydana gelir.

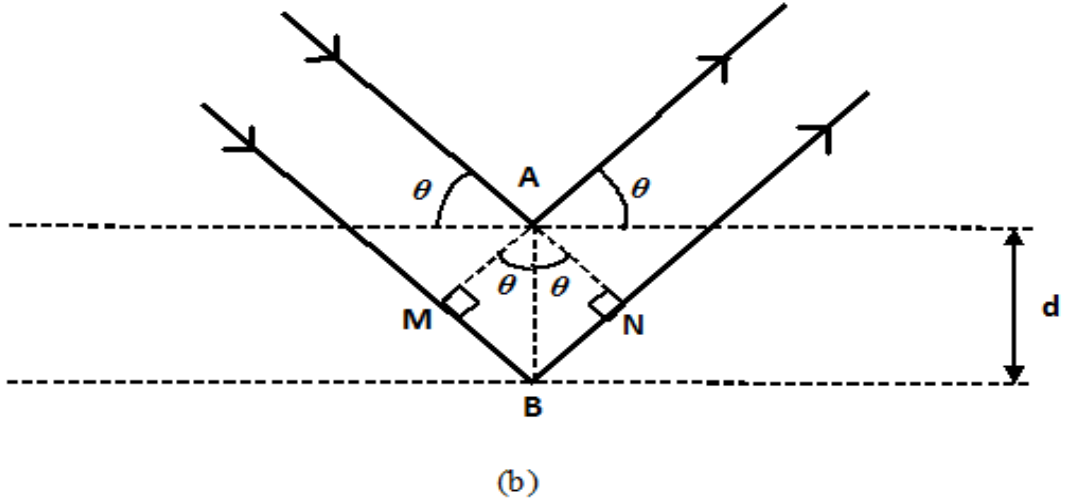
X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışığın dalgaboyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim (olumlu veya olumsuz etki) yaparlar. Bu durum genel olarak kırınım olarak adlandırılır.

Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine de ulaşır yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen x-ışınları demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini söndürürler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım piki gözlemlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli uygun bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, uygun geliş açısında dalga boyunun tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni (pattern) oluşur.

Kırınım deseni elde edebilmek için x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalgaboyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir X-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine, θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, X-ışınları kristal düzleminde aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlemlenir.





Şekil 2.18 (a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi, (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi

Kırınımın meydana gelişi Şek. 2.18.a.'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınlar dedektöre geldiklerinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 2.18 b'de gösterilen MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda (ya da faz içinde) olurlar. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şek. 2.18.b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad (2.21)$$

olarak yazılabilir. $\triangle AMB$ ve $\triangle ANB$ dik üçgenlerinden,

$$\sin \theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (2.22)$$

$$MB = BN = \sin \theta d \quad (2.23)$$

yazılır. Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin \theta \quad (2.24)$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Böylece;

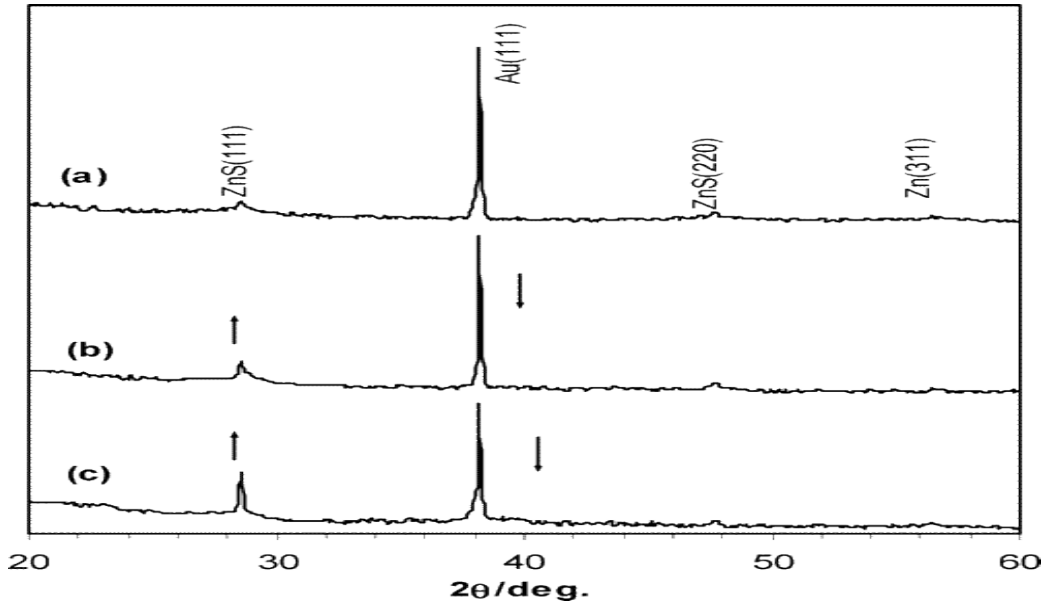
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.25)$$

bağıntısı elde edilir. Burada θ Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalgaboyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder.

Modern x-ışını cihazlarında Şek. 2.18.'de kırınıma uğrayan ışının, kırınım açısını ve şiddetini ölçecek radyasyon sayaçları bulunur. Böylece kırınım açısı 2θ 'nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin (temel sayma) şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. Kristallerde x-ışını kırınımı ve diğer kırınım (elektron ve nötron kırınımı) teknikleri ile kristalin yapısı, mükemmelliği veya fazın saflığı belirlenebilmekte, kristalin doğrultuları tespit edilebilmekte ve kristalin örgü sabitleri bulunabilmektedir. Şek. 2.20.'de tipik bir XRD spektrumu görülmektedir.



Şekil 2.19. XRD cihazı



Şekil 2.20. Au tek kristalinin (111) üzerine çeşitli zamanlarda elektrodepozisyon yöntemi ile yapılan ZnS numunesinin XRD spektrumları

2.7.1. X-ışınları kullanılarak enerji ayrımlı analiz (EDX)

Bu teknikte (EDX) dış kabuğundaki (örneğin 2s kabuğu) bir elektron bir X-ışını yayınlanması ile sonuçlanan daha alt bir kabuktaki bir boşluğu (hole) atlayarak enerjisini düşürür. Bu yayınlanan X-ışınları, emisyon maruz kalan belirli atomların karakteristiğidirler. Bu yüzden bir atomun X-ışınları spektrumu çizelgelerine bakarak bu atom belirlenebilir.

EDX sistemlerinin çoğu kararlı durumdaki numunede X-ışınları uyarlaması oluşturmak için aynı elektron demeti kaynağı kullanan SEM ile koordine edilir. Soğuk bir Si (Li) dedektör (silisyum dedektör içine lityum yerleştirilmiş) X-ışınlarını kaydetmek için kullanılır. Numuneden yayınlanan bir X-ışını dedektör tarafından kaydedilen bir fotoelektron oluşturur. Bu fotoelektron sırasıyla bir elektron-hol çifti oluşturur. Elektron-hol çiftlerinin sayıları veya buna tekabül eden oluşan gerilim pulsunun genliği gelen foton enerjisi ile orantılıdır. Büyütme, sıralama, saymadan sonra ve gerilimler (enerjiler) aralığındaki pulsları kaydeden son spektrum çizilecektir (Aydoğan, 2011).

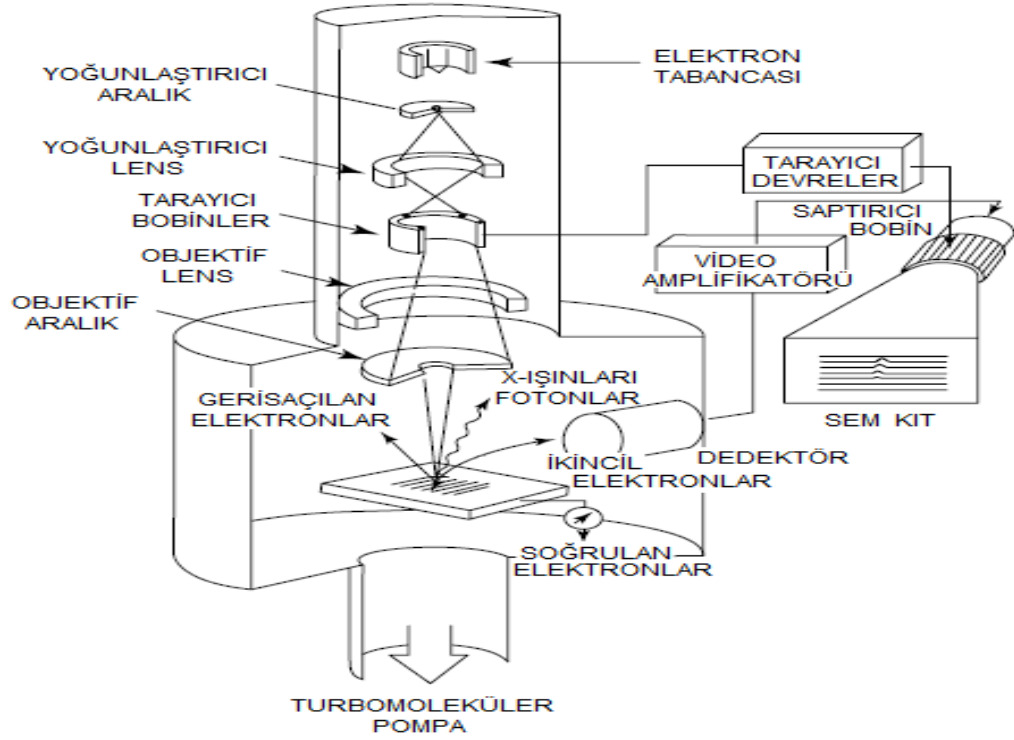
2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) muhtemelen en yaygın olarak kullanılan yarıiletken karakterizasyon aracıdır. Elektronlar bir tungsten katottan termiyonik olarak veya alan emisyonu ile salınırlar ve çok dar bir demet halinde ardışık iki merceğe odaklanırlar. İki çift bobin numune yüzeyinden dikdörtgen bölgesi üstünde demeti yansıtır. Numune üzerine çarpan birincil elektronlar enerjilerini esnek olarak diğer atomik elektronlara ve örgüye transfer ederler. Birçok rasgele saçılma işlemi ile yüzeyi terk eden bazı elektronlar numuneye bakan bir dedektör ile kaydedileceklerdir.

Genellikle dedektör tarafından kaydedilen, birkaç angströmden daha büyük olmayan derinlikten gelen ikincil elektronlardır. Bir foto çoğaltıcı (PMT) amplifikatör

(yükselteç), sinyal veya çıkışı yükseltmek için kullanılır. Araştırma niteliğindeki SEM'ler de genellikle $\sim 50 \text{ \AA}$ çözünürlüğe sahip görüntüler elde etmek için kullanılabilirler.

SEM tekniği ile sadece yüzey görüntüsü elde edilmez, aynı zamanda numune döndürülerek bu teknikle yapı içinde (SEM kesit alanı) farklı tabakaların kalınlıkları hakkında bilgi de elde edilebilir (Aydoğan, 2011).



Şekil 2.21. Bir SEM cihazının şematik gösterimi

2.9. SnS Bileşiminin Özellikleri

Kalay ve sülfürün doğal bağlanma yapısı sebebiyle güçlü düzlemsel kuvvetlerin ve bitişik düzlemde zayıf Van der Waals kuvvetleriyle iki boyutlu yüzey oluşturur (Jain *et al.*, 2013).

IV-VI yarıiletkenler, termoelektrik dönüştürücüler ve güneş hücreleri gibi uzak bölge IR çalışma cihazlarında kullanımı oldukça yararlı olduğu tespit edilmiştir (Singh *et al.*, 1991).

Kalkojenit malzemeler yarıiletken olarak elektro-optik cihazlar, termoelektrik cihazlar ve optik kayıt ortamı için umut verici olduğundan hatırı sayılır ilgi görür (Marcano *et al.*, 2002; Yue *et al.*, 2009).

Kalay sülfür dar bant aralığına sahip yarıiletken davranışı gösterir ve bu özelliği ile çeşitli elektronik cihazlarda kullanılmıştır (Hankare *et al.*, 2008). Kalkojenit malzemeler arasında, SnS fotoelektrik enerji dönüşüm aparatı ve yakın kızılötesi (NIR) dedektör malzemelerin imalatı için düşük toksitesi ile fotoiletken olarak dikkat çekmiştir (Thangaraju *et al.*, 2000; Yue *et al.*, 2009).

SnS filmler için optik bant aralığı 1,0-1,5 eV arası değişir. SnS ince filmler geniş optik soğurma katsayısına $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ve yüksek fotoelektrik dönüşüm verimliliğine (%25 kadar) sahiptir (Tanusevski *et al.*, 2003). Bu fenomenler SnS güneş hücreleri olarak kullanılmak üzere uygun elektrik ve optik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, SnS potansiyel olarak fotovoltajik malzeme ve holografik kayıt ortamı olarak kullanılabilir (Yue *et al.*, 2009).

Islak kimyasal yöntemle SnS filmlerin maksimum bant aralığı 1,78 eV bildirilmiştir (Sohila *et al.*, 2011). Kimyasal banyo birikimi ile yapılmış SnS filmler için en düşük bant aralığı 1,12 eV olarak bildirilmiştir (Gao *et al.*, 2011; Jain *et al.*, 2013).

Ghosh *et al.*,2008 göre SnS filmlerinin bazı benzersiz özelliklerini şöyle açıklanabilir;

1. SnS filmlerin bant aralığının Si ve GaAs'kinin arasında yer alması,
2. SnS filmlerin yüksek soğurma katsayısı $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ yakınlarında olup CdTe'ün temel soğurma şiddetine benzer,
3. Toksik olmayan S, Sn ve her ikisini oluşturan malzemeler bol ve ucuzdur.

3. METARYAL ve YÖNTEM

İnce film büyötmek için kullanılan çeşitli teknikler vardır. Bu teknikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- 1) Chemical Bath Deposition (CBD) Kimyasal Banyo Yoluyla Biriktirme veya çökeltme
- 2) Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR)
- 3) Vacuum Evaporation Vakum Ortamında Buharlaştırma
- 4) Sputtering Saçtırma
- 5) Spray Pyrolysis (SP)
- 6) Chemical Vapor Deposition (CVD) Kimyasal Buhar Depozisyonu
- 7) Molecular Beam Epitaxy (MBE)
- 8) Electrostatic Spray Assisted Vapour Deposition (ESAVD)
- 9) Dip Coating Method Daldırma Yöntemiyle Kaplama
- 10) Physical Vapor Transport (PVT)
- 11) Hot Wall Deposition
- 12) Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) Metal-Organik Kimyasal Buhar Depozisyonu

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

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

İnce filmlerin oluşumunda en yeni çözelti tekniklerinden birisi, SILAR tekniğidir. SILAR, taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki ardışık reaksiyonları içeren sulu

çözelti tekniğidir. İnce filmlerin, her bir türün iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisine taban malzemenin belli bir sıra ile batırılarak, taban malzeme üzerinde çökmesi ile oluşmasını sağlayan basit bir tekniktir. SILAR tekniği ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda ve çözeltileri kaplayan basınç altında gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı (polyester gibi) çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Bir düşük sıcaklık işlemi olduğu için taban malzemenin oksidasyonu ve korozyonu da önlenir. SILAR tekniği ile iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncüllerin konsantrasyonu, karşıt iyonları, öncül çözeltilerin pH'sı ve yüzeye tutunma, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir.

Sıralı iyonik tabaka adsorption ve reaksiyonu (SILAR) metodu, modifiye edilmiş kimyasal banyo çökeltmesi yöntemi olarak da bilinir. Basitliğine rağmen SILAR yöntemi birçok avantaja sahiptir:

- i. Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılanmak için, sadece onu katyonik çözeltini bazı formlarına katmak suretiyle aşırı derecede kolay bir yol sağlar.
- ii. Kapalı buhar çökeltme metodundan farklı olarak SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum yöntemin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar.
- iii. Çökeltme oranı ve filmin kalınlığı, çökeltme döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir.
- iv. Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha az sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir.

- v. Radyo frekansı manyetron püskürtme (RFMS) yöntemi gibi yüksek enerjili metotlardan farklı olarak çökeltilecek materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz
- vi. Altlık malzeme, boyutlar ve onun yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur.

Bundan başka diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır. Cam beherler içerisinde gerçekleştirilebilir. Başlangıç malzemeleri çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı çok çeşitli altlıklar kullanılabilir. Böylece çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey çökeltme için uygun altlık olacaktır. Metalik taban malzemelerinin korozyonu veya oksidasyonundan kaçınmak için çökeltme oda sıcaklığında veya civarında gerçekleştirilir.

Stokiyometrik çökeltme kolaylıkla elde edilebilir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir ve en iyi yönelim ve en iyi tanecik yapısı elde edilebilir. Kimyasal banyo çökeltmesi yönteminde, metal kalojenit yarıiletken ince filmlerin çökertilmesi, altlık malzemenin metal ve kalojen iyonlar ihtiva eden sulandırılmış kimyasal banyo ile temasının sürdürülmesi neticesinde meydana gelir. İnce film, iyonik ürünler çözünürlük ürünlerini aştığı zaman altlık üzerinde oluşmaya başlar. Bununla birlikte bu durum çözelti içinde önlenmesi mümkün olmayan bir çökelmeye neden olur ve sonuçta materyal kaybı ortaya çıkar.

Bu istenmeyen çökeltme olayından kurtulmak için kimyasal banyo çökeltmesi (CBD) yöntemi modifiye edilerek, sıralı iyonik tabaka yüzeye tutunma ve reaksiyonu (SILAR) yöntemine dönüştürülür. Bu modifikasyonda taban malzeme birbirinden ayrılmış katyonik ve anyonik çözeltiler içerisine ayrı ayrı daldırılır ve her bir daldırma işleminin ardından iyonlardan ayrıştırılmış su içerisinde çalkalanır.

İyonlardan ayrıştırılmış su içerisindeki durulama zamanı iyonik tabakaların oluşumunda önemlidir. Böylece malzemenin çökmesinden bir başka deyişle malzeme kaybından SILAR yöntemiyle kaçınılmış olur.

SILAR yöntemi, nispeten yeni ve üzerinde az çalışılmış bir yöntemdir. İlk defa 1985 de Risto diğerleri tarafından bildirilmiştir. Bu metoda SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında atfedilmiş, Nicolau ve meslektaşları tarafından ZnS, CdZnS ve CdS ile alakalı olarak yapılan çalışmada tartışılmıştır. SILAR yöntemi I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI, ikili ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü kalojenit ve muhtelif filmleri büyütme için kullanışlı bir yöntemdir. SILAR yöntemi temel olarak çözeltideki iyonların yüzeye tutunma ve reaksiyonu ve her bir daldırma işlemi sonrasında çözeltideki homojen çökmeden kaçınmak için deiyonize su ile durulama işleminden ibarettir.

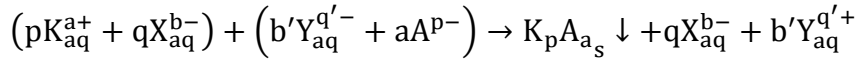
Taban malzeme üzerinde bir maddeyi diğer madde üzerinde biriktirme işlemi SILAR yönteminin temel yapıtaşıdır ve adsorption olarak bilinir. Adsorption terimi bir sistemin iki fazı arasındaki ara yüzey tabakaları olarak tanımlanabilir. İki heterojen fazın birbirleriyle kontak haline getirilmesi sonucunda, adsorption olayının gerçekleşmesi beklenebilir. Bu nedenden dolayı gaz-katı, sıvı-katı ve gaz-sıvı üç mümkün adsorption sistemidir. Adsorption, taban malzemenin yüzeyi ile iyonlar arasında gerçekleşen bir ekzotermik yüzey işlemidir ve çözeltideki iyonlarla taban malzemenin yüzeyi arasındaki çekici kuvvetlerden kaynaklanır.

Bu kuvvetler bağlayıcı kuvvetler, Van-der Waals kuvvetleri veya kimyasal çekim kuvvetleri olabilir. Taban malzeme yüzeyindeki atom veya moleküller, başka atom veya moleküller tarafından her yönden sarılmış durumda değildirler. Bu nedenden dolayı taban malzemenin parçacıklarına tutunan dengelenmemiş veya artık kuvvetler mevcuttur. Dolayısıyla atomlar taban malzeme yüzeyine tutunabilirler. Çözeltinin sıcaklığı, basıncı, altlık malzemenin doğası, çözeltinin konsantrasyonu ve taban malzemenin yüzey alanı gibi etkiler adsorption işlemini etkiler. Önceden taban

malzeme yüzeyine yapışan madde (katyonlar) ile sonradan yapışan madde (anyonlar) arasında meydana gelecek reaksiyon, istenilen ince filmi oluşturur.

3.1.1.SILAR tekniğinin oluşum temelleri

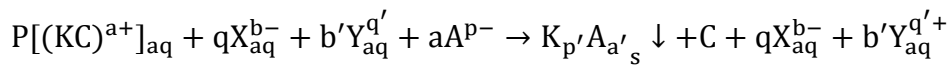
SILAR yöntemi taban malzeme yüzeyinde ardışık reaksiyonlara dayanır. Her bir reaksiyonu, katı faz ile çözünmüş iyonlar arasında heterojen reaksiyona imkân sağlayan durulama işlemi izler. SILAR, suda çözünmeyen veya K_pA_a tipinde iyon kovalent bileşiklerin ince filmlerini, taban malzeme yüzeyine yapışan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



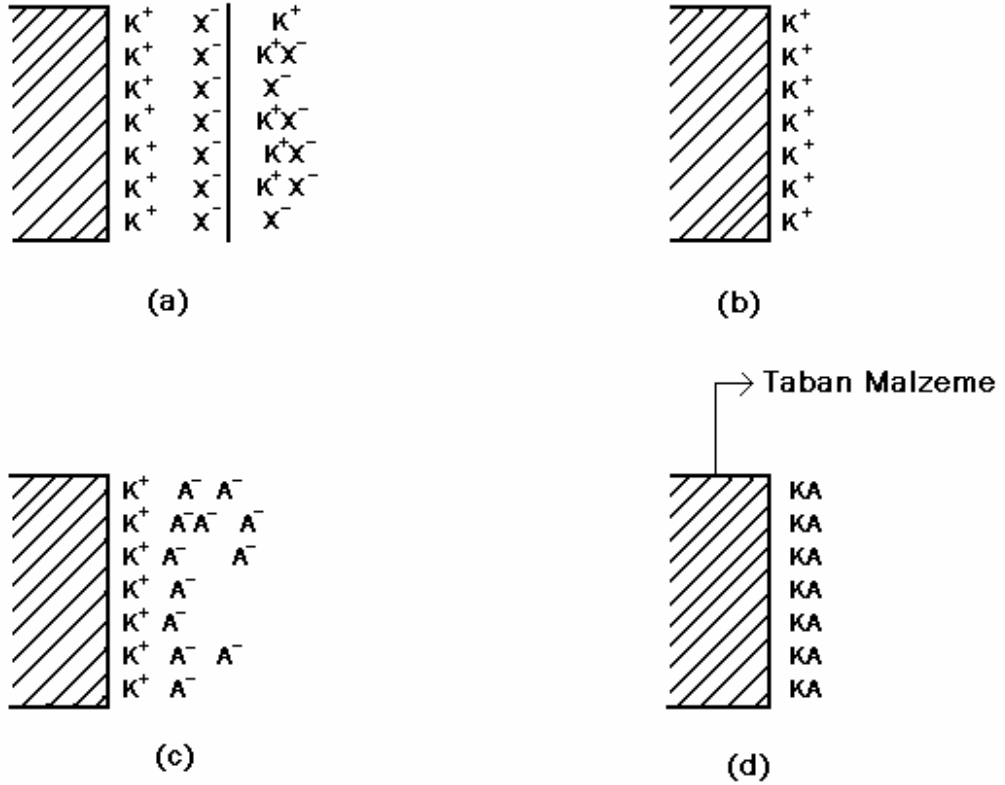
İle birlikte

$$ap = bq = b'q' \quad (3.1)$$

Burada K katyonu (Cd^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Cu^+ , In^{+3} vs.), p katyonların sayısını, a katyonun üzerindeki yükünün sayısal değerini, X katyonik çözeltideki negatif yüklü iyonu (SO_4^{-2} , NO^{-3} , Cl^-), q katyonik çözeltideki X'in sayısını, b X'in üzerindeki yükünün sayısal değerini, b' anyonik çözeltideki Y'nin sayısını, q' Y'nin üzerindeki yükünün sayısal değerini, Y kalojen iyon tutunan iyonu, A anyonu (O, S, Se ve Te), a' ise anyon sayısını gösterir. Kompleks terim kullanılarak yukarıdaki reaksiyon,



şeklinde yazılabilir. Burada C kompleks terimidir. Şek. 3.1.'de SILAR'ın temel basamaklarını gösterir. Bu da adsorption, durulama (1), reaksiyon ve durulama (2) şeklinde en az dört adımda gerçekleşir.



Şekil 3.1. SILAR yönteminin sistematik diyagramı: (a) K^+X^- adsorptionu ve elektriksel ikili katmanın oluşumu, (b) durulama (I) fazla ve yapışmayan K^+ ve X^- iyonlarının uzaklaştırılması, (c) daha önce yapışan K^+ iyonları ile A^- iyonlarının KA oluşturacak şekilde reaksiyona girmesi, (d) taban malzeme yüzeyinde oluşan KA bileşiğinden fazla ve reaksiyona girmeyen parçacıkların uzaklaştırılması

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

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

Reaksiyon: Bu adımda anyonik öncül çözelti içindeki anyonlar sisteme dâhil olur.

$KpAa$ 'nın sahip olduğu düşük kararlılıktan dolayı yüzeyde katı bir madde oluşur. Bu basamakta taban malzeme yüzeyinde pK^{a+} ve aA^{p-} iyonları arasında reaksiyon gerçekleşir.

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

Bu döngüyü tekrar etmek suretiyle $KpAa$ şeklindeki ince film malzemesi büyütülebilir.

Yukarıda bahsedilen adımları takip ederek, tek bir döngüde filmin kalınlığındaki maksimum artışın teorik olarak tek bir katman olacağı söylenebilir. Bunun sonucu $KpAa$ bileşiğinin tek bir tabakasıdır. Ölçülen toplam film kalınlığını reaksiyon sayısına bölerek, büyüme oranı tespit edilebilir. Bu sayısal değer belirtilen koşullardaki büyüme oranını verir. Eğer ölçülen büyüme oranı malzemenin örgü parametresini aşarsa, çözeltilde homojen bir çökeltme meydana gelebilir. Buna karşın pratikte kalınlık tek bir tabakadan az veya çok olabilir. Bu nedenden dolayı işlem, taban malzemeyi ardışık olarak büyütülmek istenen malzemenin çözünebilir tuzlarını içeren çözeltilere ve daha sonra da yüksek oranda saflaştırılmış de iyonize su içerisine daldırmak suretiyle devam ettirilir.

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

3.2. Çözeltilerin Hazırlanması

SnS yarıiletken filminin SILAR metodu ile büyütülebilmesi için, uygun değerlikli Sn ve S iyonlarını içeren çözeltiler ayrı ayrı hazırlanmıştır. Sn kaynağı olarak $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve S kaynağı olarak ise Na_2S bileşikleri kullanılmıştır.

3.2.1. SnCl_2 çözeltisinin hazırlanması

Kalay kaynağı olarak kullanılan $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu formül ağırlığı 225,63 g/mol olan ve suda çözünmeyen bileşiktir. Suda çözünmesi için ve çözeltinin pH'ını düzenlemek amacı ile birkaç damla hidroklorik asit damlatıldı (Gao *et al.*, 2010; Patel *et al.*, 2013; Mariappan *et al.*, 2011).

Yapılan çalışmada amaca uygun olarak 0,1 molaritelerde çözeltileri hazırlamak için, uygun miktarlarda $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu 50 ml deiyonize su içerisinde, oda sıcaklığında çözülmüştür. Beklenen çözeltide herhangi bir çökme olmadığı gözlenmiştir.

3.2.2. Na_2S çözeltisinin hazırlanması

Sülfür kaynağı olarak kullanılan Na_2S bileşiği formül ağırlığı 78,0445 g/mol olan bir bileşiktir. 0.1 M için 0,39 g Na_2S , 50ml deiyonize suda oda sıcaklığında karıştırılarak çözülmek suretiyle hazırlanmıştır.

Yukarıdaki her iki çözeltinin hazırlanmasında, kullanılan tuzların tartım işlemi on binde bir hassasiyetli (0,0000g) GEC Avery marka elektronik terazi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ve Na_2S çözeltisi ise her defasında, büyütme işleminin hemen öncesinde yeniden hazırlanmıştır.

3.3. Altıkların Hazırlanması

Kalınlığı 1mm ve kenar uzunlukları yaklaşık olarak 1cm ve 1cm olan mikroskop camları (lam) taban malzemesi olarak kullanılmıştır. Mikroskop camları, öncelikle arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandıktan sonra etanol içinde 10 dakika olarak temizlenmiştir. Temizlenmiş mikroskop camları kurutulduktan sonra ve deiyonize su ile tekrar temizlenmiştir.

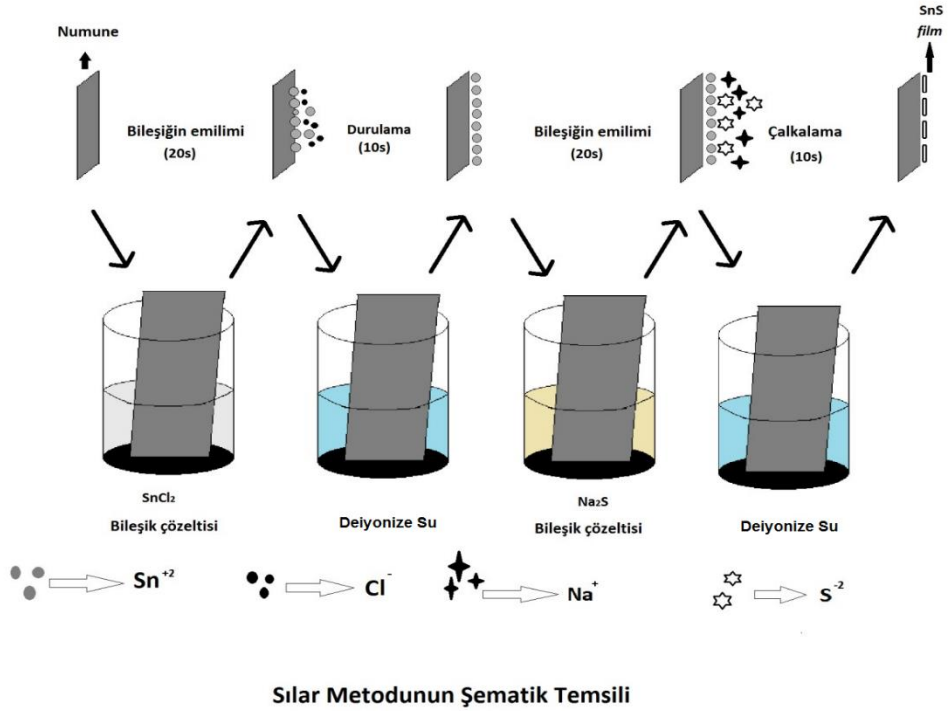
3.4. SnS İnce Filminin Üretimi

SnS ince filmlerin üretimi, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve Na_2S çözeltileri kullanılarak SILAR tekniği ile gerçekleştirildi. İşlemler oda sıcaklığında ve kullanılan çözeltileri çevreleyen atmosfer basıncı altında yapıldı. SnS ince filmlerinin üretimi için, SILAR tekniğinin deneysel uygulaması şu şekildedir:

Tablo 3.1. SnS ince filmlerinin büyümesi için kullanılan parametreler

Parametreler	Kullanılan Çözeltiler		
	Kalay Klorür (SnCl_2)	Deiyonize Su	Sodyum Sülfür (Na_2S)
Konsantrasyon	0,1M	-	0,1M
Daldırma süresi (saniye)	20	10	20
SILAR döngü sayısı	20, 25, 30, 35		

Kalay (Sn^{+2}) iyonları için Molarite 0,1M sabit tutularak $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ve Sülfür (S^{-2}) iyonları içinde konsantrasyon 0,1M sabit tutularak Na_2S kaynak çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 3.2. SnS ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinin şematik gösterimi

SnS ince filminin SILAR tekniği ile oluşma mekanizması Şek. 3.2.'de gösterilmektedir. Taban malzeme, öncelikle şekilde de gösterildiği gibi $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine batırılıp 20 saniye tutulur, böylece kalay (Sn^{+2}) ve az miktarda klor (Cl^-) iyonları yüzeyde toplanmaya başlar. Taban malzeme deiyonize su içerisinde 10 saniye çalkalanarak Cl^- ve zayıf bağlı Sn^{+2} iyonlarının yüzeyden ayrılmaları sağlanır. Sonra taban malzeme, Na_2S içerisine batırılıp 20 saniye tutulur. Böylece sülfür iyonları (S^{-2}), önceden yapışmış Sn^{+2} iyonları ile reaksiyona girer. Son olarak taban

malzeme reaksiyona girmeyen zayıf bağlı sodyum (Na^+) ve (Cl^-) iyonlarının uzaklaştırılması için deiyonize su içerisinde 10 saniye çalkalanır. Böylece bir SILAR döngüsü tamamlanmış olur.

Bu şekildeki SILAR döngülerinin tekrarlanması neticesinde taban malzeme üzerinde SnS ince filmi büyütülmüş olur. Yapılan denemelerde, SILAR döngü sayısı çeşitli değerlerde tekrarlanmış 20 turdan az sayıdaki döngüler neticesinde elde edilen filmlerin homojen olmadığı ayrıca SILAR döngü sayısının 35'i aşması durumunda ise oluşan filmlerin homojenliğinin gözle görülür bir şekilde bozulduğu ve filmler üzerinde tortu oluştuğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, SILAR döngüsü 20, 25, 30, 35 kez tekrarlanarak farklı kalınlıkta SnS ince filmler elde edilmiştir.

3.5. Tavlama İşlemi

Elde ettiğimiz SnS ince filmlerimiz için uygun tavlama sıcaklığını literatür taramasından belirleyerek 300°C olarak belirledik. Tavlama süresini 300°C 'de 10 dk tavladıktan sonra sıcaklığı yavaşça cihazın kendisinin düşürmesini sağladık. Vakum ortamı ve N_2 gaz ortamı imkânlar dâhilinde olmadığından tavlama işlemi atmosferik ortamda gerçekleştirdik. Bu işlem için Protherm PTF 14/75/610 marka fırın tercih ettik. Tavlama işlemimiz sıcaklığın düşmesiyle birlikte toplamda 2 saat 30 dakika kadar sürdü.

3.6. Film Kalınlığının Ölçülmesi

Hazırlamış olduğumuz SnS ince filmlerimizin kalınlık ölçümlerini TT-90 Spektroskopik Elipsometre cihazında karanlık bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Gelme açısını 55° olarak ayarladık. SnS ince filmleri cihazın bölmesine yerleştirerek cihaza bağlı bilgisayarımızdan TT-90 programı aracılığıyla gerekli ölçümlere ayarlarını yaptık. Hava ortamın da çalıştığımız için kırılma indisini 1 olarak mevcut programa tanımladık. Elde ettiğimiz deseninin grafiğini programda kayıtlı olan cam altlığına uygun parametreyi ve üzerine kaplamış olduğumuz SnS yarıiletkenin

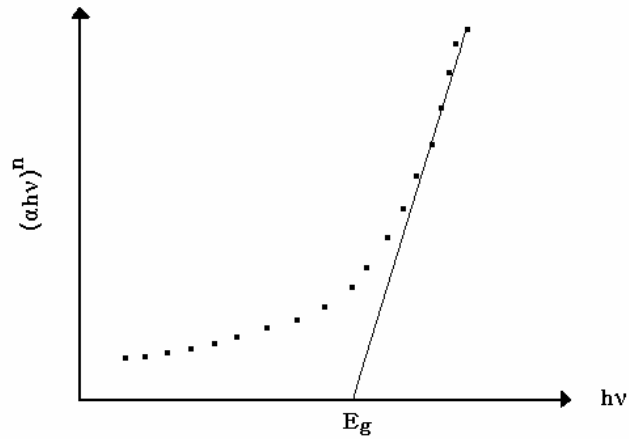
parametrelerini seçerek programın hata oranıyla birlikte kalınlığı tayin etmesini sağladık. Film kalınlık ölçümlerini tavllanmış filmler için yineledik.

3.7. Soğurma Yöntemiyle Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

Yasak enerji aralığının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biriside soğurma yöntemidir. Bu yöntemle yasak enerji aralığını belirlemede soğurma katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki,

$$(\alpha h\nu)^n \approx (h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

ifadesinden yararlanılır. Bu denklemde h Planck sabiti, α soğurma katsayısı ve ν ise frekanstr. Soğurma yönteminde $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilir (Şekil 3.4.). Bu değişimin lineer kısmı için çizilen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği noktadaki $[(\alpha h\nu)^n] = 0$ enerji değeri incelenen malzemenin yasak enerji aralığı değerini verir. Eş. 3.3.'de $n=2$ ise malzeme direkt bant aralığına, $n=1/2$ ise indirekt bant aralığına sahip olacaktır.



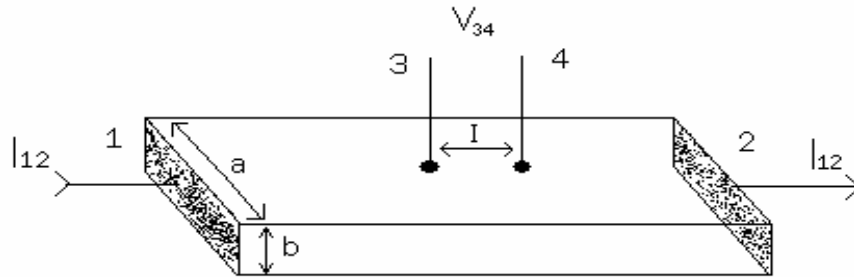
Şekil 3.3. $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi

Bu bilgiler çerçevesinde spektrometremizde soğurma ölçümlerini aldık ve verileri grafik olarak düzenleyerek Eş. 3.3.'ten yararlanarak bant aralığını tespit ettik. Tavlama işleminden geçen filmlerimiz içinde aynı işlemleri tekrarlayarak bant aralığını tespit ettik.

3.8. Yarıiletkenlerin Özdirencinin İki Prob Yöntemiyle Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki problu, dört problu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken belli bir bölgedeki elektriksel potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemin temelidir.

İki problu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört problu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir. İki problu yöntemde kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alana sahip olmalıdırlar. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde akım için kullanılan omik kontaklar bulunmalıdır.



Şekil 3.4. İki problu yöntemle özdirenç ölçme devresi

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

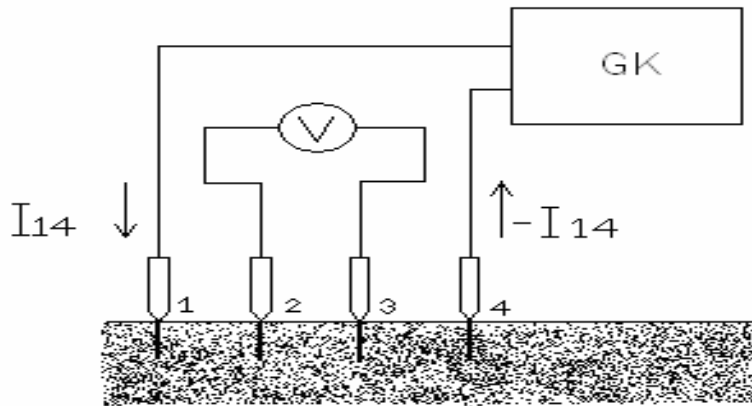
Homojen bir örnekte özdirencin değeri şu şekilde verilir.

$$\rho = \frac{S V_{34}}{\ell I_{12}} \quad (3.3)$$

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

Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman Eş. 3.4. ile hesaplanan öz direncin birimi $\text{ohm} \times \text{cm}$ olur. Öz direnç ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli voltmetreler kullanılmaktadır.

Dört problu yöntem yarıiletkenlerin öz direnç ölçümlerinde en çok kullanılan yöntemdir. Örnek şeklinin düzgünlüğüne ve kontakların tam omikliğine bu yöntemde gerek duyulmamaktadır. Dört problu yöntemi kullanmak için örneğin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontak sisteminin boyutlarından daha büyük olmalıdır. Bu ölçümlerde küçük alanlı dört kontak, örneğin düzlemsel yüzeyine yerleşmektedir (Şekil 3.6.).



Şekil 3.5. Dört prob yöntemiyle öz direnç ölçme devresi (GK güç kaynağıdır)

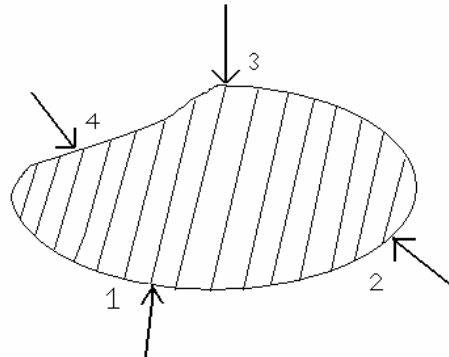
İki dış (1 ve 4) kontakta akım (I_{14}) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki gerilim (V_{23}) ölçülür. Birbirinden eşit uzaklıkta (l) yerleşen dört kontaklı bir sistem kullanıldığında örneğin öz direnci,

$$\rho = 2\pi l \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (3.4)$$

formülü ile hesaplanabilir.

Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman öz direncin birimi ohm×cm olur. Dört probu yöntemle öz direnç ölçümü için kullanılan elektrik devre çok basittir (Şek. 3.6.). Elektrik güç kaynağından akım 1 ve 4 kontaklarından geçirilmektedir. 2 ve 3 kontakları arasındaki gerilim yüksek iç dirençli voltmetre ile ölçülmektedir. Ölçümler örneğin ısınmaması için düşük akım değerlerinde gerçekleştirilmektedir. Dört probu yöntem ile silisyum kristalinin öz direnci \pm %5 hata ile ölçülebilmektedir.

Wan der Pauw yöntemi, serbest formlu düzlemsel plaka şeklindeki örneklerin öz direnç ölçümlerinde geniş olarak kullanılmaktadır. Bu ölçümler için örneğin kenarının dört noktasına omik kontaklar yapılıdır (Şek. 3.7).



Şekil 3.6. Wan der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi

Önce 1 ve 4 kontaklarından akım (I_{14}) geçirilir, 2 ve 3 kontakları arasındaki gerilim farkı (V_{23}) ölçülür ve aşağıdaki formüle göre direnç R_1 hesaplanır.

$$R_1 = \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (3.5)$$

Daha sonra 1 ve 2 kontaklarından akım (I_{12}) geçirilir ve 3 ve 4 kontakları arasındaki gerilim farkı (V_{34}) ölçülür ve R_2 direnci,

$$R_2 = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (3.6)$$

eşitliğinden bulunur. Wan der Pauw yönteminin teorisine göre, direncin bu iki değeri ve örneğin öz direnci arasındaki ilişki,

$$\rho = \frac{\pi b}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (3.7)$$

ile verilir. Burada b örneğin kalınlığı, $f(R_1/R_2)$ düzeltme fonksiyonudur. R_1/R_2 oranının birden çok az farklı olduğu durumda, bu yöntemle örneklerin öz direnci çok yüksek bir doğrulukla ölçülebilmektedir. Kontakların alanı büyüktür ve örneğin kenar yüzeyinden düzlem yüzeyine yayıldığı durumda öz direnç ölçü hataları artmaktadır. Bu hataların sebeplerini ortadan kaldırmak veya azaltmak için özel geometrik formlu örnekler kullanılmaktadır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Büyütülen SnS ince film örnekleri üzerinde yapılan optik soğurma, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu),EDX(Enerji Ayrımlı Analiz),film kalınlıkları, elektriksel ve x-ışını kırınım ölçümleri yapılmış ve elde edilen veriler bu bölümde sunulmuştur.

4.1. SnS İnce Filmlerin Kalınlıkları

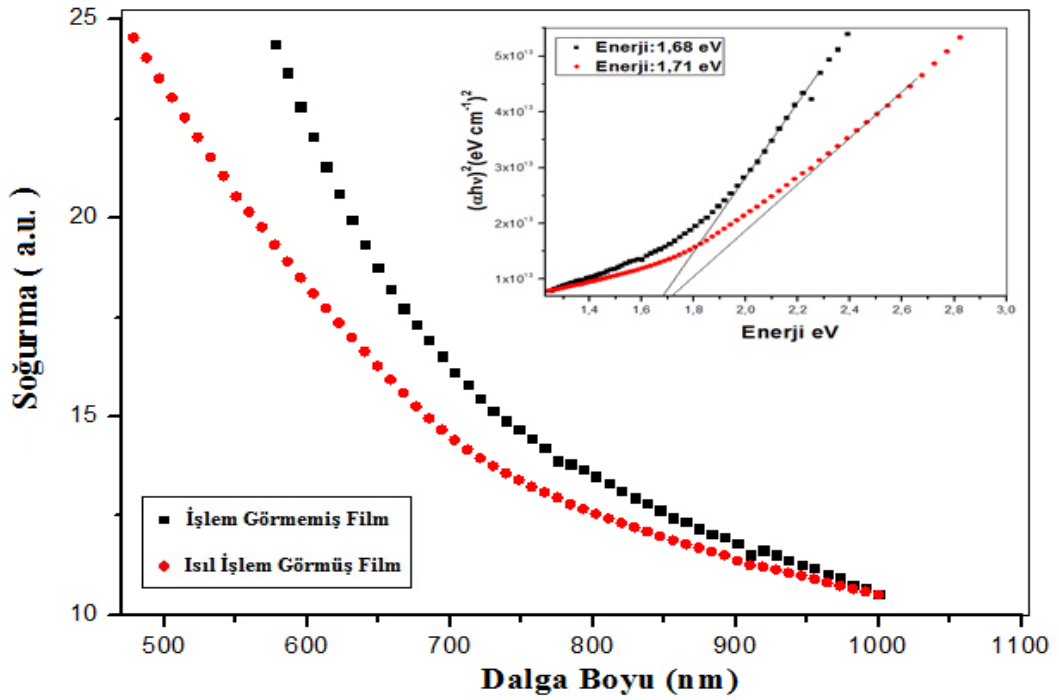
SILAR metoduyla hazırlanan SnS ince filmlerin kalınlıkları Elipsometri yöntemiyle elde edilmiştir. Hazırlanan SnS ince filmlerin tur ve tavlamaya bağlı kalınlık ölçümleri üniversitemizin sahip olduğu TT-90 Spektroskopik Elipsometre cihazında karanlık bir ortamda alınmıştır.

Tablo 4.1. SnS ince filmlerin tur sayısı ve tavlama işlemine göre kalınlıkları

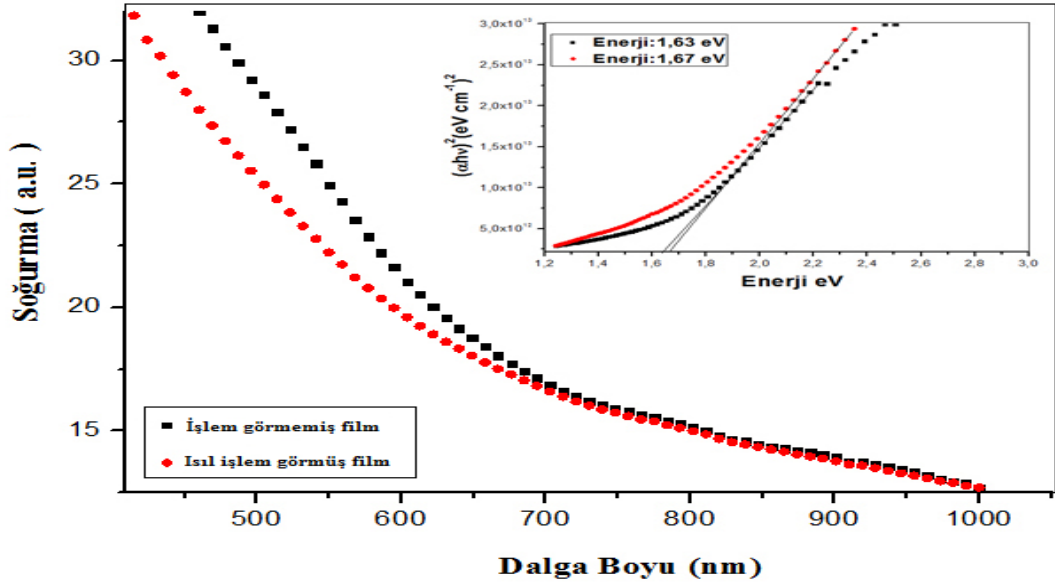
Tur Sayıları	Tavlanmayan Filmler	Tavlanan Filmler (300°C)
20	47,24 nm ± % 1,24	37,37 nm ± % 0,86
25	65,79 nm ± % 2,56	53,28 nm ± % 2,38
30	111,04 nm ± % 2,8	84,70 nm ± % 4,15
35	128,71nm ± % 3,3	127,61nm ± % 3,91

4.2. SnS İnce Filmlerin Soğurma Grafikleri

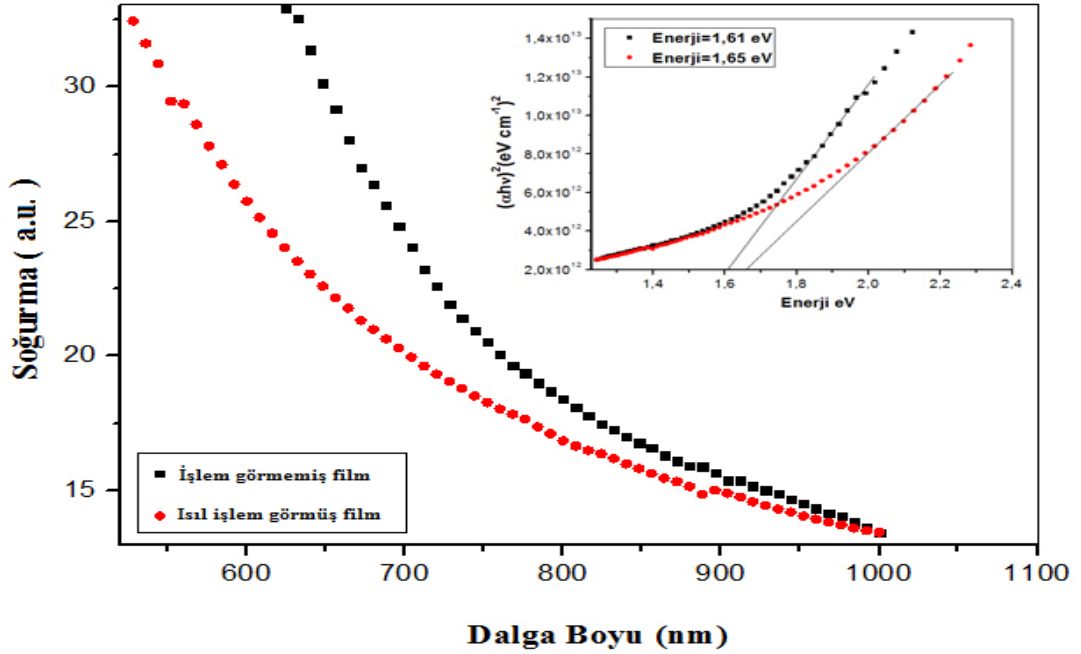
SILAR yöntemi kullanılarak hazırlanan SnS ince filmlerin yasak enerji aralığı, soğurma yöntemi kullanılarak belirlendi. Tavlamaya ve tur sayısına bağlı olan kalınlığın yasak enerji aralığı üzerine olan etkisi araştırıldı. Soğurma yöntemi için 200-1100 nm dalga boyu aralığına sahip Perkin Emler UV/VIS spektrometre kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında alınan soğurma ölçümleri kullanılarak soğurma spektrumu ve $(\alpha hv) = A(hv - E_g)^{1/2}$ denklemine göre $(\alpha hv)^2$ ($eVcm^{-1}$)²'nin enerjiye bağlı grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler yardımıyla ince filmlerin yasak enerji aralığı belirlenmiştir. Tavlama işlemine tabi ve tur sayılarına göre ayrı ayrı sınıflandırılmış grafikler Şek. 4.1.-4.6.'da sunulmuştur.



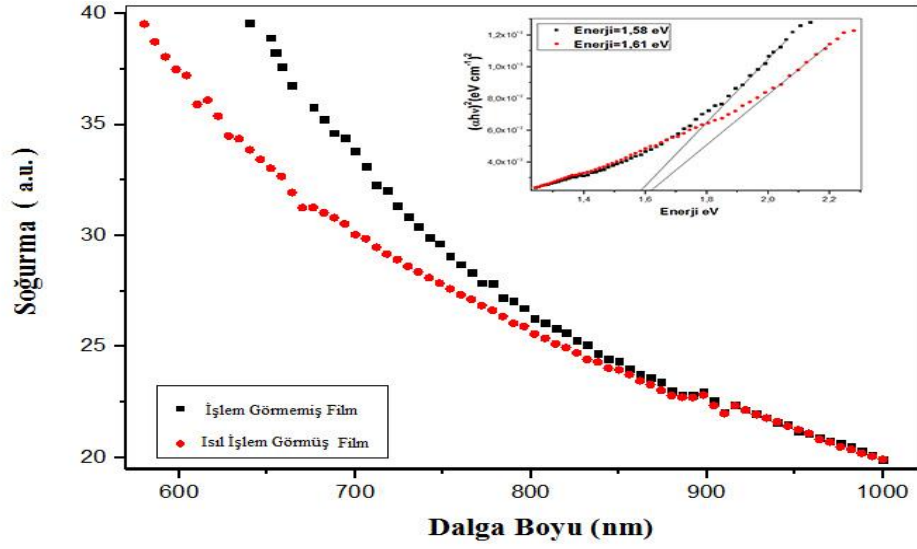
Şekil 4.1. 20 turda SnS ince filmlerin tavlamaya göre oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye göre değişimi



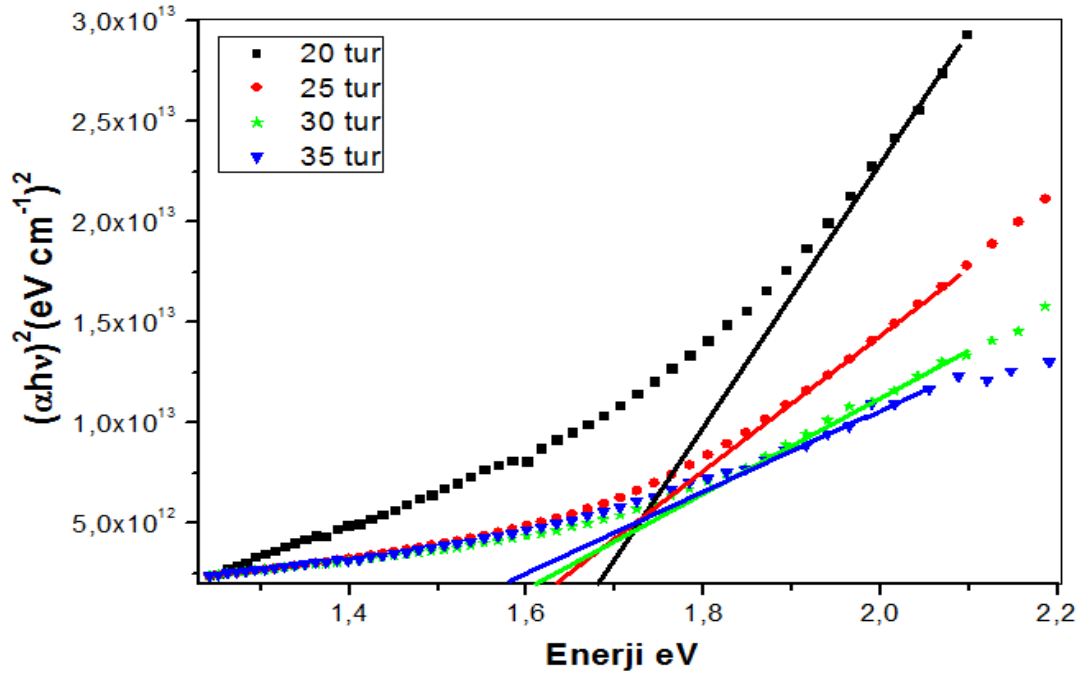
Şekil 4.2. 25 turda SnS ince filmlerin tavlamaya göre oda sıcaklığındaki soğurma spektrumunu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye göre değişimi



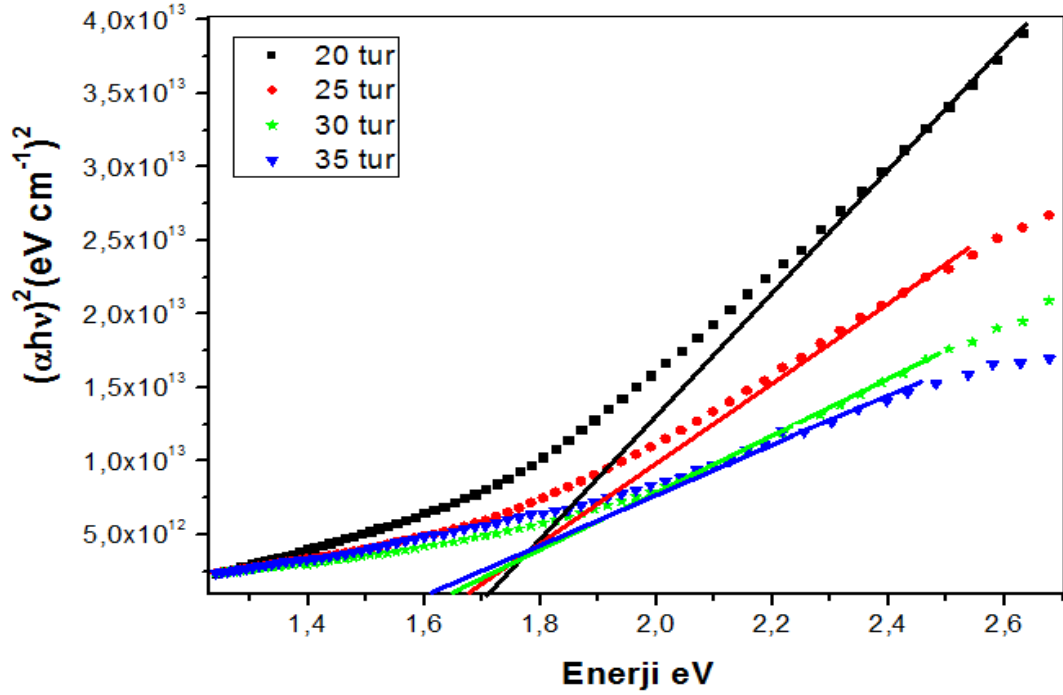
Şekil 4.3. 30 turda SnS ince filmlerin tavlamaya göre oda sıcaklığındaki soğurma spektrumunu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye göre değişimi



Şekil 4.4. 35 turda SnS ince filmlerin tavlamaya göre oda sıcaklığındaki soğurma spektrumunu ve $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye göre değişimi



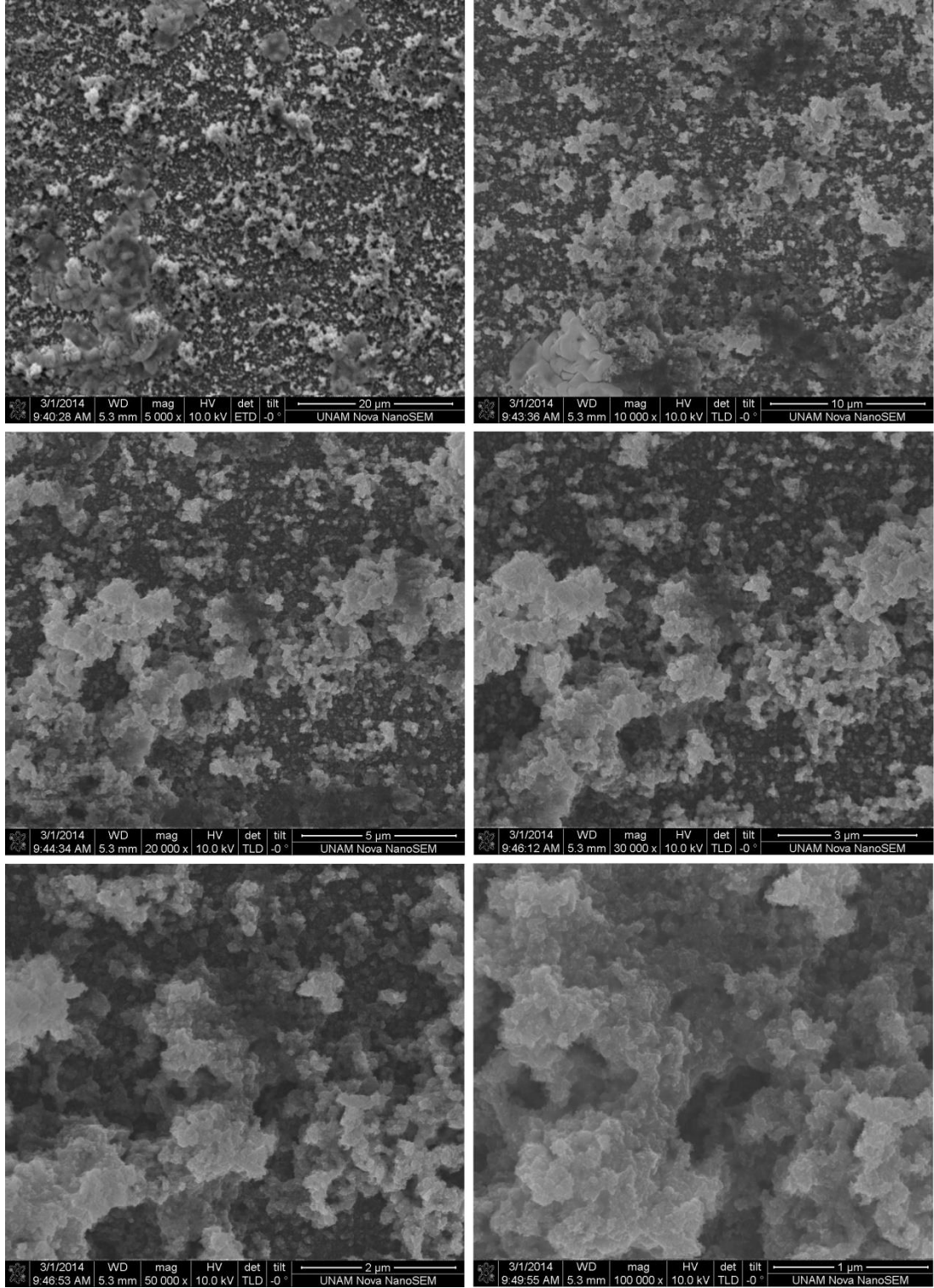
Şekil 4.5. Tavlama işlemine tabi olmayan SnS ince filmlerin farklı tur değerlerine göre $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye göre değişimi



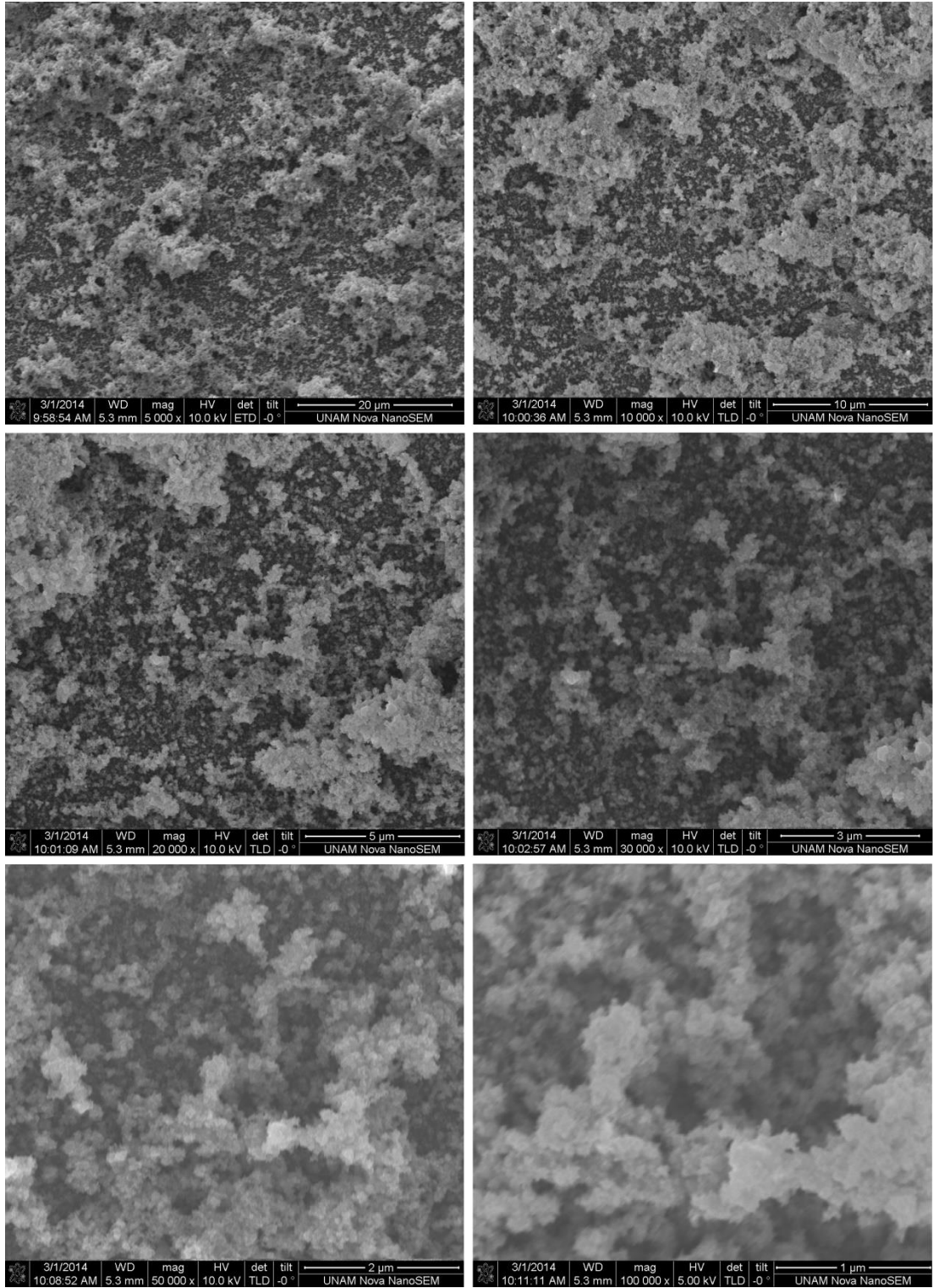
Şekil 4.6. Tavlanan SnS ince filmlerin farklı tur değerlerine göre $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye göre değişimi

4.3. SnS İnce Filmlerin Yüzey Görüntüleri

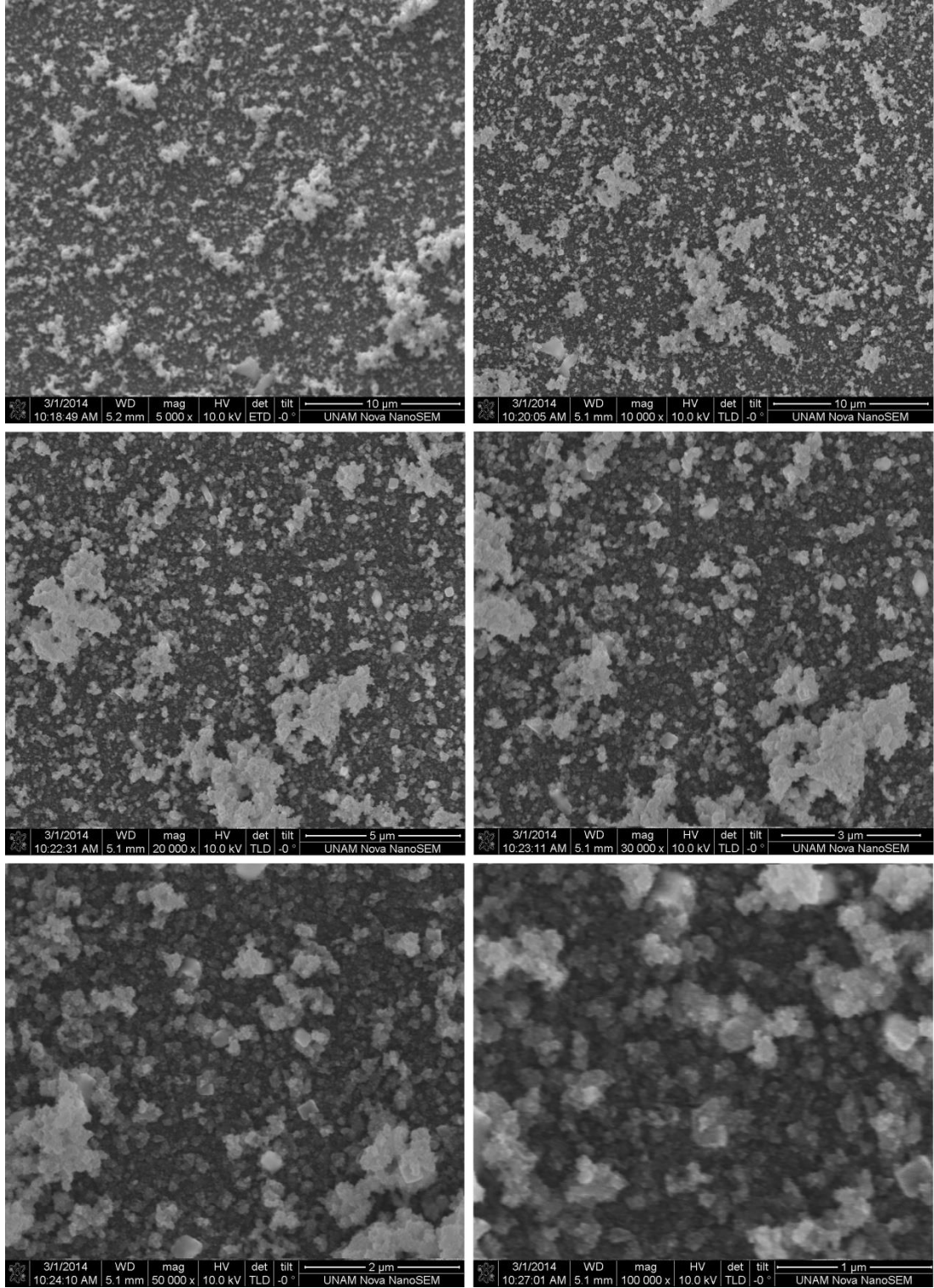
SILAR metodu kullanılarak oda sıcaklığında büyütülen SnS ince filmlerin yüzey görüntüleri SEM tekniği ile elde edilmiştir. SEM görüntüleri için UNAM'ın sahip olduğu FEI Nova NanoSEM 430 markalı cihazdan yararlanılmıştır.. Şek. 4.7.-4.10.'da tavlama tabi olunmayan farklı turlardaki SnS ince filmlerin 10 kV'da 5 000-100 000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri yer almaktadır. Şek. 4.11.-4.14.'da tavlanan farklı turlardaki SnS ince filmlerin 10 kV'da 5 000-100 000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri yer almaktadır.



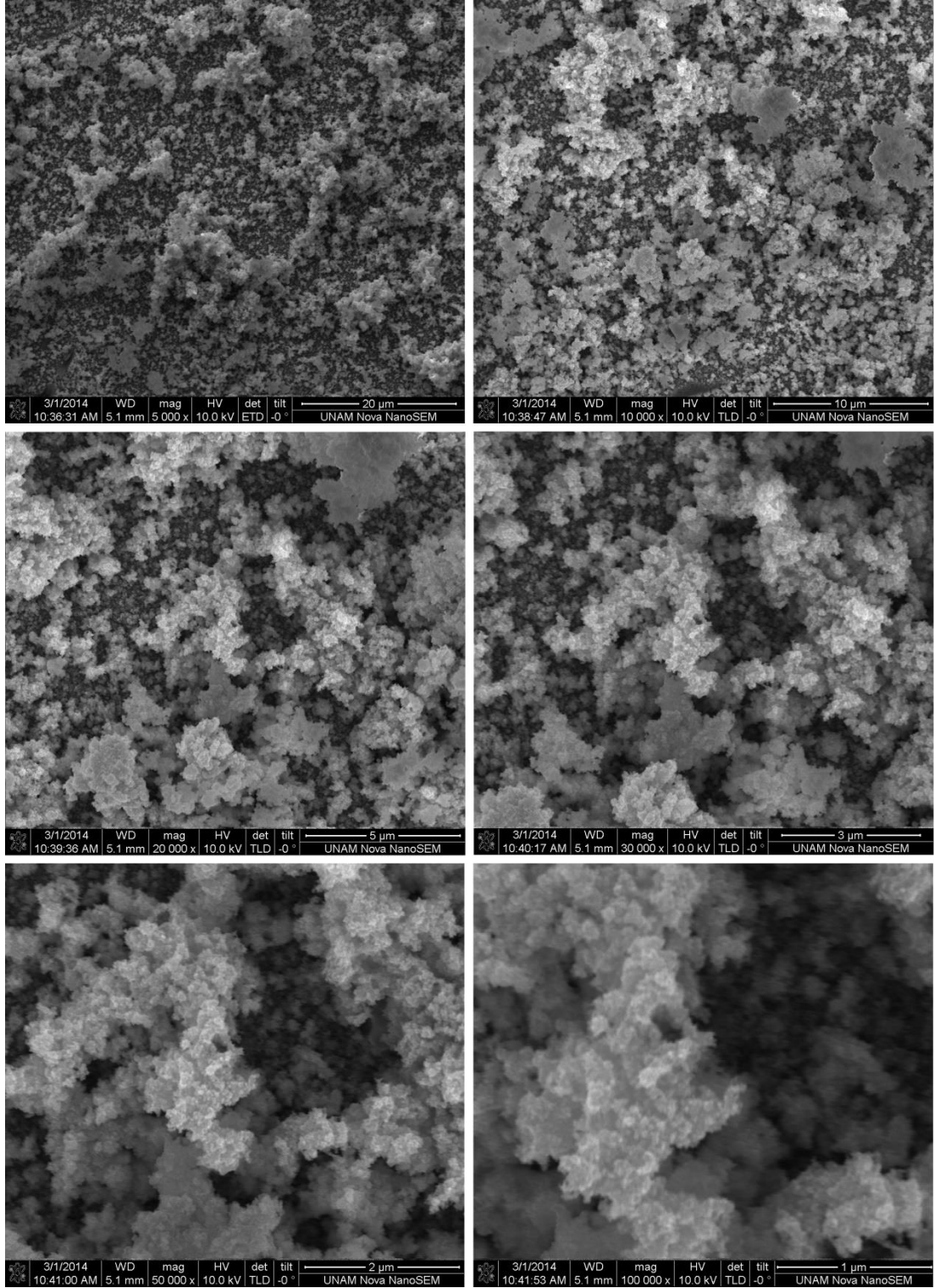
Şekil 4.7. 20 turdaki tavlama tabii olmayan SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri



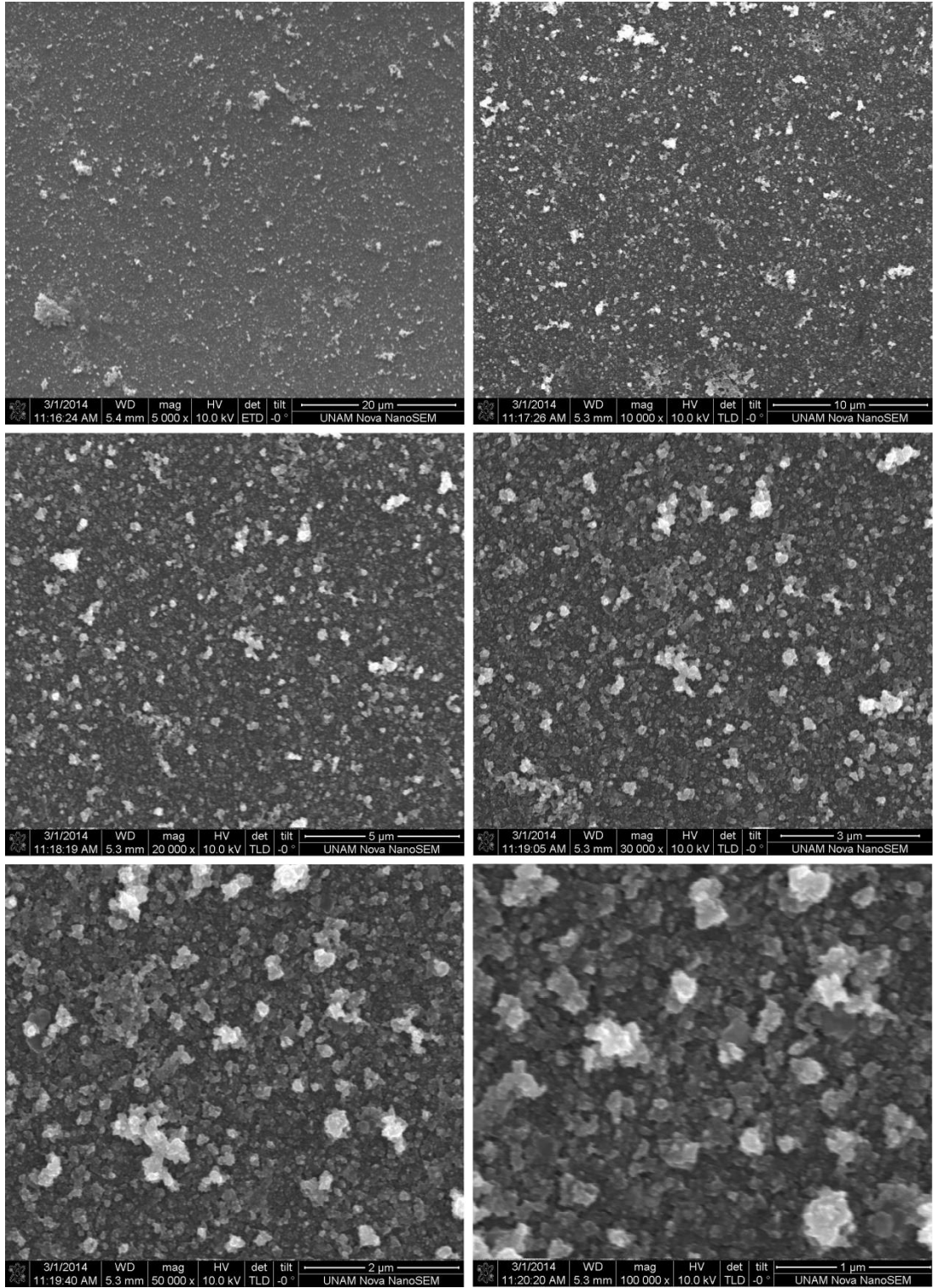
Şekil 4.8. 25 turdaki tavlama tabii olmayan SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri



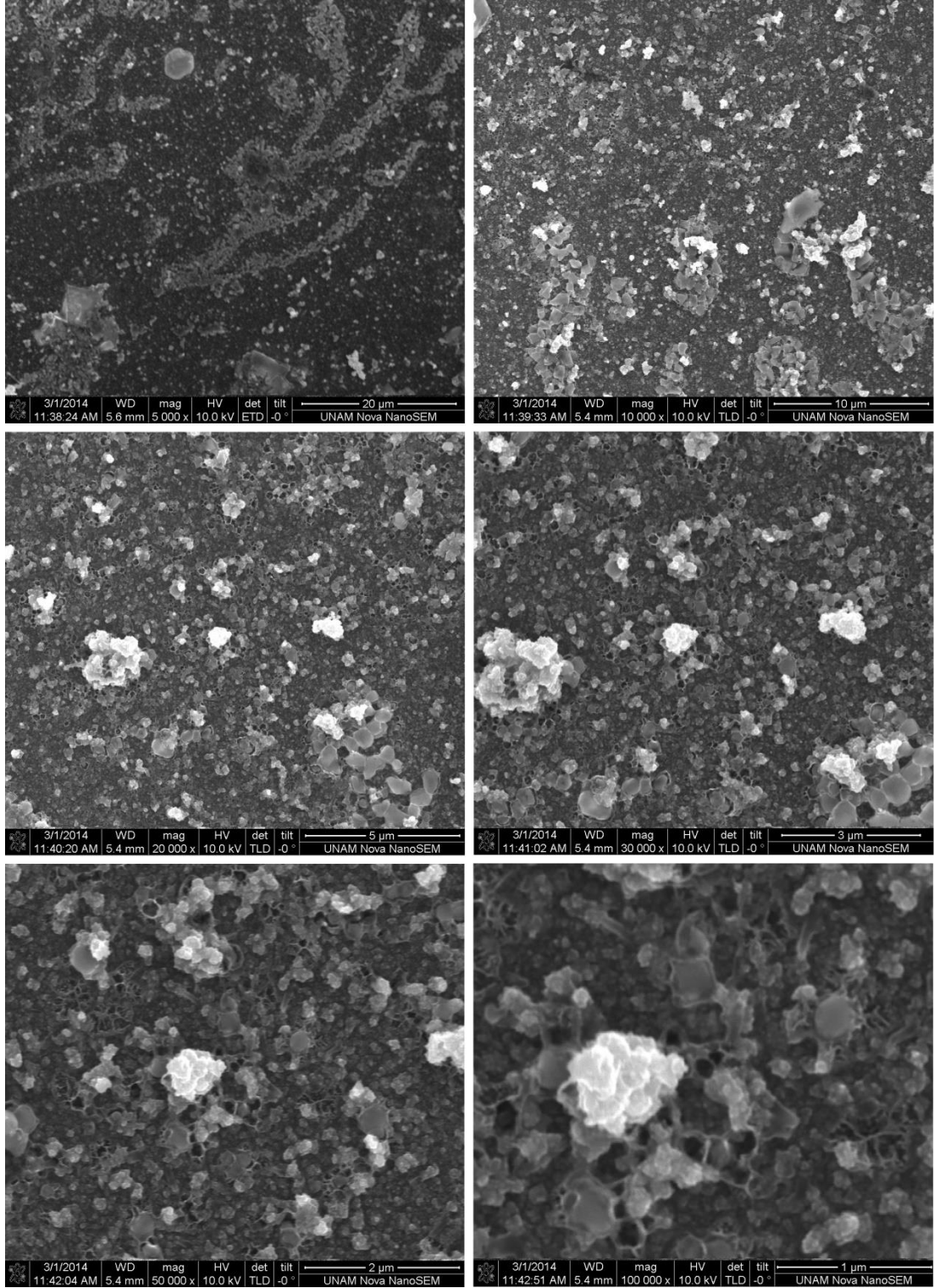
Şekil 4.9. 30 turdaki tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri



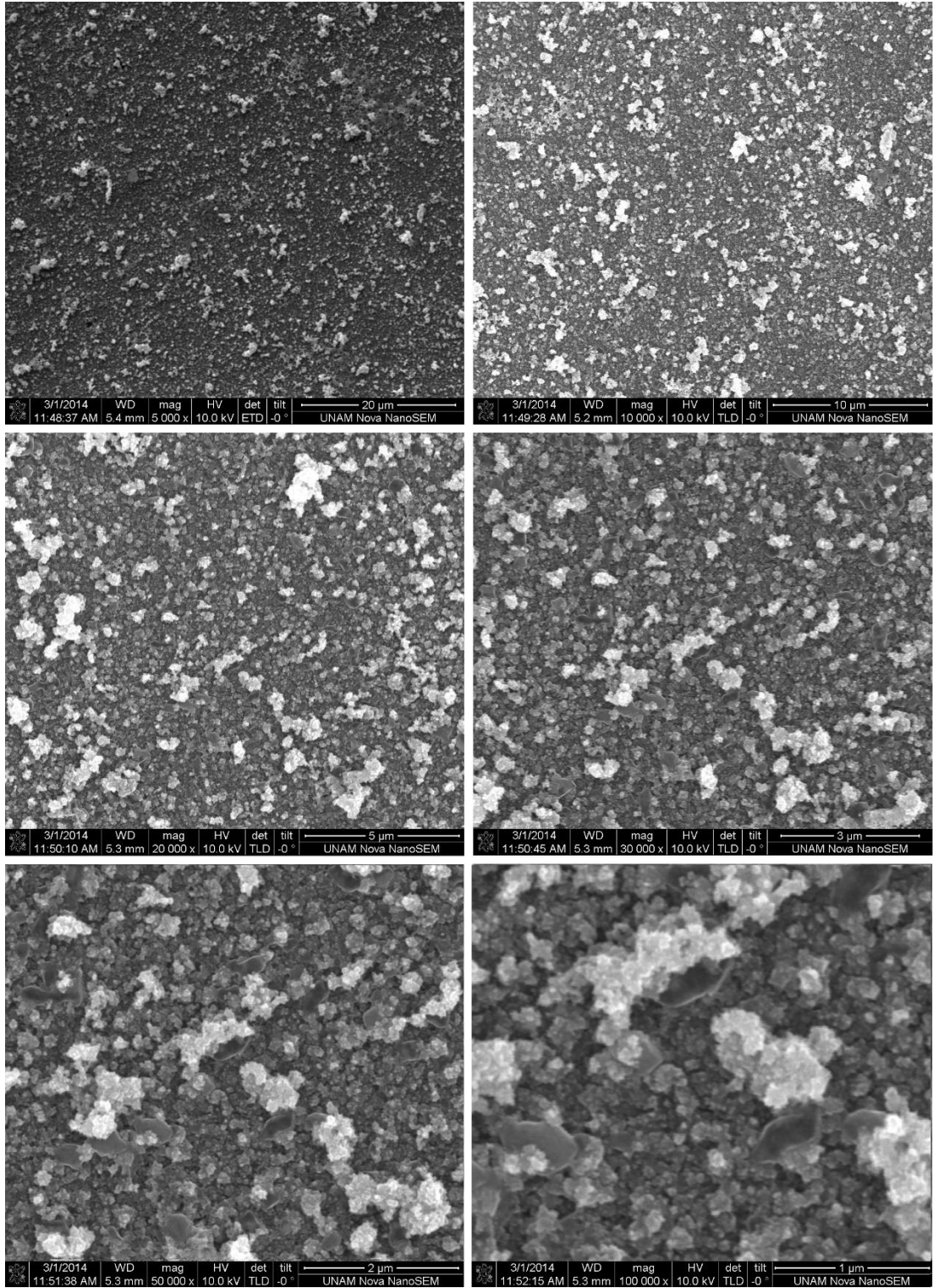
Şekil 4.10. 35 turdaki tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri



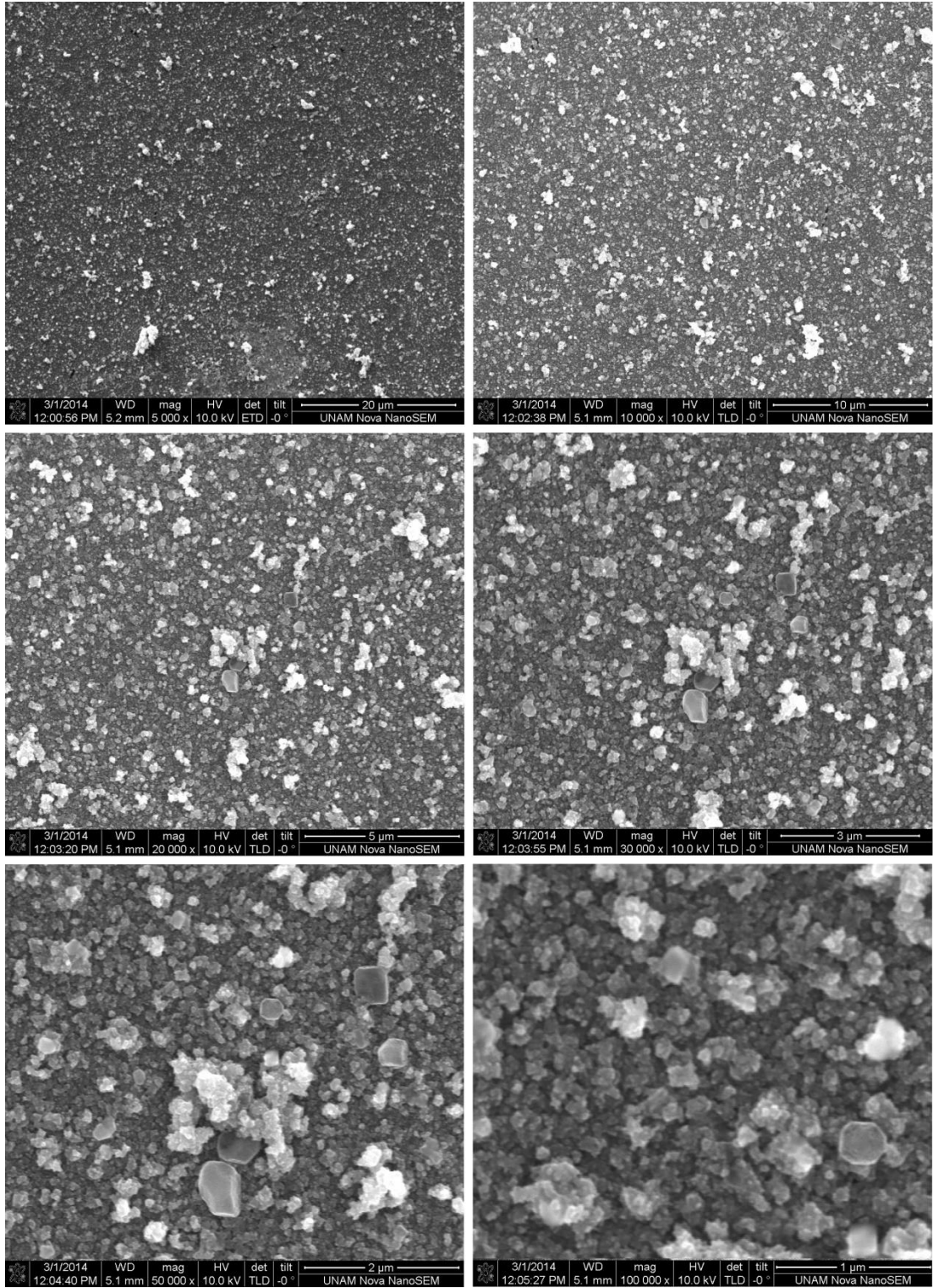
Şekil 4.11. 20 turdaki tavlanmış SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri



Şekil 4.12. 25 turdaki tavlanmış SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri



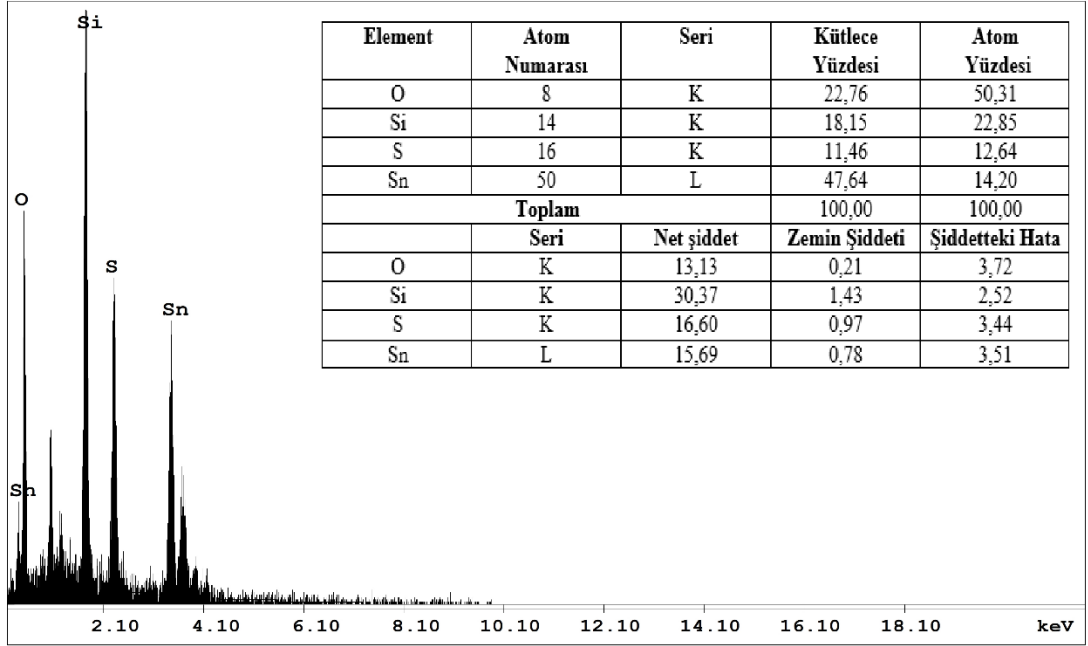
Şekil 4.13. 30 turdaki tavllanmış SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri



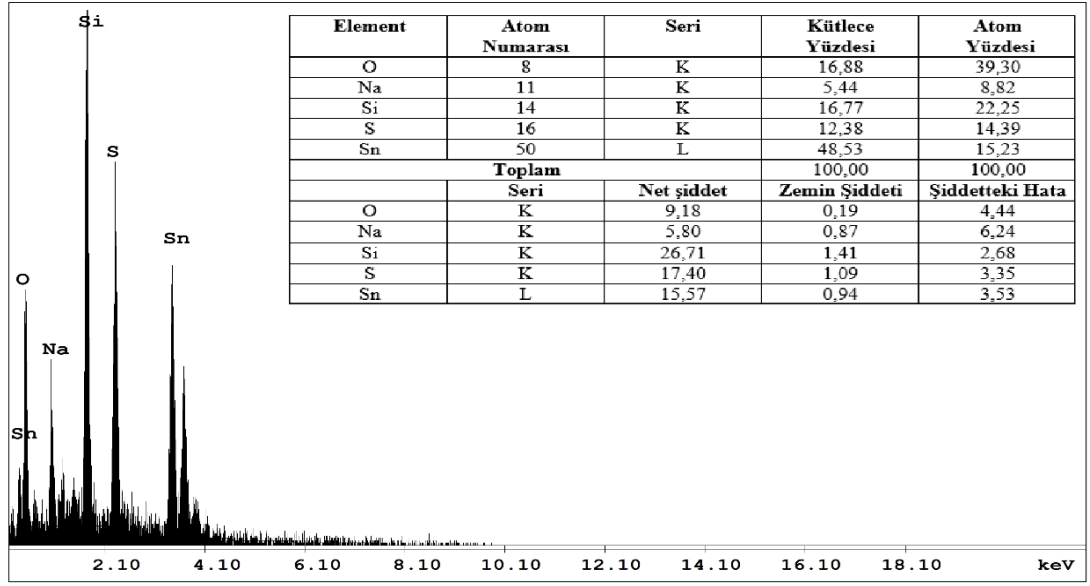
Şekil 4.14. 35 turdaki tavllanmış SnS ince filmin 5 000-100 000 arası SEM görüntüleri

4.4. SnS İnce Filmlerin X-ışınları Kullanılarak Enerji Ayrımlı Analizi (EDX)

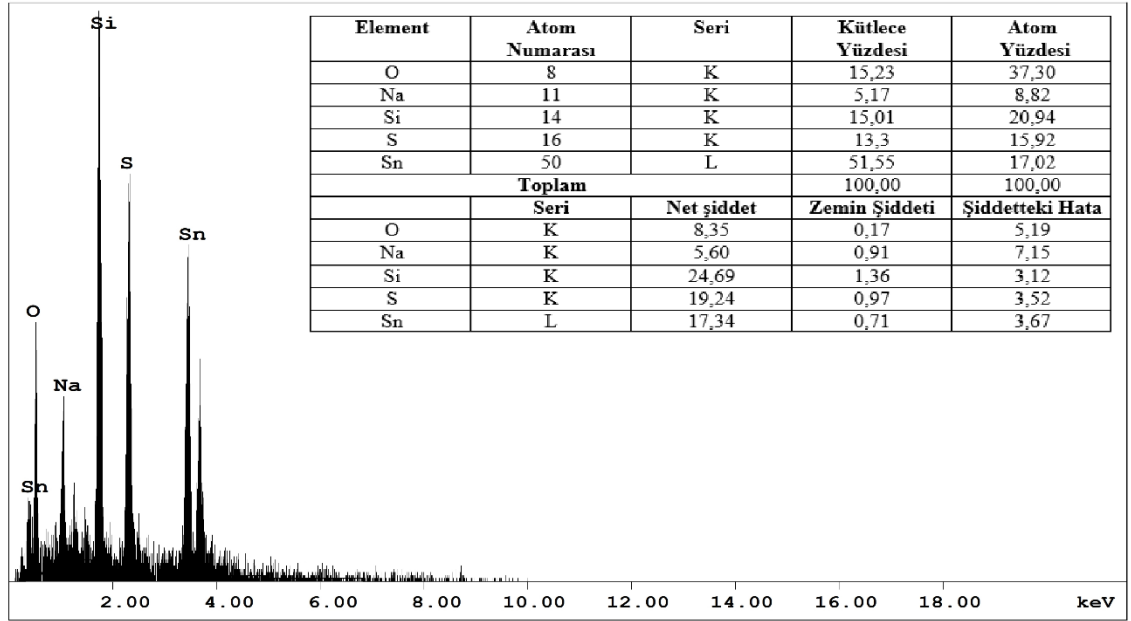
SILAR metodu kullanılarak oda sıcaklığında büyütülen SnS ince filmlerin x-ışınları kullanılarak enerji ayrımlı analizi (EDX),SEM cihazı ile koordineli olarak gerçekleştirilmiştir. SnS filmlerin tur ve tavlamaya bağlı olarak saymaya karşılık gerilim grafikleri EDAX32 programı vasıtasıyla çizdirilmiştir. Şek. 4.15.-4.18.'de tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmlerin EDX grafikleri elementel analizle birlikte sunulmuştur. Şek. 4.19.-4.22.'de tavlanan SnS ince filmlerin EDX grafikleri elementel analizle birlikte sunulmuştur.



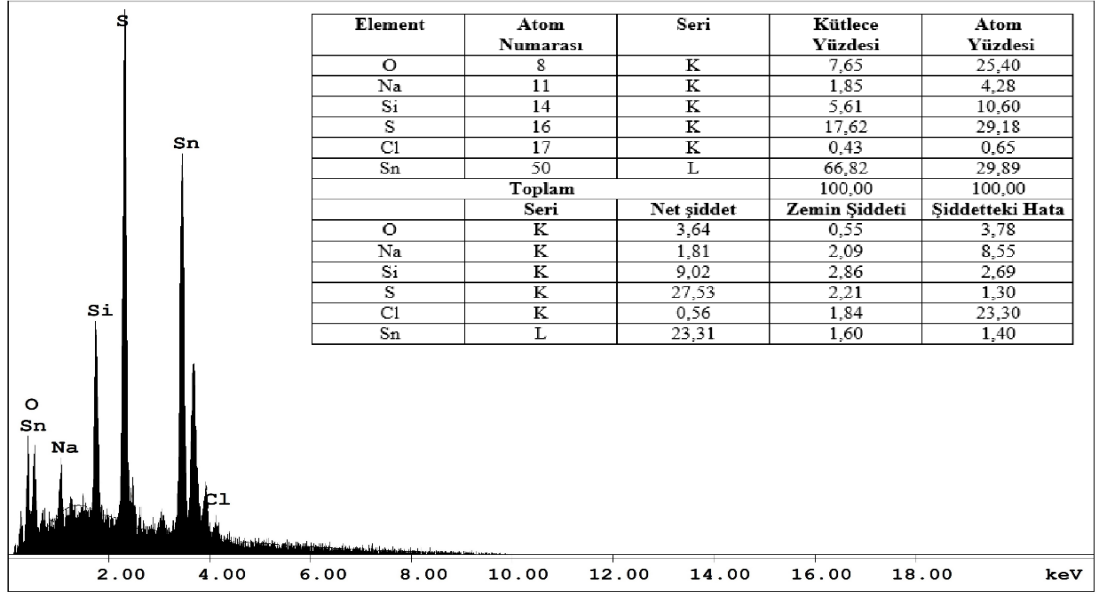
Şekil 4.15. 20 turda tavlamaya tabi olmayan SnS ince filmlerin EDX grafikleri



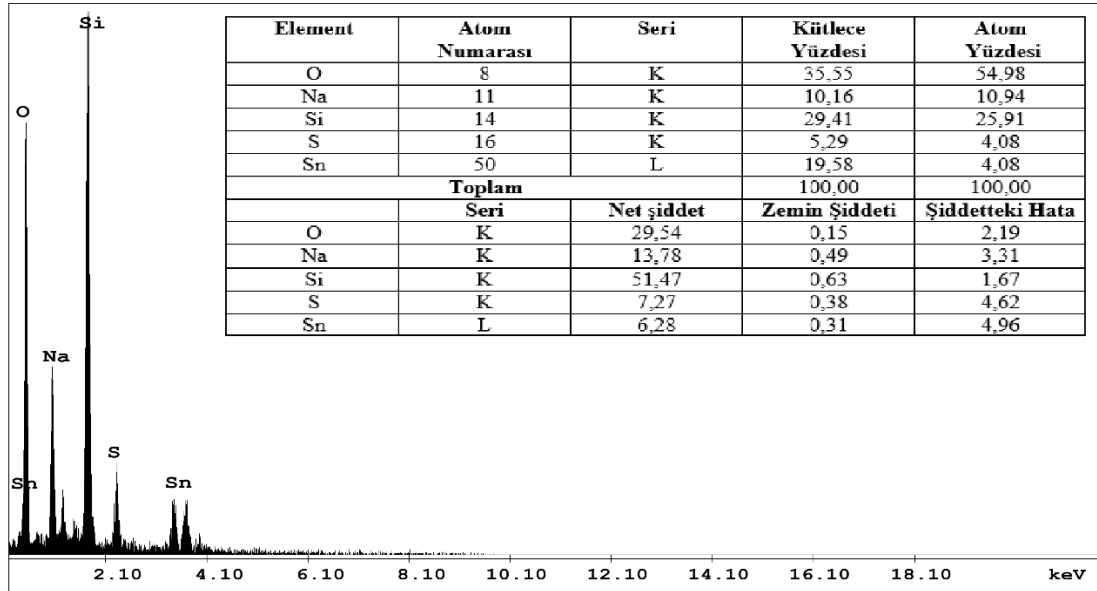
Şekil 4.16. 25 turdaki tavlama tabi olmayan SnS ince filmlerin EDX grafikleri



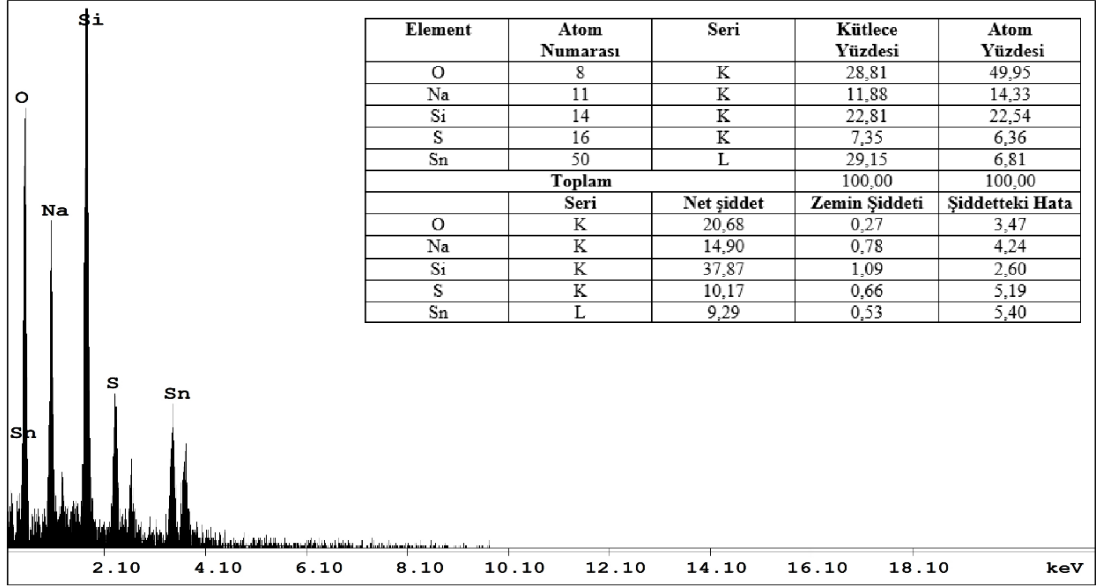
Şekil 4.17. 30 turda tavlama tabi olmayan SnS ince filmlerin EDX grafikleri



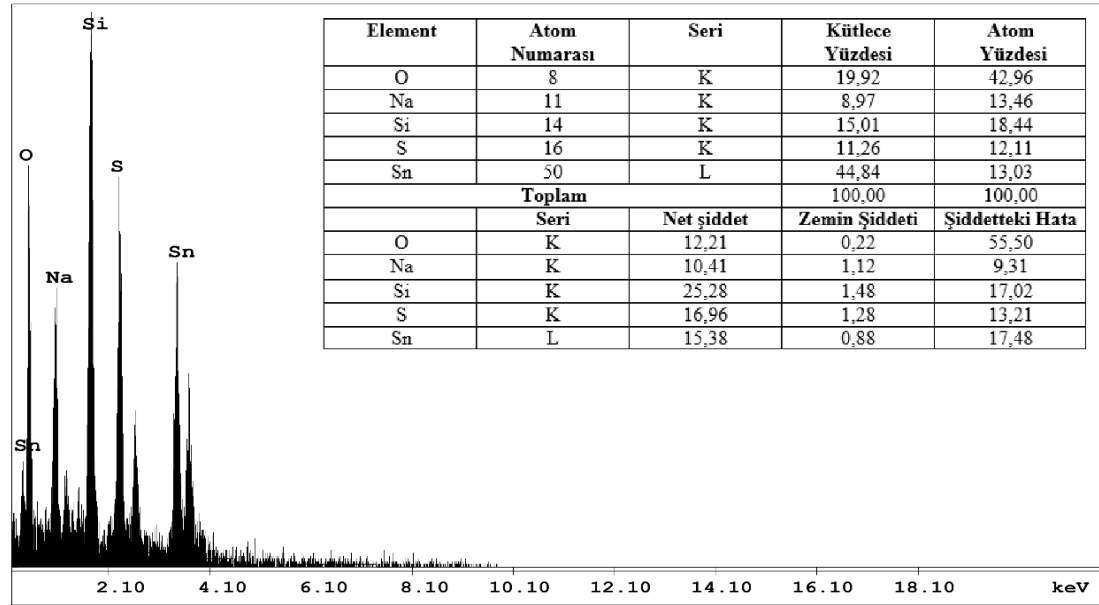
Şekil 4.18. 35 turda tavlama tabii olmayan SnS ince filmlerin EDX grafikleri



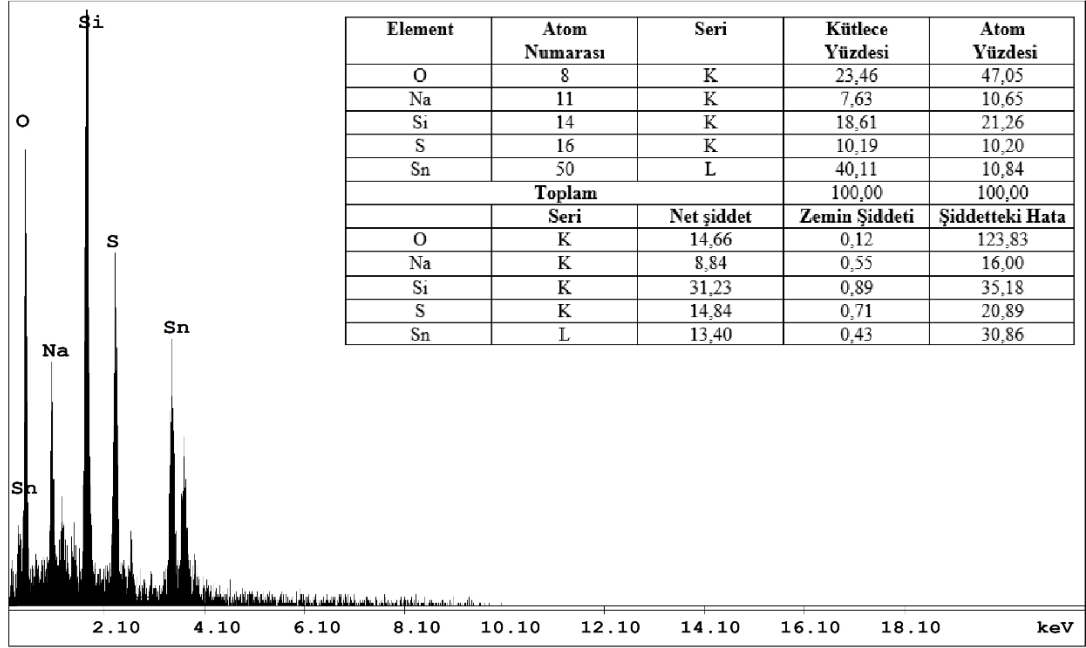
Şekil 4.19. 20 turda tavlanan SnS ince filmlerin EDX grafikleri



Şekil 4.20. 25 turda tavlanan SnS ince filmlerin EDX grafikleri



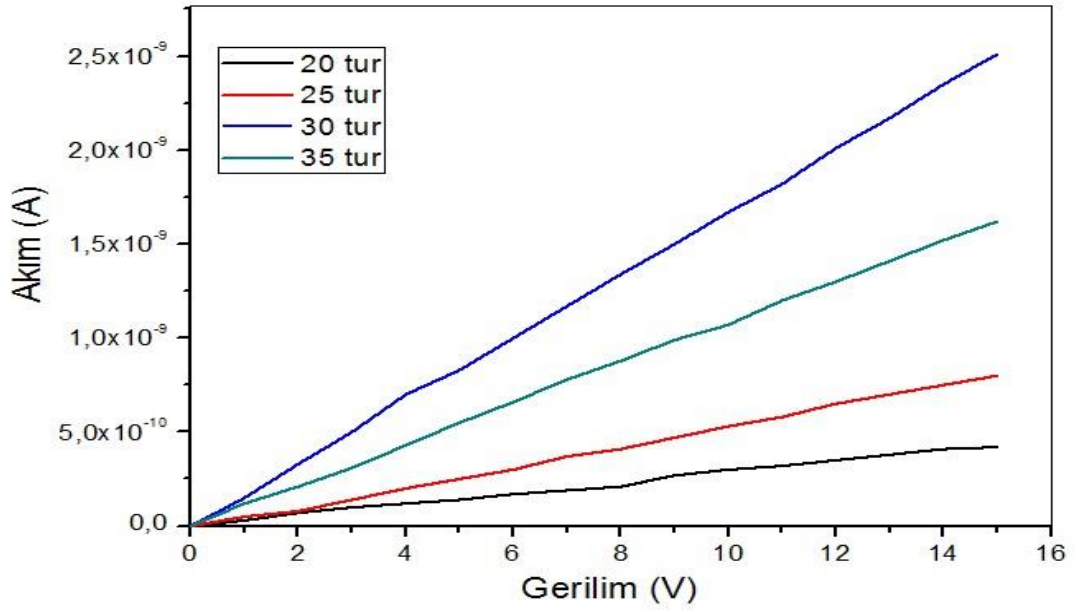
Şekil 4.21. 30 turda tavlanan SnS ince filmlerin EDX grafikleri



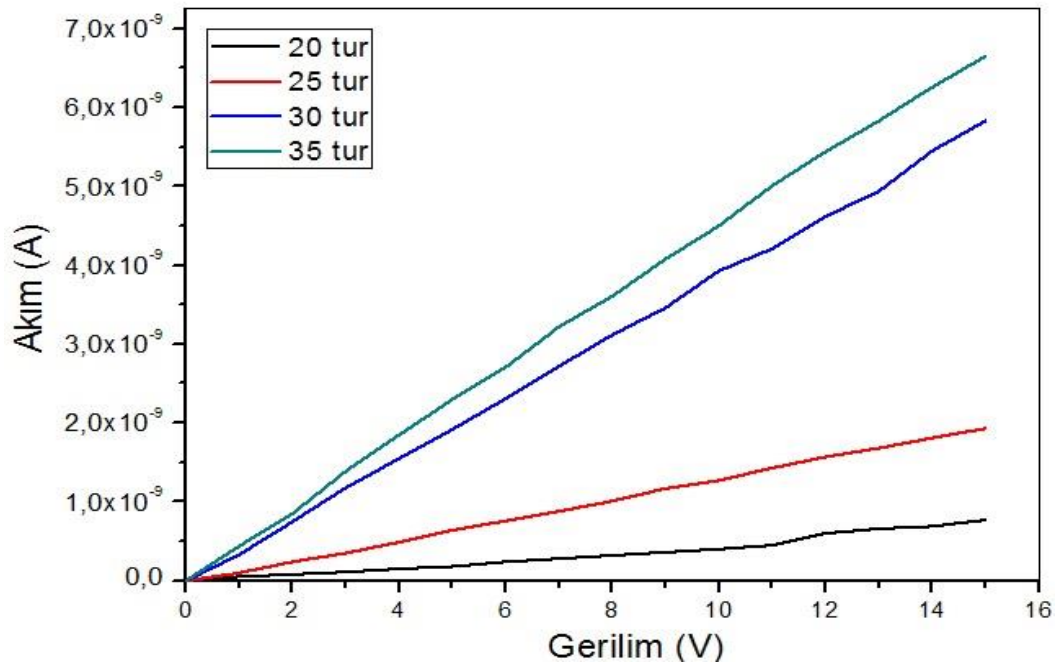
Şekil 4.22. 35 turda tavlanan SnS ince filmlerin EDX grafikleri

4.5. SnS İnce Filmlerin Elektrik Ölçümleri

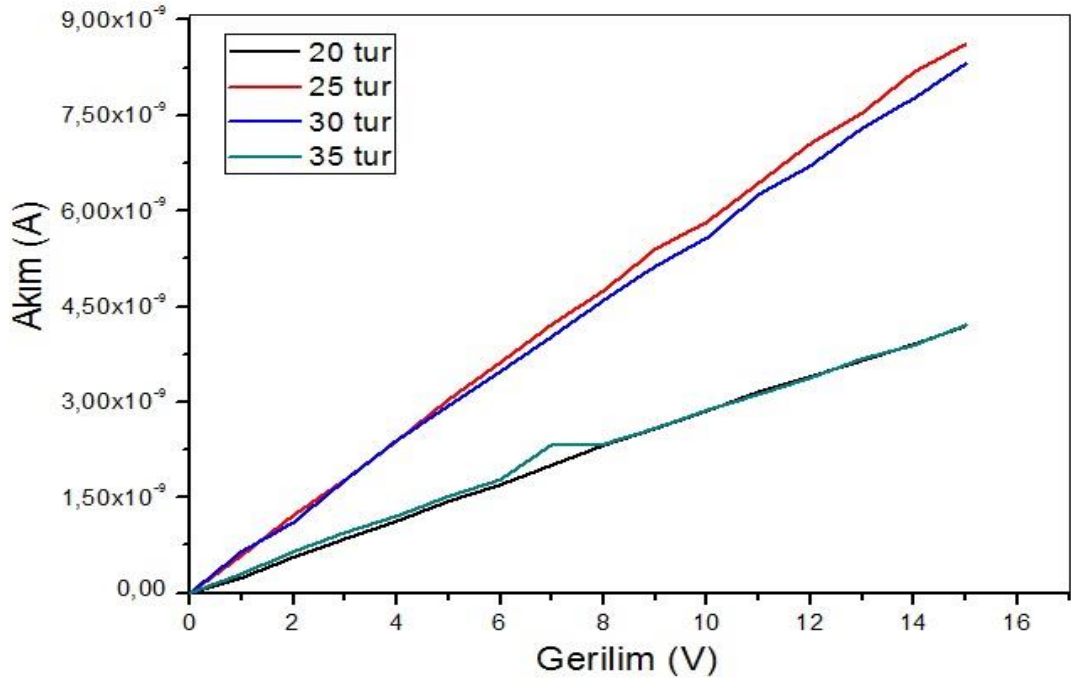
Sılar metoduyla elde edilen SnS ince filmlerin elektrik ölçümleri için iki problu öz direnç ölçme metodu kullanılmıştır. I-V ölçümleri KEITLEY 487 Picoampermetre/Voltaj Kaynağı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 5014 Lux ışıklı ve 3058 Lux oda ışığı bulunan ortamlarda gerçekleştirilmiştir. İletimi sağlamak için lehim yerine Gümüş Pasta çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen I-V ölçümlerine ait grafikler Şek. 4.23.-4.30.'da sunulmuştur.



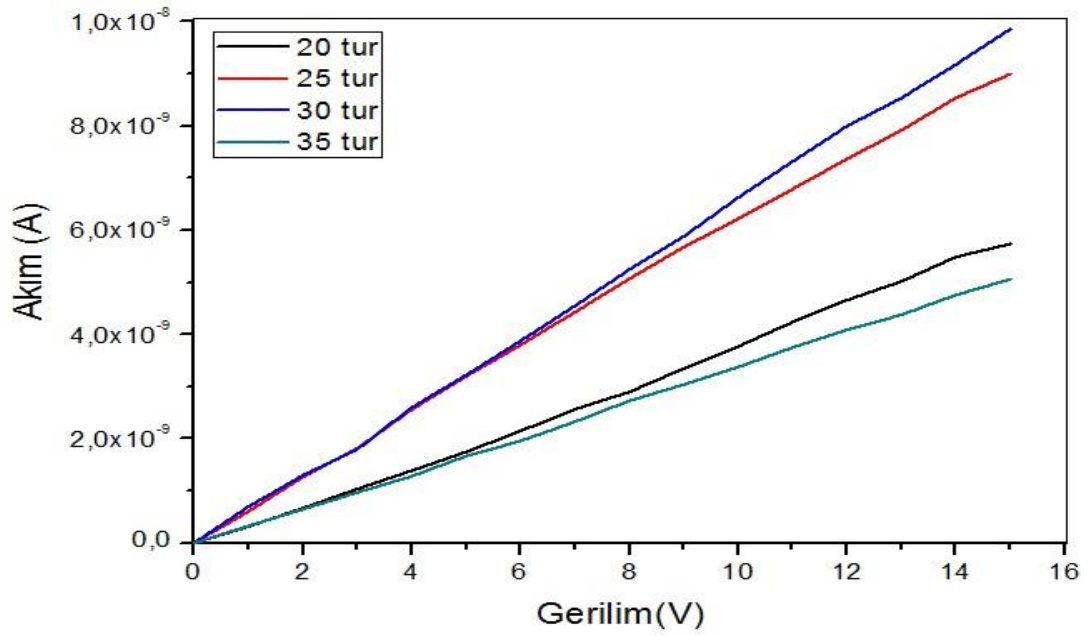
Şekil 4.23. Tavlama işlemine tabi olmayan SnS ince filmlerin oda ışığı altında I-V grafiği



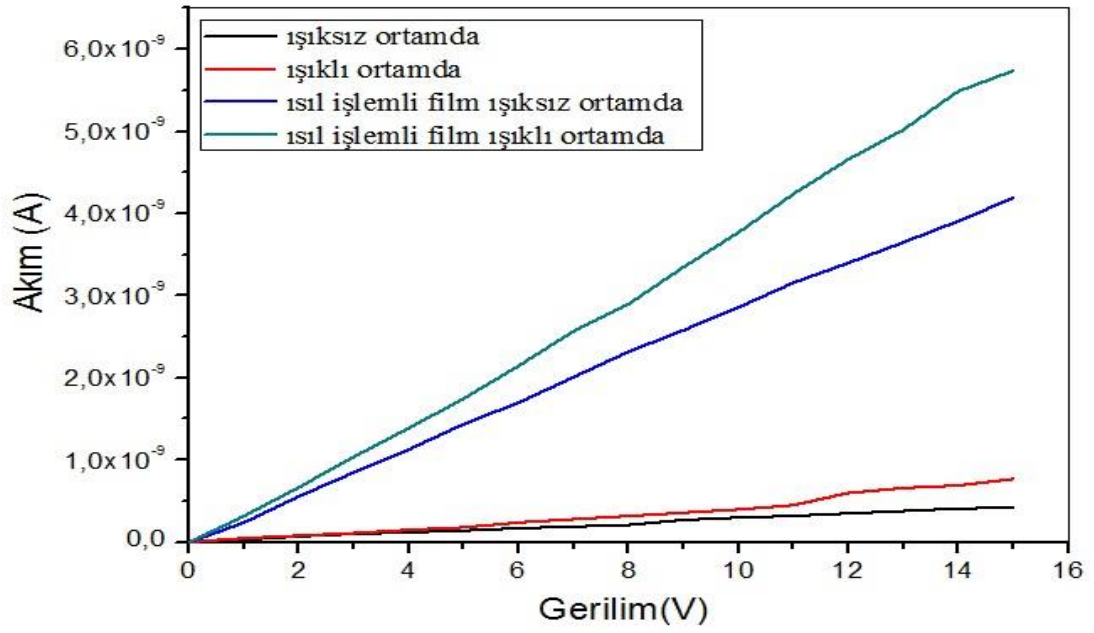
Şekil 4.24. Tavlama işlemine tabi olmayan SnS ince filmlerin verilen ışık altında I-V grafiği



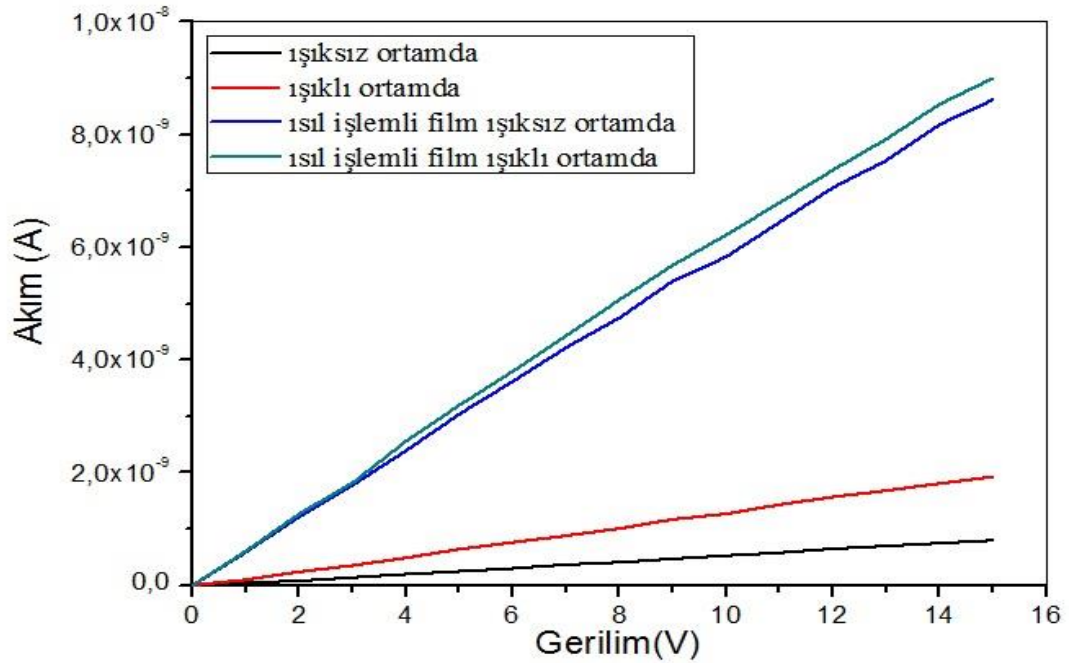
Şekil 4.25. Tavlanan SnS ince filmlerin oda ışığında I-V grafiği



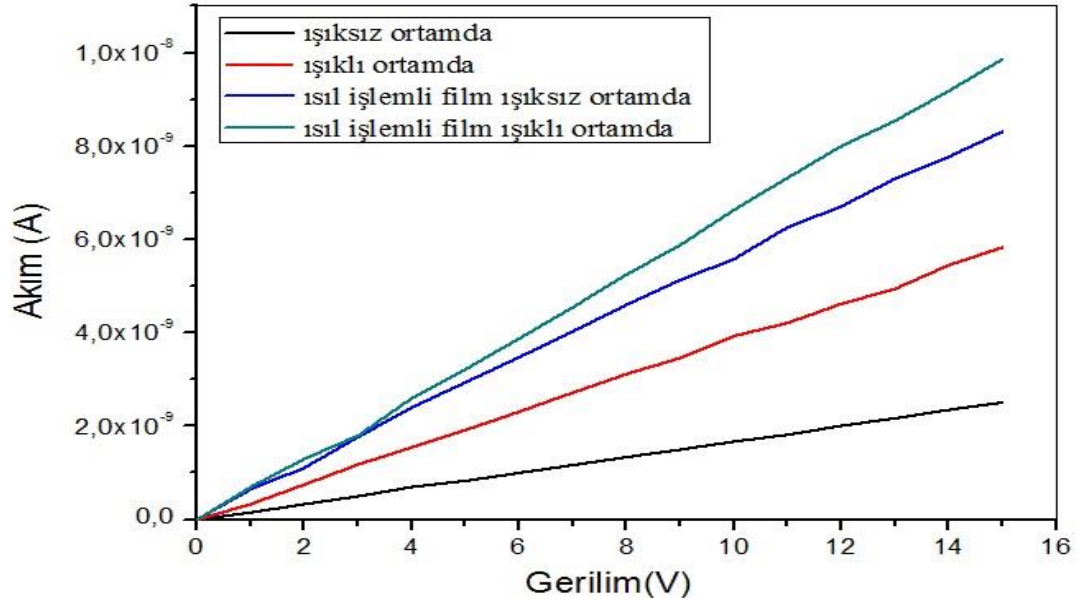
Şekil 4.26. Tavlanan SnS ince filmlerin verilen ışıkta I-V grafiği



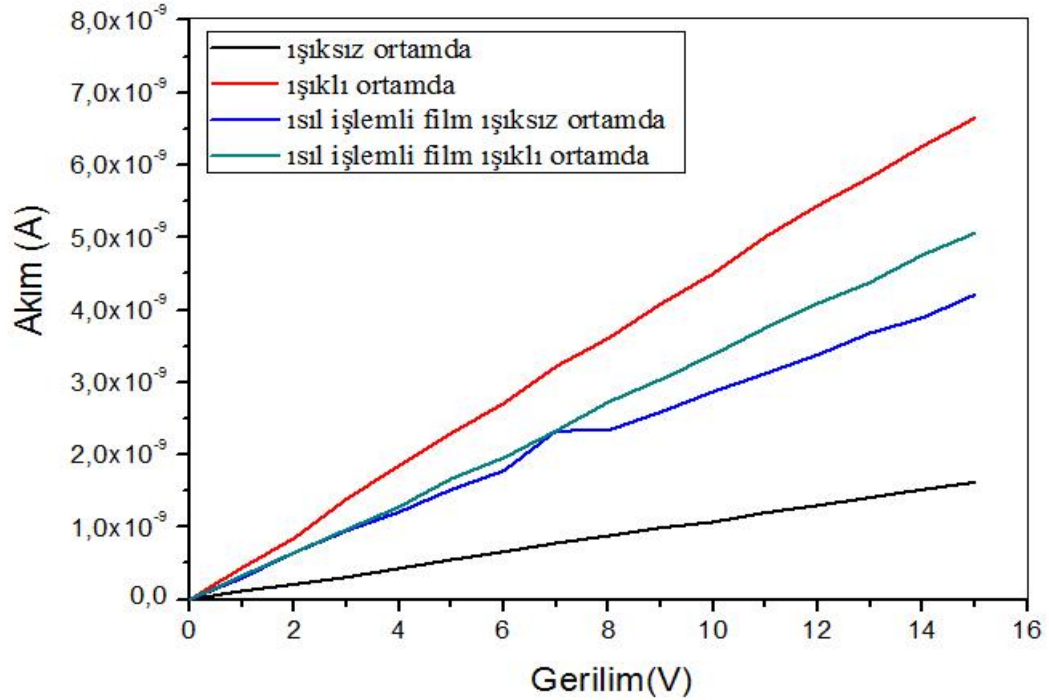
Şekil 4.27. 20 turdaki uygulanan değişkenlere göre SnS ince filmleri I-V grafiği



Şekil 4.28. 25 turdaki uygulanan değişkenlere göre SnS ince filmleri I-V grafiği



Şekil 4.29. 30 turdaki uygulanan değişkenlere göre SnS ince filmleri I-V grafiği

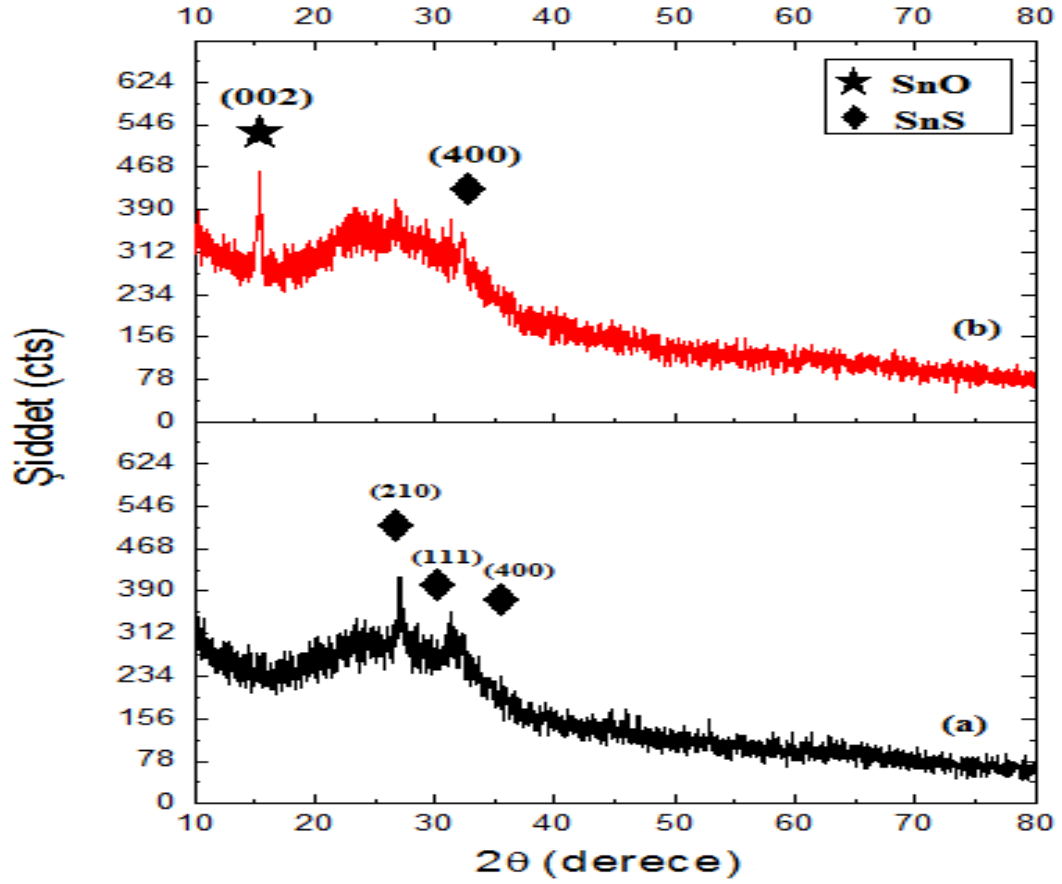


Şekil 4.30. 35 turdaki uygulanan değişkenlere göre SnS ince filmleri I-V grafiği

4.6. SnS İnce Filmlerin X-Işını Kırınımı

SILAR tekniği ile büyütülen SnS ince filmlerin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin XRD desenleri, PanAlytical Empryean Diffractometre cihazında $\lambda=1,506$ dalga boylu $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak $2\theta=10-80^\circ$ aralığında $0,026^\circ$ 'lik adımlarla alınmıştır. Bu desenler yardımıyla filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler cihazın sahip olduğu High Score isimli program aracılığıyla hesaplanarak filmlerin yapısal özellikleri analiz edilmiştir.

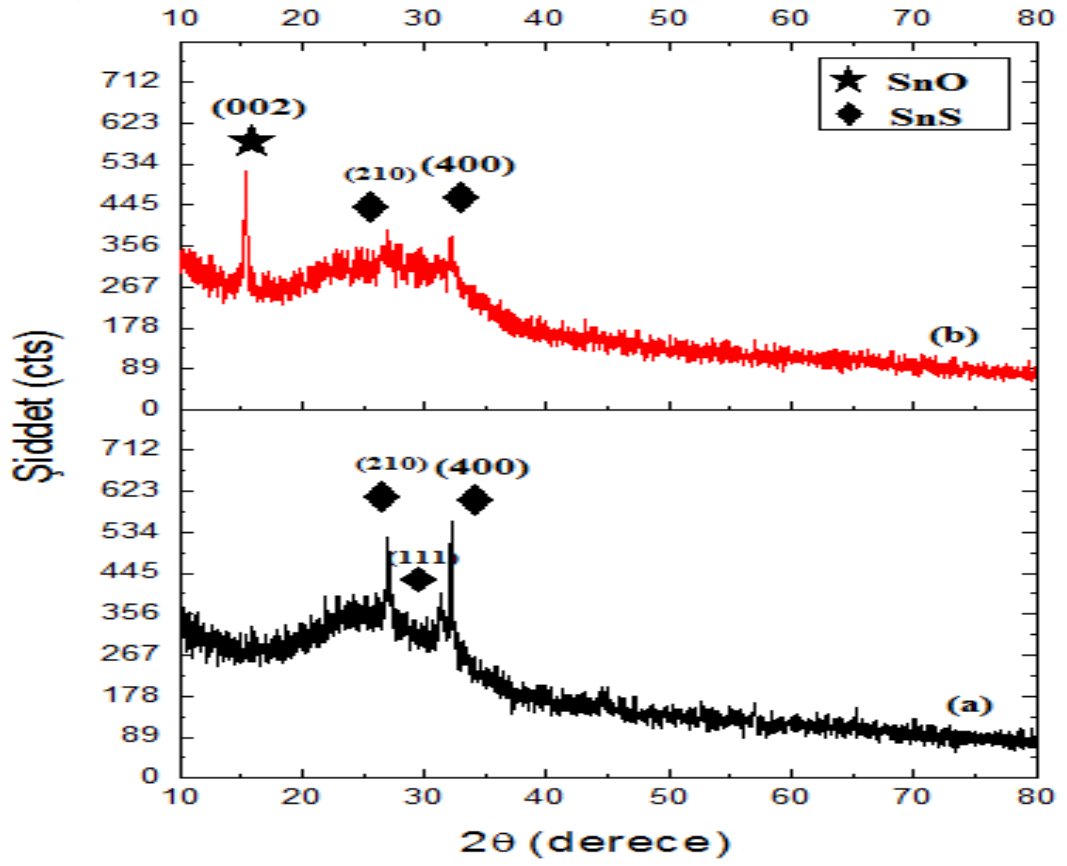
XRD desenleri yardımıyla programdan elde edilen kırınım açısı 2θ , yarı pik genişliği (FWHM) değerleri ve ifadelerini kullanarak düzlemler arası mesafe (d) değerleri hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikler açıklanmaya çalışılmıştır. Farklı tur sayılarında ve tavllanmış SnS ince filmlerinin x-ışını kırınım analizleri Şek. 4.31.-4.34.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.31. 20 turdaki SnS ince filmin ısıtılma öncesi (a) ve tavlama sonrası (b) x-ışını kırınım deseni

Tablo 4.2. 20 turdaki SnS ince filmlerin X-ışını kırınım verileri

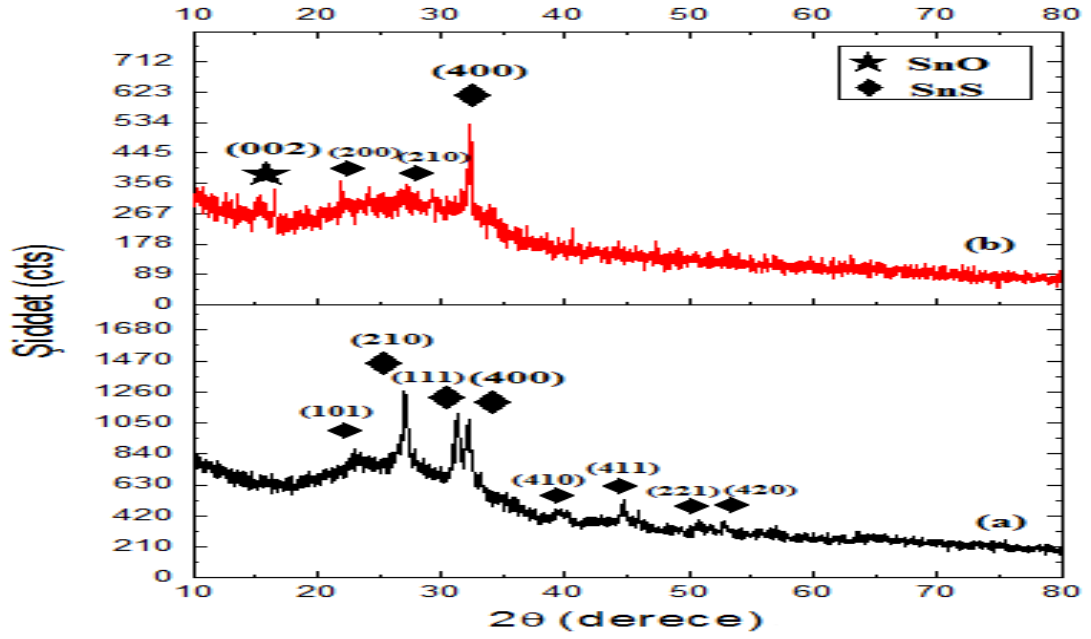
20 turda tavlansınmayan SnS ince film						
2θ[°2Th.]	hkl	Height [cts]	FWHM	d [Å] (gözlenen)	d [Å] (standart)	I/I ₀ [%]
27,1144	210	115,34	0,3070	3,28876	3,24954	100,00
31,2850	111	92,32	0,3070	2,85920	2,84122	80,04
32,2827	400	79,53	0,3070	2,77307	2,79750	68,95
20 turda tavlansın SnS ince film						
2θ[°2Th.]	hkl	Height [cts]	FWHM	d [Å] (gözlenen)	d [Å] (standart)	I/I ₀ [%]
15,3978	001	236,95	0,2047	5,75466	5,56	100,00
32,1999	400	51,84	0,6140	2,78002	2,79750	21,88



Şekil 4.32. 25 turdaki SnS ince filmin ısıl işlem öncesi (a) ve tavlama sonrası (b) x-ışını kırınım deseni

Tablo 4.3. 25 turdaki SnS ince filmlerin X-ışını kırınım verileri

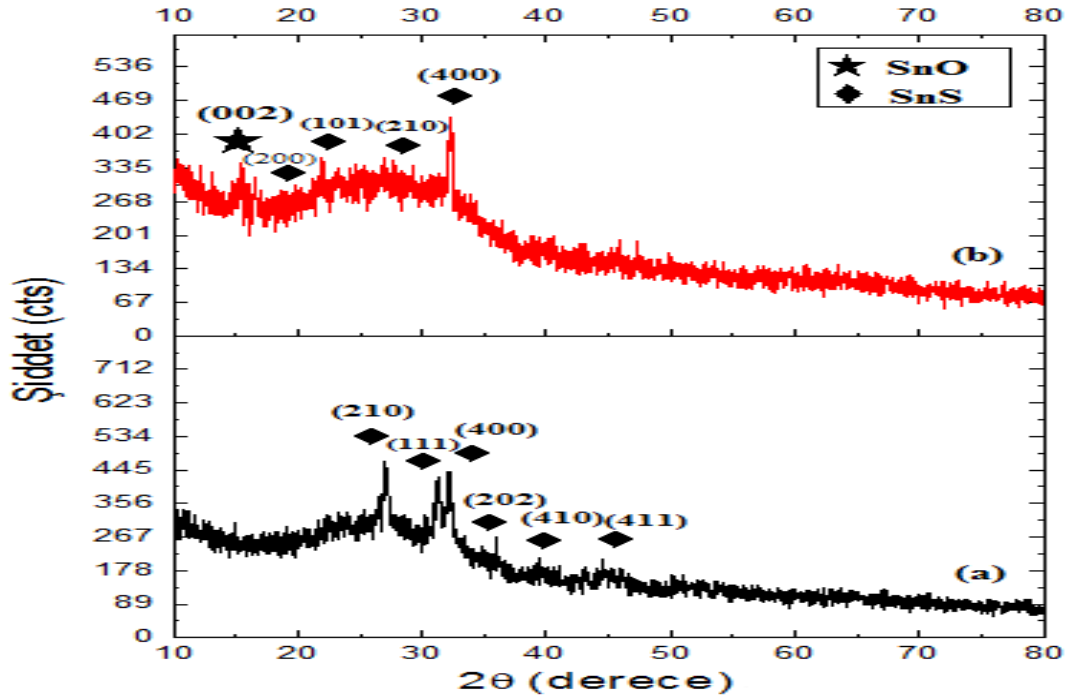
25 turda tavlınmayan SnS ince film						
2θ[°2Th.]	hkl	Height [cts]	FWHM	d [Å] (gözlenen)	d [Å] (standart)	I/I ₀ [%]
27,1372	210	225,64	0,2558	3,28605	3,24954	74,02
31,3408	111	160,73	0,1535	2,85423	2,84122	52,73
32,1658	400	304,84	0,1023	2,78288	2,79750	100,00
25 turda tavlınan SnS ince film						
2θ[°2Th.]	hkl	Height [cts]	FWHM	d [Å] (gözlenen)	d [Å] (standart)	I/I ₀ [%]
15,4088	002	210,40	0,2047	5,75059	5,56	100,00
26,8796	210	66,28	0,6140	3,31695	3,24954	31,50
32,2042	400	100,35	0,4093	2,77965	2,79750	47,70



Şekil 4.33. 30 turdaki SnS ince filmin ısıl işlem öncesi (a) ve tavlama sonrası (b) x-ışını kırınım deseni

Tablo 4.4. 30 turdaki SnS ince filmlerin X-ışını kırınım verileri

30 turda tavlanan SnS ince film						
2θ [$^{\circ}2\theta$.]	hkl	Height [cts]	FWHM	d [Å] (gözlenen)	d [Å] (standart)	I/I ₀ [%]
23,1677	101	186,56	1,6374	3,83929	3,94930	26,45
27,0866	210	705,38	0,1535	3,29207	3,24954	100,00
31,3552	111	607,90	0,1791	2,85296	2,84122	86,18
32,1752	400	574,55	0,1535	2,78210	2,79750	81,45
39,5696	410	45,11	1,0234	2,27759	2,33848	6,40
44,6589	411	147,75	0,2047	2,02915	2,04550	20,95
52,8265	221	71,35	0,3070	1,73306	1,75088	10,11
56,9198	420	32,45	0,6140	1,61777	1,66179	4,60
30 turda tavlananmayan SnS ince film						
2θ [$^{\circ}2\theta$.]	hkl	Height [cts]	FWHM	d [Å] (gözlenen)	d [Å] (standart)	I/I ₀ [%]
15,3855	002	40,72	0,4093	5,75925	5,56	12,49
16,5744	200	71,86	0,2047	5,34872	5,627	22,04
22,9278	101	122,56	0,1535	4,05349	3,94930	37,59
26,8931	210	109,72	0,6140	3,31531	3,24954	33,66
32,3765	400	326,01	0,1023	2,76526	2,79750	100,00



Şekil 4.34. 35 turdaki SnS ince filmin ısıtılma öncesi (a) ve tavlama sonrası (b) x-ışını kırınım deseni

Tablo 4.5. 35 turdaki SnS ince filmlerin X-ışını kırınım verileri

35 turda tavlınmayan SnS ince film						
2θ[°2Th.]	hkl	Height [cts]	FWHM	d [Å] (gözlenen)	d [Å] (standart)	I/I ₀ [%]
27,0900	210	230,39	0,3582	3,29166	3,24954	100,00
31,2848	111	221,86	0,3070	2,85922	2,84122	96,29
32,1252	400	228,03	0,2558	2,78631	2,79750	98,97
36,1205	202	39,99	0,3070	2,48676	2,55478	17,36
39,5543	410	19,36	0,6140	2,27844	2,33848	8,40
44,6349	411	48,80	0,3070	2,03018	2,04550	21,18
35 turda tavlınan SnS ince film						
2θ[°2Th.]	hkl	Height [cts]	FWHM	d [Å] (gözlenen)	d [Å] (standart)	I/I ₀ [%]
15,3840	002	126,73	0,1279	5,75979	5,56	59,19
16,5679	200	103,21	0,1535	5,35080	5,627	48,20
22,9923	101	114,34	0,4093	4,04176	3,94930	53,40
27,7642	210	99,84	2,4561	3,21325	3,24954	46,63
32,3094	400	214,12	0,1535	2,77085	2,79750	100,00

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada özellikle güneş pilleri teknolojisinde yer bulan SnS yarıiletken ince filmleri oda sıcaklığında yaklaşık boyutları 1cm×1cm olan cam taban malzeme üzerine SILAR tekniği ile Tab. 3.1.'de verilen parametreler kullanılarak büyütülmüştür. SILAR döngüsünü 20, 25, 30 ve 35 kez ayrı ayrı tekrarlanarak farklı kalınlıkta SnS yarıiletken ince film elde edilmiştir. SnS ince filmler tavlama öncesi ve sonrası değerleri karşılaştırılarak sunulmuştur.

Tab. 4.1.'de film kalınlıkları SILAR döngü sayısına ve tavlamaya bağlı olarak verilmiştir. SILAR döngüsünün artmasıyla buna paralel olarak film kalınlığının arttığı gözlenmiştir ve Valkonen *et al.*, 1997; Kale *et al.*,2004; Pathan *et al.*, 2004 ; Laukaitis *et al.*, 2000; Akaltun, 2006 tarafından bulunan sonuçlar ile uyuşmaktadır. Tavlamanın fiziksel yapısını değiştireceğinden dolayı kalınlığın azaldığı gözlenmiştir (Devika *et al.*, 2011; Jain *et al.*, 2013).

Soğurma ölçümleri yardımıyla SnS ince filmlerin soğurma katsayısı ve yasak enerji aralığının tavlama ve film kalınlığına göre değişimleri incelenmiştir. Soğurma ölçümlerinden, $(\alpha hv)^2$ grafikleri çizilerek lineer kısımlarından enerji eksenine çizilen doğrunun kestiği noktadan yararlanılarak, her ayrı değişken için filmlerin yasak enerji aralığı değerleri tespit edilmiştir. Kalınlık değerlerine göre yasak enerji aralıkları Tab. 5.1.'de sunulmuştur.

Tablo 5.1. SnS ince filmlerin tavlama öncesi ve sonrasına göre değişen yasak enerji aralığı değişimleri

Tavlanmayan filmlerin kalınlığı	Tavlanmayan filmlerin yasak enerji aralığı	Tavlanan filmlerin kalınlığı	Tavlanan filmlerin yasak enerji aralığı
47,24nm ± %1,24	1,68eV	37,37nm ± % 0,86	1,71eV
65,79nm ±% 2,56	1,63eV	53,28nm ±% 2,38	1,67eV
111,04nm ± %2,8	1,61eV	84,70nm ± % 4,15	1,65eV
128,71nm ± %3,3	1,58eV	127,61nm ±%3,91	1,61eV

Sns filmlerin yasak enerji aralıkları Avellaneda *et al.*, 2007; Ogah *et al.*, 2009; Ristov *et al.*, 1989 verileri 1,0-1,7 eV ile uyum sağlamaktadır. Artan film kalınlığına bağlı olarak yasak enerji aralığının azaldığı gözlenmiştir. Bu azalmanın sebebi, iki farklı şekilde açıklanabilir. Birincisi, büyüme işlemi boyunca filmlerde birtakım yapısal kusurlar oluşabilir ve oluşan bu yapısal kusurlar, yasak bölgede iletkenlik bandı kenarında izinli durumların (allowed states) oluşmasına neden olabilir. Kalınlığın artması ile bu izinli durumlar iletkenlik bandı ile birleşerek yasak enerji aralığı değerinin azalmasına neden olabilir.

İkincisi, kuantum alan etkisinin sonucu olarak, parçacık boyutu dolayısıyla film kalınlığı arttıkça yasak enerji aralığı azalmaktadır. Kuantum alan etkisi, iç boyutun bir fonksiyonu olarak enerji seviyelerindeki sistematik değişimlerden kaynaklanır. Parçacık boyutu azalırken kuantum olayları daha keskin ve enerji seviyeleri arasındaki ayrılma daha büyük olmaktadır. Sonuçta bant aralığı enerjisinin büyümesine neden olabilir (Astam,2006; Akaltun,2006). Artan film kalınlığına bağlı olarak yasak enerji aralığının azalması Abdelrahman *et al.*, 2012; Miles *et al.*, 2009; Jain *et al.*, 2013 verileri ve yorumları ile de uyum sağlamaktadır.

SnS ince filmlerin tavlama işleminden sonra kalınlıklarının azaldığını gözlemlemekteyiz. Ray *et al.*, 1999; Devika *et al.*, 2011, yaptıkları çalışmalarda tavlamanın kristal yapısını ve fiziksel özelliklerini değiştirebileceği kanısına varmışlardır.

SILAR yöntemiyle elde edilen SnS ince filmler yüzey özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler Şek. 4.7.-4.10.'da tavlama öncesi filmlerin 5 000-100 000 büyütme arası SEM görüntüleri Şek. 4.11.-4.14.'te tavlanan filmlerin 5 000-100 000 büyütme arası SEM görüntüleri sunulmuştur.

Tavlansayan SnS ince filmlerin görüntülerinde parlak bölgelerle birlikte nispeten karanlık bölgeler de görülmektedir. Bu durum farklı yüksekliklerden gelen elektron sinyallerinin sonucudur ve filmlerin kalınlık olarak homojen olmadığını göstermiştir (Yıldırım *et al.*, 2010). Filmin daha karanlık görüldüğü bölgelerdeki oluşumlar daha küçük tanelerden veya boşluklardan oluşmakta, nispeten daha kalın olan parlak bölgelerde ise daha büyük tanelerden oluştuğu görülmüştür. SILAR döngü sayısı arttıkça bu parlak bölgelere daha çok rastlanmaktadır. Film yüzeyinin cam taban malzemenin kapladığı bunun yanı sıra birçok bölgede kümeleşmelerin olduğu ve film yüzeyinin pürüzlü olduğu söylenebilir.

Tavlanan SnS ince filmlerin SEM görüntülerinde ise parlak bölgelerin yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir. Tane boyutunun tavlama öncesi SEM görüntülerine göre daha minimal olduğu ve daha sıkı bir formda konumlandığı gözlemlenirken görüntü büyütüldükçe daha sık parlak bölgelere rastlanıldığı fark edilmiştir. Tavlanan SnS filmlerin SEM görüntülerinde tavlansayan filmlere nazaran kümeleşmenin azaldığı ve yüzey pürüzünün azaldığı gözlenmektedir. Bu durum tavlama işleminin SnS ince filmlerinin tane boyutunu iyileştirmesi özelliğine atfedilmiştir.

SILAR metodu ile elde edilen SnS ince filmlerin elemental analizi için FEI Nova NanoSem 430 taramalı elektron mikroskobu cihazının ek donanımında yer alan EDX kullanılmıştır. Şek. 4.14. -4.22.' de elemental verileriyle birlikte sunulmuştur.

Isıl işleme tabi olmayan SnS ince filmlerin EDX verilerini incelediğimizde SILAR döngü sayısı arttıkça Silisyumun kütlece yüzdesinin ve net şiddetinin azaldığını gözlemlemekteyiz. SILAR metodu ile elde edilen SnS ince filmleri yaklaşık ölçüleri 1cm × 1cm olan cam malzemeye üzerine büyütüldüğünden EDX analizinde Silisyumun çıkması beklenilir bir sonuçtur. Silisyum zemin şiddetinin diğer element zemin şiddetlerine göre fazla olması bu durumu desteklemektedir. Döngü sayısı arttıkça SnS yapısı cam yüzeyi daha kalın bir şekilde kapladığından Silisyum kütlece yüzdesinin, net şiddetinin ve zemin şiddetinin azalması olası bir sonuçtur.

SnS film oluşumunu SILAR döngü sayısı arttıkça filmin kütlece Kalay, Sülfür yüzdesinin ve net şiddetlerin artışı desteklemektedir. SILAR döngü sayısı azaldıkça Oksijenin kütlece yüzdesi ve net şiddeti artmaktadır. SEM görüntülerinde SILAR döngü sayısı azaldıkça SnS ince filmin boşluklu yapısı dikkati çekmektedir. SILAR metoduyla SnS ince filmlerin elde edilmesi atmosferik ortamda gerçekleştiğinden bu boşlukları stokiyometrik sebeplerden dolayı oksijenin doldurmuş olduğu anlaşılmaktadır. SILAR döngü sayısı arttıkça ve boşlukların azalmasıyla birlikte Oksijenin zemin şiddetinin artması bu durumu desteklemektedir.

Yine SILAR döngü sayısı arttıkça Sodyum ve Klor değerlerinin artışı gözlemlemekteyiz. Bu durum ise SILAR yönteminde kullanmış olduğumuz çözeltilerde bulunan elementlerin döngü sayısı arttıkça daha yoğun bir şekilde filmde birikmesinden kaynaklanmaktadır.

Isıl işlem görmüş SnS ince filmlerin EDX verilerini incelediğimizde ise SILAR döngü sayısı arttıkça kütlece Silisyum yüzdesi ve net Silisyum şiddeti azalmıştır. Fakat Silisyum baskın olan etkisini devam ettirmiştir. Bu durum ısıl işlem sonucunda

kristal yapının ve tane boyutunun değişmesinden kaynaklanmaktadır. Daha çok Zemine yakın bölgelerdeki boşlukları dolduran Oksijenin zemin şiddetinin SILAR döngü sayısı artıkça azalması da bu durumu desteklemektedir. Oksijen zemin şiddetinin SILAR döngü sayısı artıkça azalmasıyla kütlece şiddetinin ve net şiddetinin azaldığı gözlenmektedir. Isıl işleme tabi olmayan filmlere nazaran daha yüksek mertebede olan Oksijen varlığı SnS ince filmlerin atmosferik ortamda tavlama işlemine mazur kalmasından kaynaklanmaktadır (Ray *et al.*, 1999).

SILAR döngü sayısının artmasıyla beraber Kalay ve Sülfür elementlerinin kütlece yüzdesi, net şiddeti ve atom yüzdesi artmaktadır. 35 turdaki SnS ince filmin EDX değerlerinde de azalma gözlenmektedir. Isıl işlem öncesi 35 turda yaklaşık 128,71nm kalınlığa sahip SnS ince filmde tavlama sonrası filmin cam yüzey üzerinden bölge bölge söküldüğü gözlenmiştir. Diğer filmler de süre gelen kütlece artışın bu filmde azalmaya geçmesinin sebebi olabileceği düşünülmektedir.

SnS ince filmlerde Sodyum varlığına rastlanmıştır. Sodyumun varlığı düzenli bir şekilde artıp azalmamıştır. Bu düzensizlik SILAR yönteminin temelini oluşturan durulama bölümünde Sodyum iyonlarının ortamı terk etmemesi ya da farklı SILAR döngü sayısına bağlı olarak rastgele yüzeye tutunmaları ile açıklanabilir.

SnS ince filmlerin güneş pilleri teknolojisinde kullanımı ve fotovoltaiik özellik göstermesi elektrik özelliklerini incelenmesini önemli kılmıştır. SILAR metoduyla elde edilen SnS ince filmlerin ışığa duyarlılığını incelemek amaçlı I-V ölçümlerini ışıklı ve ışıksız ortamında gerçekleştirilmiştir. SnS ince filmler ışıksız ortamda (3058 Lux) , ışık altında (5014 Lux) ölçülen akım ve gerilim değerlerinin grafikleri Şek. 4.23.-4.30.'da sunulmuştur. SnS ince filmlerin, 15 V gerilimde edilen akım değerleri Eş. 3.4.' den faydalanarak özdirenç değerleri hesaplanmış ve Tab. 5.2.'de sunulmuştur.

Tablo 5.2. SnS ince filmlerin 15 V geriliminde değişkenlere göre özdirençleri

Sılar Döngü Sayısı	Isıl İşlemsiz Film		Tavlanan Film	
	Yarı ışıklı ortamda	Işıklı ortamda	Yarı ışıklı ortamda	Işıklı ortamda
20 Tur	$3,2 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$	$1,7 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$	$3,2 \times 10^9 \Omega\text{cm}$	$2,3 \times 10^9 \Omega\text{cm}$
25 Tur	$1,68 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$	$6,9 \times 10^9 \Omega\text{cm}$	$1,57 \times 10^9 \Omega\text{cm}$	$1,5 \times 10^9 \Omega\text{cm}$
30 Tur	$5,3 \times 10^9 \Omega\text{cm}$	$2,3 \times 10^9 \Omega\text{cm}$	$1,6 \times 10^9 \Omega\text{cm}$	$1,3 \times 10^9 \Omega\text{cm}$
35 Tur	$8,3 \times 10^9 \Omega\text{cm}$	$2,0 \times 10^9 \Omega\text{cm}$	$3,2 \times 10^9 \Omega\text{cm}$	$2,6 \times 10^9 \Omega\text{cm}$

Isıl işlem görmemiş aynı turdaki filmler , tavlanan filmlere nazaran özdirenç değerlerinin azalması tavlamanın taneler arası mesafenin azalması ile filmlerin yüksek iletkenliğe kavuşmasını sağlamaktadır (Yıldırım *et al.*, 2009). Genel olarak tavlamanın filmlerin iletkenliğine olumlu yönde etkisi olduğunu özdirenç değerlerine göre söyleyebiliriz.

Işıklı ortamda özdirençin azalması SnS ince filmin fotovoltaiik özelliğinin tabi yansımasıdır. Bu azalmada yapılan çalışmaya göre en fazla özdirenç azalması 30 turdaki SnS ince filmde görülmüştür. Bu filmin EDX ölçümlerine göre SnS içeriği diğer filmlere göre daha yüksektir. Bu durum SnS ince filminin güneş pilleri teknolojisi için uygun olduğunu göstermektedir (Thangaraju *et al.*, 2000; Yue *et al.*, 2009; Marcano *et al.*, 2002).

SILAR metodu ile elde edilen SnS ince filmlerin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere ait veriler Tab. 4.2-4.5'de sunulmuştur. Bu çizelgeler incelendiğinde düzlemler arası mesafenin standart değerlerle genel olarak uyumlu olduğu ve yer yer çok küçük farklılıkların olduğu görülebilir. Burada gözlenen farklılıkların kusurlardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Kundakçı, 2007; Yıldırım, 2010).

Tavlanmayan SnS ince filmlerin kırınım desenlerinde bulunan farklı şiddetlere ve yönelimlere sahip pikler filmin polikristal yapıda olduğunu göstermiştir. Bu piklerin SnS ince filmine ait olduğu ve filmin ortorombik yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir. Bu pikler (210), (111), (400) Miller indislerine sahiptir (JCPDS kart no:098-004-1739). SnS ince filmlerinde yaygın olarak rastlanan piklerdir (Devika *et al*,2011; Hankare *et al*, 2008). Bu piklerin şiddeti kalınlık arttıkça artmaktadır. Kalınlık artışı, gizlenmiş olan (221), (410), (411), (420), (202) piklerini de ortaya çıkarmaktadır (JCPDS kart no:098-006-7442; 098-005-2110).

Tavlanan SnS ince filmlerin kırınım desen ve verileri incelendiğinde, atmosferik ortamda tavlama işlemi sebebiyle SnO fazına geçiş gözlenmektedir. Bu durum SnS ince filmdeki Sülfür kaybına bağlandı ve tavlanan filmlerin EDX verileri de sülfür kaybına işaret etmektedir. Bu (Ray *et al*, 1999) ile uyum sağlamaktadır. Tavlanan filmlerin EDX verilerini incelediğimizde tavlama işlemine maruz olmayan filmlere nazaran yüksek oranda Oksijenin varlığı tespit edilmiştir. Tur sayısının arttıkça SnO'e ait (002) Miller indisli pik şiddetini yitirmektedir. Bu durum EDX verilerine göre kalınlık artışı ile sülfür kaybının azalmasıyla açıklanabilir.

Tavlanan filmlerde XRD verilerine göre SnO fazına geçiş gözlenmesine rağmen yasak enerji aralığındaki minimum değişimi, tavlama atmosferik ortamında bulunan oksijenin kısmi basınç değerine atfedebiliriz. SnO_x şeklinde rf-magnetron püskürtme yöntemi kullanılarak büyütülen ince filmlerin bant aralığı, oksijen kısmi basınç değerleri %3'ten %30'a değişmesiyle Sn, SnO, SnO₂ fazlarına bağlı olarak 1,6 eV'dan 3,2 eV'a değişir (Sanal *et al*, 2013). Bu değer aralığı tavlanan SnS ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri ile uyum sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

Abdelrahman, A.E., Yunus, W.M.M., Arof, A.K., “Optical properties of tin sulphide (SnS) thin film estimated from transmission spectra”, *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 358: 1447-1451 (2012).

Akaltun, Y., “CdSe, ZnSe ve $CdxZn_{1-x}Se$ Yarıiletken İnce Filmlerinin SILAR Tekniği ile Büyütülmesi Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Yayınlanmış Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 91 (2006).

Astam, A., “InSe İnce Filmlerin SILAR Yöntemiyle Büyütülmesi ve Karakterizasyonu”, Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 73 (2006).

Avellaneda, D., Delgado, G., Nair, M. T. S., Nair, P. K., “Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells”, *Thin Solid Films.*, 515(15): 5771-5776 (2007).

Devika, M., Reddy, N. K., Gunasekhar, K.R., “Structural, electrical, and optical properties of as-grown and heat treated ultra-thin SnS films”, *Thin Solid Films.*, 520: 628-632 (2011).

Gao, C., Shen, H., Sun, L., “Preparation and properties of zinc blende and orthorhombic SnS films by chemical bath deposition”, *Applied Surface Science.*, 257:6750-6755 (2011).

Gao, C., Shen, H., Wu, T., Zhang, L., Jiang, F., “Preparation and the growth mechanism of zinc blende structure tin sulfide films by successive ionic layer adsorption and reaction”, *Journal of Crystal Growth.*, 312: 3009-3013 (2010).

Ghosh, B., Das, M., Banerjee, P., Das, S., “Fabrication and optical properties of Sn thin films by SILAR method”, *Applied Surface Science.*, 254: 6436-6440 (2008).

Hankare, P.P., Jadhav, A.V., Chate, P.A., Rathod, K.C., Chavan, P.A., Ingole, S.A., “Synthesis and characterization of tin sulphide thin films grown by chemical bath deposition technique”, *Journal of Alloys and Compounds.*, 463: 581-584 (2008).

Jain, P., Arun, P., “Influence of grain size on the band-gap of annealed SnS thin films”, *Thin Solid Films.*, 548: 241-246 (2013).

Kale, R.B., Sartale, S.D., Chougule, B.K., Lokhande, C.D., “Growth and characterization of nanocrystalline CdSe thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction method”, *Semicond. Sci. Tech.*, 19: 980-986 (2004).

Kundakçı, M., “In₂S₃, CdS ve In_{1-x}CdxS yarıiletken ince filmlerinin SILAR metodu ile büyütülmesi ve karakterizasyonu”, Yayınlanmış Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 2007.

Laukaitis, G., Lindroos, S., Tamulevicius, S., Leskela, M., Rackaitis, M., “Stress and morphological development of CdS and ZnS thin films during the SILAR growth on (1 0 0) GaAs”, *Appl. Surf. Sci.*, 161:396-405 (2000).

Marcano, G., Chalbaudb, L.M., Rincón, C., Péreza, G.S., “Crystal growth and structure of the semiconductor Cu₂SnSe₃”, *Materials Letters.*, 53: 151-154 (2002).

Mariappana, R., Mahalingamb, T., Ponnuswamy, V., “Preparation and characterization of electrodeposited SnS thin films”, *Optik.*, 122: 2216-2219 (2011).

Miles, R. W., Ogah, O. E., Zoppi, G., Forbes, I., “Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices”, *Thin Solid Films.*, 517: 4702-4705 (2009).

Nicolau, Y.F., “Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic layer adsorption and reaction process”, *Applied Surface Science.*, 23: 1061–1074 (1985).

Ogah, O. E., Reddy, K.R., Zoppi, G., Forbes, I., Miles, R. W., “Annealing studies and electrical properties of SnS-based solar cells”, *Thin Solid Films.*, 519: 7425-7428 (2009).

Patel, M., Mukhopadhyay, I., Ray, A., “Annealing influence over structural and optical properties of sprayed SnS thin films”, *Optical Materials.*, 35: 1693-1699 (2013).

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

Ray, S. C., Karanjai, M. K., DasGupta, D., “Structure and photoconductive properties of dip-deposited SnS and SnS₂ thin films and their conversion to tin dioxide by annealing in air”, *Thin Solid Films.*, 350: 72-78 (1999).

Ristov, M., Sinadinovski, G. J., Grozdanov, I., Mitreski, M., “Chemical deposition of TIN(II) sulphide thin films”, *Thin Solid Films.*, 173: 53-58 (1989).

Sanal, K.C., Jayaraj, M.K., “Growth and characterization of tin oxide thin films and fabrication of transparent p-SnO/n-ZnO p–n hetero junction”, *Materials Science and Engineering B.*, 178: 816-821 (2013).

Sato, N., Ichimuraa, M., Araia, E., Yamazaki, Y., “Characterization of electrical properties and photosensitivity of SnS thin films prepared by the electrochemical deposition method”, *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 85: 153-165 (2005).

Singh, J.P., Bedi, R.K., “Electrical properties of flash-evaporated tin selenide films”, *Thin Solid Films.*, 199: 9-12 (1991).

Sohila, S., Rajalakshmi, M., Ghosh, C., Arora, A.K., Muthamizhchelvana, C., “Optical and Raman scattering studies on SnS nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds.*, 509: 5843-5847 (2011).

Tanuevski, A., Poelman, D., “Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 80: 297–303 (2003).

Tanuševskia, A., Poelman, D., “Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation”, *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 80:297-303 (2003).

Thangaraju, B., Kaliannan, P., “Spray pyrolytic deposition and characterization of SnS and SnS₂ thin films”, *Journal of Physics D : Applied Physics.*, 33:1054 (2000).

Valkonen, M. P., Kannianena, T., Lindroosa, S., Leskelä, M., Rauhalab, E., “Growth of ZnS, CdS and multilayer ZnS/CdS thin films by SILAR technique”, *Applied Surface Science.*, 115: 386-392 (1997).

Yıldırım, M. A., Ates, A., Astam, A., “Annealing and light effect on structural, optical and electrical properties of CuS, CuZnS and ZnS thin films grown by the SILAR method”, *Physica E.*, 41: 1365-1372 (2009).

Yıldırım, M. A., “SILAR tekniği ile büyütülen ZnO ve CdO ince filmlerin karakterizasyonu ve sandviç yapılarda kullanılması”, Yayınlanmış Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 50-60 (2010).

Yue, G.H., Wang, W., Wang, L.S., Wang, X., Yan, P.X., Chen, Y., Peng, D.L., "The effect of anneal temperature on physical properties of SnS films", *Journal of Alloys and Compounds*, 474: 445-449 (2009).

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Ardahan'da doğdu. İlköğretim ve orta öğretimini Balıkesir, Gönen'de tamamladı. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2011 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı.