



**SILAR METODU İLE BÜYÜTÜLEN  $\text{CuInS}_2$   
YARIİLETKEN İNCE FİMLERİNDE [Cu]/[In]  
ORANININ YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL  
ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİ**

**Tolga ELEMEŞ**

**Yüksek Lisans Tezi  
Fizik Anabilim Dalı  
Katıhal Fiziği Bilim Dalı  
Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI  
2016  
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SILAR METODU İLE BÜYÜTÜLEN  $\text{CuInS}_2$  YARIİLETKEN İNCE  
FİLMLERİNDE  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  ORANININ YAPISAL, OPTİK VE  
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİ**

**Tolga ELEMİŞ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**  
**Katıhal Fiziği Bilim Dalı**

**ERZURUM**  
**2016**

**Her Hakkı Saklıdır**



**T.C.**  
**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü**  
**TEZ ONAY FORMU**



**SILAR METODU İLE BÜYÜTÜLEN  $\text{CuInS}_2$  YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNDE  
[Cu]/[In] ORANININ YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER ÜZERİNE  
ETKİSİ**

Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI danışmanlığında, Tolga ELEMİŞ tarafından hazırlanan bu çalışma, 04.02.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

İmza :

Üye : Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Güven TURGUT

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 11.../02/2016 tarih ve ...7...../...24.... nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Ertan YILDIRIM**  
**Enstitü Müdürü**

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No: 2010/286

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

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **SILAR METODU İLE BÜYÜTÜLEN $\text{CuInS}_2$ YARIİLETKEN İNCE FİMLERİNDE $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ ORANININ YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİ**

Tolga ELEMİŞ

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı  
Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

Bu yüksek lisans tezinde,  $\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filmleri cam alttaşlar üzerine SILAR metodu ile farklı  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranlarında büyütüldü. Filmlerin kristal yapısı ve kristal büyüklüğü X-Işını Kırınımı metodu ile belirlendi. Atomik kuvvet mikroskobu filmlerin yüzey morfolojisini belirlemek için kullanıldı. Bu filmlerin optik ve elektriksel özellikleri  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranına bağlı olarak incelendi.  $\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filmlerinin elektriksel özdirenci 300-470 K aralığında sıcaklığa bağlı olarak iki nokta prob metodu ile belirlendi. Artan  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranının elektriksel özdirençte büyük bir düşüşe neden olduğu gözlemlendi. Sonuç olarak  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranının  $\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini ciddi bir şekilde etkilediği gözlemlendi.

**2016, 52 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** İnce Film, SILAR,  $\text{CuInS}_2$ , XRD

## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **THE EFFECT OF [Cu]/[In] RATIO ON STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES AT THIN FILMS OF CuInS<sub>2</sub> WERE GROWN BY SILAR METHOD**

Tolga ELEMİŞ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

At this master thesis, thin films of CuInS<sub>2</sub> have been grown on glass substrate by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) method at different [Cu]/[In] ratios. The crystal structure and crystal sizes of the thin films have been characterized by X-ray diffraction method. Atomic Force Microscopy has been used to determine surface morphology of the films. Optical and electrical properties of these films have been investigated as a function of [Cu]/[In] ratios. The electrical resistivity of CuInS<sub>2</sub> of thin films have been determined by using a ‘dc’ two probe method, in the temperature range of 300-470 K. It is observed that, the electrical resistivity values show a big decreasing with increasing [Cu]/[In] ratio. Hence, the [Cu]/[In] ratio in the solution can drastically affect the structural, electrical and optical properties of thin films of CuInS<sub>2</sub>.

**2016, 52 pages**

**Keywords:** Thin Film, SILAR, CuInS<sub>2</sub>, XRD

## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sayın Arş. Gör. Asım MANTARCI ve Erman ERDOĞAN'a tezimin hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olduğu için teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine ve Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana göstermiş oldukları destek ve teşviklerinden dolayı çok değerli aileme teşekkür ederim.

**Tolga ELEMİŞ**

**Şubat 2016**

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ÖZET.....                                                                        | i         |
| ABSTRACT.....                                                                    | ii        |
| TEŞEKKÜR.....                                                                    | iii       |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                                             | vi        |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                             | vii       |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                          | ix        |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                                             | <b>1</b>  |
| <b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>                                                 | <b>10</b> |
| 2.1. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler .....           | 10        |
| 2.1.1. Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi.....               | 10        |
| 2.1.2. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına kusur konsantrasyonunun etkisi ..... | 11        |
| 2.2. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri .....                                       | 12        |
| 2.2.1. Doğrudan bant geçişleri.....                                              | 12        |
| 2.2.2. Dolaylı bant geçişleri.....                                               | 13        |
| 2.3. X-Işını Kırınımı .....                                                      | 14        |
| 2.4. Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi.....                        | 16        |
| 2.5. Yarıiletken İnce Filmler .....                                              | 18        |
| 2.6. İnce Film Büyütme İşlemi .....                                              | 19        |
| <b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>                                                | <b>22</b> |
| 3.1. SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği .....        | 22        |
| 3.1.1. SILAR yönteminin temelleri .....                                          | 25        |
| 3.2. SILAR Metodunda İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler .....           | 28        |
| 3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu .....                                         | 28        |
| 3.2.2. Çözeltilerin pH'ı.....                                                    | 29        |
| 3.2.3. Taban sıcaklığı .....                                                     | 30        |
| 3.2.4. SILAR döngü sayısı .....                                                  | 31        |
| 3.3. Taban Malzemelerinin Temizlenmesi ve Çözeltilerinin Hazırlanması.....       | 31        |
| 3.4. Film Kalınlıklarının Ölçümü .....                                           | 32        |
| 3.5. Soğurma Ölçümlerinin Alınması.....                                          | 35        |

|                                                                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.6. Yarıiletkenlerin Özdirencinin İki Nokta Uç Yöntemiyle Ölçülmesi.....                                                    | 36        |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>                                                                                          | <b>38</b> |
| 4.1. CuInS <sub>2</sub> Yarıiletken İnce Filmlerinin Kalınlık Ölçümleri.....                                                 | 38        |
| 4.2. CuInS <sub>2</sub> Yarıiletken İnce Filmlerinin X-Işını Kırınım Ölçümleri.....                                          | 38        |
| 4.3. CuInS <sub>2</sub> Yarıiletken İnce Filmlerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu Ölçümleri .....                                | 42        |
| 4.4. CuInS <sub>2</sub> Yarıiletken İnce Filmlerinin Soğurma Ölçümleri .....                                                 | 44        |
| 4.5. CuInS <sub>2</sub> Yarıiletken İnce Filmlerinde Farklı [Cu]/[In] Oranlarında<br>Sıcaklığa Bağlı Özdirenç Ölçümleri..... | 44        |
| <b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>                                                                                            | <b>48</b> |
| KAYNAKLAR .....                                                                                                              | 51        |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                                               | 53        |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

|                    |                                              |
|--------------------|----------------------------------------------|
| $\theta$           | Bragg kırınım açısı                          |
| $\lambda$          | Kullanılan X-Işını kaynağının dalga boyu     |
| $\beta$            | Şiddetin yarı yüksekliğinin açısal genişliği |
| $\hbar$            | Verim                                        |
| $^{\circ}\text{C}$ | Santigrat derece                             |
| $\text{\AA}$       | Angstrom                                     |
| cm                 | Santimetre                                   |
| $D$                | Kristal ebatı                                |
| eV                 | Elektron Volt                                |
| K                  | Kelvin                                       |
| M                  | Molarite                                     |
| nm                 | Nanometre                                    |
| R                  | Direnç                                       |
| T                  | Sıcaklık                                     |
| M                  | Elektron Mobilitesi                          |
| $\sigma$           | Elektriksel İletkenlik                       |

### Kısaltmalar

|              |                                               |
|--------------|-----------------------------------------------|
| <b>CBD</b>   | Kimyasal Banyo Çökeltmesi                     |
| <b>SEM</b>   | Yüzeysel Taramalı Elektron Mikroskobu         |
| <b>SILAR</b> | Sıralı İyonik Tabaka Çökeltmesi ve Reaksiyonu |
| <b>XPS</b>   | X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi        |
| <b>XRD</b>   | X-Işını Difraksiyonu                          |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı bant geçişleri .....                                                                                        | 13 |
| Şekil 2.2. Bragg yansımalarının gösterimi .....                                                                                                                   | 14 |
| Şekil 2.3. (a) Bir metalin ve (b) bir yarıiletkenin öz direncinin sıcaklıkla değişimi.....                                                                        | 17 |
| Şekil 2.4. Büyütme ile oluşan büyüme şekilleri .....                                                                                                              | 21 |
| Şekil 3.1. SILAR yönteminin sistematik diyagramı .....                                                                                                            | 26 |
| Şekil 3.2. Hava ortamında bulunan ince bir filmde girişim olayı .....                                                                                             | 33 |
| Şekil 3.3. Hava kaması.....                                                                                                                                       | 34 |
| Şekil 3.4. Soğurma ölçümünün blok şematik gösterimi .....                                                                                                         | 36 |
| Şekil 3.5. İki problu yöntemle öz direnç ölçme devresi .....                                                                                                      | 36 |
| Şekil 4.1. CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=0.25 olduğunda X-Işını<br>Kırınım sonucu .....                                                  | 39 |
| Şekil 4.2. CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=0.66 olduğunda X-Işını<br>Kırınım sonucu .....                                                  | 39 |
| Şekil 4.3. CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=1.50 olduğunda X-Işını<br>Kırınım sonucu .....                                                  | 40 |
| Şekil 4.4. CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=4.00 olduğunda X-Işını<br>Kırınım sonucu .....                                                  | 40 |
| Şekil 4.5. CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=0.25 olduğunda alınan<br>atomik kuvvet mikroskobu sonucu.....                                   | 42 |
| Şekil 4.6. CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=0.66 olduğunda alınan<br>atomik kuvvet mikroskobu sonucu.....                                   | 42 |
| Şekil 4.7. CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=1.50 olduğunda alınan<br>atomik kuvvet mikroskobu sonucu.....                                   | 43 |
| Şekil 4.8. CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=4.00 olduğunda alınan<br>atomik kuvvet mikroskobu sonucu.....                                   | 43 |
| Şekil 4.9. CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerinde farklı [Cu]/[In] oranlarında, $\alpha^2$<br>(cm <sup>-2</sup> ) 'ye karşılık enerji (eV) değişimi..... | 44 |
| Şekil 4.10. CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=0.25 olduğunda öz dirence<br>( $\Omega$ cm) karşılık sıcaklık (K) değişimi.....                | 45 |

|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.11.</b> CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=0.66 olduğunda özdirence<br>(Ωcm) karşılık sıcaklık (K) değişimi..... | 46 |
| <b>Şekil 4.12.</b> CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=1.50 olduğunda özdirence<br>(Ωcm) karşılık sıcaklık (K) değişimi..... | 46 |
| <b>Şekil 4.13.</b> CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=4.00 olduğunda özdirence<br>(Ωcm) karşılık sıcaklık (K) değişimi..... | 47 |



## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 4.1.</b> Farklı [Cu]/[In] oranlardaki CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerin kalınlık değerleri.....                                   | 38 |
| <b>Çizelge 4.2.</b> Farklı [Cu]/[In] oranlardaki CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerin düzlemler arası mesafe, 2θ ve Miller İndis değerleri..... | 41 |
| <b>Çizelge 4.3.</b> Farklı [Cu]/[In] oranlardaki CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerinde kristal büyüklükleri .....                              | 41 |
| <b>Çizelge 4.4.</b> Farklı [Cu]/[In] oranlardaki CuInS <sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerinde öz direnç değerleri .....                               | 45 |

## 1. GİRİŞ

İnsanoğlunun ihtiyaçların artmasıyla birlikte, bu talebin karşılanabilmesi için yeni malzemeler üzerinde çalışmalar hızla devam etmektedir. Özellikle enerji ihtiyacı her geçen gün artmakta olup, alternatif enerji kaynaklarının kullanılması, ucuz ve verimli malzemelerin keşfedilmesi oldukça önemlidir. Özellikle fosil yakıtların 30 yıl içinde tükeneyeceği çeşitli bilimsel çalışmalarda ortaya konulmuştur. Gelecekte, enerji alternatif yöntemlerle (güneş enerjisi, rüzgar, biyogaz v.s.) üretilecektir. Aynı zamanda depolanabilir enerji oldukça önem arz edecektir. Bütün bu sonuçlara baktığımızda enerjiyi üreten ve depolayan sistemlerin temelinde yarıiletken malzemeler vardır. Yarıiletken malzemeler elektriksel ve optiksel özelliklerinin değiştirilebilir olması nedeniyle teknolojiye yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı yarıiletken malzeme bir entegre devre içerisinde metal kadar iyi bir iletken veya yalıtkan olarak kullanılabilir. Az malzeme kullanılması ve nano boyutta malzemelerin özelliklerinin değişmesi nedeniyle ince filmler çok tercih edilen malzemelerdir. İnce filmler kimyasal, optik, manyetik, mekanik özellikleri sayesinde ileri teknolojilerde malzeme olarak kullanılırlar. Çok katmanlı üretildiklerinde ise farklı özellikler gösterdiklerinden dolayı elektronik devre elemanları olarak kullanılmaktadırlar.

I-III-VI<sub>2</sub> gurubu üçlü kalkojenit yarıiletkenler, sahip oldukları mükemmel optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı, lineer ve lineer olmayan optik aygıtlarda ve güneş pillerinde kullanılmaktadırlar. Kalkojenit gurubu ailesinden kalkoprit yarıiletken CuInS<sub>2</sub>; yüksek soğurma katsayısı ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) ve güneş spektrumunun en şiddetli ışınımın olduğu enerjide (1.53 eV) yasak enerji aralığına sahip olması nedeniyle ince film güneş pilleri için ideal bir malzemedir. İndiyum (In); kolaylıkla bulunabilen, düşük erime sıcaklığına sahip, III-A grubu elementidir ve atom numarası 49, atom ağırlığı 114,818 g/mol'dür. İndiyum, gümüş-beyaz renkte yumuşak bir metal olup kolaylıkla kesilebilir, genellikle alaşımlarda kullanılan bir metaldir. Sülfürün atom numarası 16, atom ağırlığı 32 g/mol olup VI-A grubu elementidir. Bakır (Cu); en önemli metallerden birisidir, atom numarası 29, d-blok elementidir. 198°K'de katı halde bulunur parlak kırmızı bir renktedir, şekillendirilebilir, ısı ve elektriği iyi iletir.

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

SILAR yöntemi temel olarak çözeltideki iyonların adsorpsiyonu, reaksiyonu ve her bir daldırma işlemi sonrasında çözeltideki homojen çökeltmeden kaçınmak için deiyonize veya saf su ile durulama işleminden ibarettir. Adsorpsiyon, taban malzemenin yüzeyi ile iyonlar arasında gerçekleşen bir ekzotermik yüzey işlemidir ve çözeltideki iyonlarla taban malzemenin yüzeyi arasındaki çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Taban malzeme yüzeyindeki atom veya moleküller, başka atom veya moleküller tarafından her yönden sarılmış durumda değildirler. Bu nedenle taban malzemenin parçacıklarına tutunan dengelenmemiş veya artık kuvvetler mevcuttur, bu durumda atomların taban malzeme yüzeyine tutunabilmelerini sağlar. CuInS<sub>2</sub>; kimyasal, metalik buharlaştırma, kimyasal püskürtme, elektrokimyasal büyütme ve kimyasal banyo biriktirme gibi çeşitli tekniklerle büyütülmüştür. Bu teknikler arasında kimyasal büyütme teknikleri daha basit, düşük maliyetli ve çevreci olması nedeni ile tercih edilir.

Lindroos *et al.* (2000) CdS tampon katmanının ve cam ITO altlığının üzerine SILAR metoduyla CuS malzemesini büyütmüşlerdir. CdS tampon katmanı sayesinde, CuS ve cam/ITO arasındaki bağılılığı geliştirmişlerdir. Başlangıç konsantrasyonunu değiştirerek, CuS’ın büyüme hızını kontrol etmişler. CuS filmini XRD, SEM ve UV spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak, elde edilen filmin polikristal olduğunu ve herhangi bir yönde istenen yönelim göstermediğini bulmuşlardır.

Naşcu *et al.* (1997) sudan ve CuCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O tiyoüre, katyonik yüzey aktif maddeden oluşmuş çözeltileri kullanarak, spreyl püskürtme yöntemiyle CuS film büyütmüşlerdir.

Görünür ve yakın görünür bölgede (VIS-NIR), yansıma ve geçirgenlik spektrumları alınmış; elektriksel direnci, foto hassaslık ölçümleri alınmış ve optik enerji bant aralığı 2.2 eV olarak bulmuşlardır. Sprey püskürtme yöntemiyle büyütülen bu filmin p-tipi iletkenlik gösterdiğini bulmuşlardır.

Takase *et al.* (2002) katmanlı oksit sülfür (LaO) CuS malzemesinin, fotoluminesans (PL) ve elektriksel direncinin büyüme koşullarına olan bağlılığını araştırmışlardır. Elektriksel direnci ölçümlerinden malzemenin yarıiletken bir davranış gösterdiği bulunmuştur. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla, elektriksel direncinin azaldığı bulunmuş ve bunun açıklaması ise boşluk Cu ve La kusurları olduğunu söylemişlerdir. PL spektrasının büyüme koşullarına bağlı olduğu bulunmuştur. Buldukları bir diğer önemli sonuç ise, beyaz luminesansın arka ışık gösterme uygulamaları için önemli bir parametre olduğudur.

Stroyuk *et al.* (2004) çeşitli koşullarda sentezlenen koloidal CuS nano parçacıklarının foto fiziksel karakteristiği ve sulu çözeltilerde dengelenmiş sodyum poli fosfat çalışmışlardır. CuO nanopartiküllerin enerji bant aralığı ve ortalama çapı arasındaki ilişkiyi kurmuşlar. Atmosferik basınçta ve oda sıcaklığındaki, sulu çözelti sodyum sülfür içindeki koloidal CuO nanopartiküllerin katalitik aktiviteleri derinlemesine araştırmışlar,  $HS^-$  oksidasyonun kinetiği ve bu reaksiyonun ana ürünlerin niteliğini (tiyosülfat ve sülfat iyonları) aydınlatmışlardır. Hydrosulfide iyonlarının katalitik oksidasyon mekanizması için bir şema önermişler. Bu şemaya göre;  $HS^-$  oksidasyonun, CuS nano parçacıklarının yüzeyinde başlatılan bir radikal zincir reaksiyonu olduğunu göstermişlerdir.

Sankapal *et al.* (2004) geniş bant aralığına sahip p-tipi CuI ve CuSCN ince filmleri, SILAR ve kimyasal banyo yığma yöntemi kullanılarak, oda sıcaklığında ve sulu çevrede büyütmüşlerdir. Bu filmlerin büyümesi için bakır iyonları kaynağı olarak Cu (I) 'nın katyonları kullanımını gerektirdiğini söylemişlerdir. CuI ve CuSCN ince filmleri için anyon kaynakları, ya iyot olarak KI veya tiyosiyanat iyonu olarak KSCN olarak söylemişlerdir. Hazırlayıcı parametreler, güneş pili penceresi olarak bu p-tipi

malzemeyi kullanmak için optimize edilebileceğini dile getirmişlerdir. XRD, SEM, AFM ve optik spektrometre yardımıyla yapısal yüzeysel morfolojileri ve optik özelliklerini çalışmışlardır.

Scheer *et al.* (2004) Cu/In katmanlarının kükürtülmesine dayalı olarak,  $CuInS_2$  ince film güneş pili fabrikasyonu çalışmışlardır. Zamanın fonksiyonu olarak faz tanımlaması için, yerinde enerji ayırıcı X-Işını Kırınımı yöntemini araştırmışlar. Sıralı işlemle üretilen  $CuInS_2$  film kalitesinin değerlendirilmesinde, Raman spektroskopisinin çok uygun ve güvenilir olduğunu söylemişlerdir. Kaliteli  $CuInS_2$  filmleri, güneş ışığından üretilen yük taşıyıcılarını etkili bir şekilde toplayabildiğini belirtmişler. Modül tasarım tasarlanmış ve potansiyeli arttırılmış yeni nesil güneş pili sunmuşlardır.

Vijayakumar *et al.* (2005) sprej püskürtme tekniği kullanılarak bakır indiyum sülfid ( $CuInS_2/In_2S_3$ ) güneş pili üretmişlerdir. Katmanların kalınlığı ve büyütme koşulları kontrol edilerek yüksek kısa devre akımı, uygun açık devre voltajı elde etmişler. Sonuçta, yansımayı önleyen kaplama yapmaksızın % 9,5 (aktif alan) yüksek verimlilik elde etmişler. Güneş pili yapısı  $ITO/CuInS_2/In_2S_3/Ag$  şeklindedir. Üretim yapılırken siyanür ile aşındırmadan ve CdS tampon katmanından kaçındıklarını belirtmişlerdir.

Asenjo *et al.* (2006) bir adım elektro yığma ile  $CuInS_2$  filminin büyütülmesi, elektro kimyasal quartz kristal mikro balance yöntemi kullanılarak yapmışlar. Filmi bazı sulu çözeltiler ile  $SnO_2$ /cam altlığının üzerine büyütmüşler. Başlangıç konsantrasyonu ve yığma potansiyeline bağlı olarak filmin farklı özellikte ve yapılarında olmasını gözlemlemişler. X-Işını Kırınımı (XRD) ve X-Işını Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri alınarak karakterizasyonunu yapmışlardır.

Lokhande *et al.* (2004) bakır indiyum di sülfid ince filmleri hazırlamak için basit kimyasal yığma metodunu kullanmışlardır. X-Işını Kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu (HRTEM), Rutherford geri saçılma spektroskopisi, elektriksel özdirenç ölçümleri ve termo emf ölçümleri, yapısal, yüzeysel morfoloji, kompozisyonu ve elektriksel karakterizasyonu

betimlemek için almışlar. Sonuçta, filmin Cu zengin ve p-tipi elektrik iletkenliği gösterdiğini bulmuşlardır.

Chaparro *et al.*  $CuInS_2/In_2S_3/ZnO$  ince filmlerinin, farklı tampon katman koşullarındaki büyümelerini araştırmışlardır. Yüksek sıcaklıkta yığma yapılan tampon katmanı ile daha yüksek verim elde etmişler. Diğer yandan, görece olarak daha düşük sıcaklıkta yığma yapıldığında güneş pili verimliliğinin azaldığı sonucuna varmışlardır.

Asenjo *et al.* (2007)  $ZnS - In_2S_3$  karışım kompozisyonlardaki farklı tampon katmanları ile birlikte  $CuInS_2/tampon/ZnO$  filmleri güneş pili uygulamaları için hazırlamışlar. Tampon katmanlar, çeşitli asidik çözeltiler ile birlikte kimyasal banyo yığma metoduyla hazırlamışlar. Banyo koşullarının, çözelti-sıcaklık-kompozisyon gibi, büyüme hızına etkileri araştırılmış, elde edilen filmlerin farklı fiziksel, kimyasal ve morfolojik özelliklere sahip olduğunu görmüşlerdir. Soğurma katsayısı spektrumları metodun uygulama koşullarına bağlı olarak farklı özellik göstermiş. Sonuçta, elde edilen güneş pilleri açık devre voltajı ve verimliliği önemli ölçüde arttırdığını bulmuşlardır.

Asenjo *et al.* (2008) farklı kalınlıklardaki  $ZnS$  tampon filmi ile  $CuInS_2/ZnS/ZnO$  yapıda ince film güneş pili hazırlamışlardır.  $ZnS$  filmi, asidik çözelti ile kimyasal banyo yığma metoduyla büyütmüşler. X-Işını Kırınımı ölçümü sayesinde, filmin yapısının farklı yığma zamanlarında farklı kristal yapısı gösterdiğini bulmuşlar. XPS ve EDAX ölçümleri, kompozisyonu hakkında bilgi verdiğini söylemişler. Sonuçta, filmin güneş pili verimliliği % 5 civarında elde ediliyor. Bu değer ise standart CdS tampon filmlerinin verimliliğinden (% 9) daha düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Lindroos *et al.* (2000) normal basınçta ve oda sıcaklığında SILAR metoduyla bakır sülfür ince filmleri büyütmüşlerdir. CuS filmlerinin kimyasal analizi XRD, SEM ve UV spektroskopisi yardımıyla analiz etmişler. CuS filminin büyüme hızı, bakırın ilk konsantrasyonu ile orantılı olduğu görülmüş. Elde edilen filmin, polikristal özellik

gösterdiğini söylemişler. CdS filmleriyle kıyaslandığında CuS ince filmlerinin yüzeylerinin pürüzlü olduğunu bulmuşlardır.

Lokhande *et al.* (2000) görel olarak basit ve yeni SILAR metodu kullanarak bakır sülfid  $Cu_xS$  ince filmlerini büyötmüşlerdir. Filmleri, cam ve Si (111) altlığının üzerine büyötmüşler. Filmin karakteristliğini X-Işını Kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, optiksel soğurma, elektrik öz direnci ve termo efm teknik ile filmin karakteristliğini elde etmişler. Sonuçta, filmin p-tipi yarı iletken olduğu sonucuna varmışlardır.

Joo *et al.* (2007) sulu çözeltiden basit ve maliyeti az olan kimyasal banyo yığma metoduyla bakır sülfür nano kıllar elde etmişler. X-Işını Kırınımı ölçümleri, CuS nano kristal yapısının hegzagonal olduğunu, SEM ölçümleri de altlık yüzeyinin nano kıllarla kaplandığını, optik ölçümler ise CuS nano kılların direk enerji bant aralığının 2.80 eV olduğunu göstermişlerdir.

Hope *et al.* (2007) platinyum, altın, silikon, cam altlıklar üzerine kimyasal banyo yığma metoduyla bakır sülfid ince filmler büyötmüşlerdir. Filmlerin büyüme koşulları (tavlama, küprik iyon çözeltisi içinde ısıtma, elektro potansiyeli fiks edilmesi gibi..) değiştirilerek modifiye etmişler. Filmin yapısı nötron reflektometre, raman saçılması, elektro kimyasal yöntem ve geçirgen elektron mikroskobu ile karakterize etmişler. Sonuçta, kimyasal banyo yığma metoduyla birlikte yığma öncesi kontrollü işlemlerle güvenilir filmlerin üretilmesinin mümkün olduğunu bulmuşlardır.

Sharma *et al.* (2007) çözücü büyötmek tekniğı ile (SGT)  $Cu_xS$  ( $x = 1,0$  1,76 ve 2,0) ince filmleri büyötmüşlerdir. Yığma parametreleri-çözücünün pH, yığma zamanı, yığma sıcaklığı gibi optimize etmişler. Filmi 250°C Argon atmosferinde tavlamışlar. Tavlanan filmin optiksel iletim mekanizmaları ve yapısını araştırmışlar. Filmin yüzey morfolojisi ve kompozisyon analizi SEM ve EDAX ölçümleriyle yapmışlar. Yüzey pürüzlülüğü AFM mikroskobu ile hesaplamışlar. Farklı fazdaki örgü parametreleri X-Işını ölçümleriyle belirlenmiş ve bu analizden tavlanan filmin polikristal olduğunu

görmüşlerdir. Soğurma ölçümlerinden optik bant aralıklarını 1,72 eV, 2,11 eV, 2,48 eV olarak bulmuşlardır.

Hiramatsu *et al.* (2002) radyo dalgalı saçtırma tekniği kullanarak tek fazlı p-tipi ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}$ ) CuS ince filmleri hazırlamışlar ( $x=0$  ve 0.03). Oda sıcaklığında katkısız p-tipi elektriksel iletkenlik  $6.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  olarak elde edilirken,  $x=0.03$  iken bu değer  $20 \text{ S cm}^{-1}$  olarak bulmuşlardır. Sr katkılı filmin elektriksel iletkenliğini 6 kat fazla elde etmişler. Ayrıca, optiksel geçirgenlik spektrumunu da yüksek bulmuşlardır.

Nair *et al.* (2001) CuS yüzey kaplamada uygun alttaş olarak polyethersulfone (PES) folyo kullanımını gerçekleştirmişler. Termal olarak  $300^\circ\text{C}$ 'ye kadar kaplanmış folyonun uygun olduğunu görmüşler. Bu sıcaklıkta nitrojen altında tavlama sonucunda hem PES folyonun hem de kaplamanın kimyasal olarak kararlı olduğunu gözlemlemişler.  $300^\circ\text{C}$  sıcaklıkta bu folyo şeffaflığını korumayı sürdürmüş, PES folyonun yarıiletken kaplamalarda termal ve kimyasal olarak kararlı bir yapıda olduğunu gözlemlemişler.

Naira *et al.* (1996) poly (methyl methacrylate) (PMMA) alttaş üzerine kimyasal teknik kullanarak büyütülen CuS ince filmlerin, optik ve elektriksel özelliklerini göstermişlerdir.

Störkel *et al.* (2001) kimyasal ve elektrokimyasal süreçleri beraber kullanarak Cu zenginleştirerek hazırlamışlar.  $\text{CuInS}_2\text{-Cd-ZnO}$  fotovoltaiik hücrelerde istenmeyen CuS malzemeyi yok etmek için yeni bir method geliştirmişlerdir. AFM ve XRD sonuçları bu yeni yöntemin başarıyla uygulandığını göstermiştir. Bu uygulama sonucunda bu malzemelerdeki foto etkiyi gözlemlemişlerdir.

Krunk *et al.* (2000)  $\text{CuInS}_2$  ince filmler ısıtılmış cam altlık üzerine  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$  ve thiourea sulu çözeltileri sprey proliz yöntemi ile büyütmüşlerdir. Bu büyütme sürecinde farklı ikincil fazların ciddi bir şekilde film oluşum sürecini ve büyütülen filmin özelliklerini etkilediğini gözlemlemişlerdir.

Hollingsworth *et al.* (2003) sprey kimyasal buhar depolama yöntemi ile I–III–VI<sub>2</sub> ince film güneş hücrelerinin fabrikasyonu için tek kaynaklı prekürsörleri (SSP) açıklamışlardır. SSP kullanılarak gerçekleştirilen sprey kimyasal buhar depolama tekniğinin azaltılan sıcaklıklarda CuME<sub>2</sub> (E=VI, M=III) türü ince filmlerin depolamasında temiz, basit ve ölçeklenebilir bir teknik olduğunu belirtmişlerdir.

Aggour *et al.* (2002) CuInS<sub>2</sub> güneş hücresi soğurucu filmlerde ayrılmış CuS fazının yok edilmesi için iki yeni elektrokimyasal işlem tanımlamışlardır. AFM ve foto elektron spektroskopisi kullanılarak yüzey morfoloji, kimyasal ve elektronik özellikleri incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar kimyasal-elektrokimyasal yüzey dönüşüm sürecinin anlaşılmasını geliştirmek amacıyla incelendiğini göstermişlerdir.

Anuar *et al.* (2002) çözeltide ethylenediaminetetraacetate (EDTA) oluşumunda Ti altlık üzerine Cu<sub>2</sub>S ince film büyütmede katodik elektrodepozisyon tekniğini kullanmışlar. Bu teknik sürecinde uygun değer şartlarının belirlenmesi için depolama oranı, süresinin etkisini incelemişler. X-Işını difraktometresi ile karakterizasyon yapmışlar. Optik soğurma verileri yardımıyla enerji band aralığı ve optiksel geçişleri belirlemişler.

Amara *et al.* (2007) iyodin buhar geçiş metodu ile CuInS<sub>2</sub> tek kristali büyütmüşler. Valans bandındaki boşluk hareketliliğinin sıcaklığa bağlılığı, yük taşıyıcılarının farklı saçırma mekanizmalarının katkıları hesaba katılarak analiz etmişler. Bu bileşik için enerji bant aralığını 1.53 eV olarak tespit etmişlerdir.

Shi *et al.* (2006) SILAR metodu kullanılarak CuInS<sub>2</sub> üçlü bileşiği hazırlanmış ve yapısal, kimyasal, morfolojik, elektriksel ve optik özellikler üzerinde [Cu]/[In] oranının etkisini araştırmışlar. Oda sıcaklığında cam alttaş üzerine film büyütme gerçekleştirmişler. XRD analizi yardımıyla filmin yapısını belirlemişler. CuInS<sub>2</sub> bileşiği için enerji bant aralığını 1.45 eV olarak bulmuşlardır.

Cardoso *et al.* (2001) polyimide için yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu rapor etmişler. Elektriksel yalıtkan olarak geleneksel özelliğinden ziyade optik uygulamalar

için daha etkili olduğunu belirtmişler. 400°C'ye kadar artan sıcaklıklarda polyimide folyo alttaşın herhangi bir mekaniksel deformasyona uğramaksızın yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini tespit etmişler.

Nair *et al.* (2003) bakır kalay sülfat ( $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ) ince filmler, kimyasal banyo depolama tekniği ile SnS ince film üzerine CuS ince film tabakasının ısıtılmasıyla hazırlamışlar. Bu malzeme için optik bant aralığını yaklaşık 1 eV olarak bulmuşlar. Ayrıca 500 nm'de optik soğurma katsayısını  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  mertebesinde elde etmişler. Karanlıkta elektriksel iletkenliği yaklaşık olarak p-tipinde  $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak rapor etmişler.

Hergert (2007) Cu–Zn–Sn–X (X=S, Se) dörtlü yapının bileşiklerine bağlı olarak  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  ve  $\text{Cu}_2\text{SnX}_3$  (X=S or Se) yapıları elde etmişler. Deneysel bulgular ışığında kristalografik modellere göre reaksiyonlar geliştirmişler.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  bileşiğinin yapısal olarak kalkopirit yapısıyla ilişkili olduğunu görmüşlerdir.

Johansson *et al.* (2002) CuS ince filmler atomik tabaka depolama tekniği kullanılarak Si (100) ve soda kireç cam altlıklar üzerine büyütmüşlerdir. Büyütülmüş  $\text{Cu}_x\text{S}$  filmler; XRD, AFM ve dört nokta direnç ölçümleri ile karakterize edilerek kristallliği, kimyasal yapısı, yüzey morfolojisi ve yüzey iletkenliğini elde etmişlerdir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, SILAR metoduyla büyütülen  $\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filmlerinde  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranının filmler üzerine olan fiziksel etkileri incelendi. X-Işını Kırınımı, atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri, soğurma ölçümleri ve sıcaklığa bağlı olarak özdirenç ölçümleri yapıldı.

Bu yüksek lisans tezi; giriş, kuramsal temeller, materyal-yöntem, araştırma bulguları ve tartışma-sonuç olmak üzere beş kısımdan oluşmaktadır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığını değiştiren etkenlerden bazıları şunlardır:

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

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

#### 2.1.1. Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi

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

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

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

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

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

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

Enerjinin sıcaklığa bağıllığı, Debye sıcaklığından düşük sıcaklık bölgesinde:

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

denklemleri ile verilir (Varshni 1967). Buradaki  $\alpha = dE_g / dT$ ,  $\theta$ , 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 değerce negatiftir. Düşük sıcaklıklarda  $E_g$  sabittir ve sıcaklığa bağlı değildir.

### 2.1.2. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına kusur konsantrasyonunun etkisi

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

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

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

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

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

## 2.2. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

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

### 2.2.1. Doğrudan bant geçişleri

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

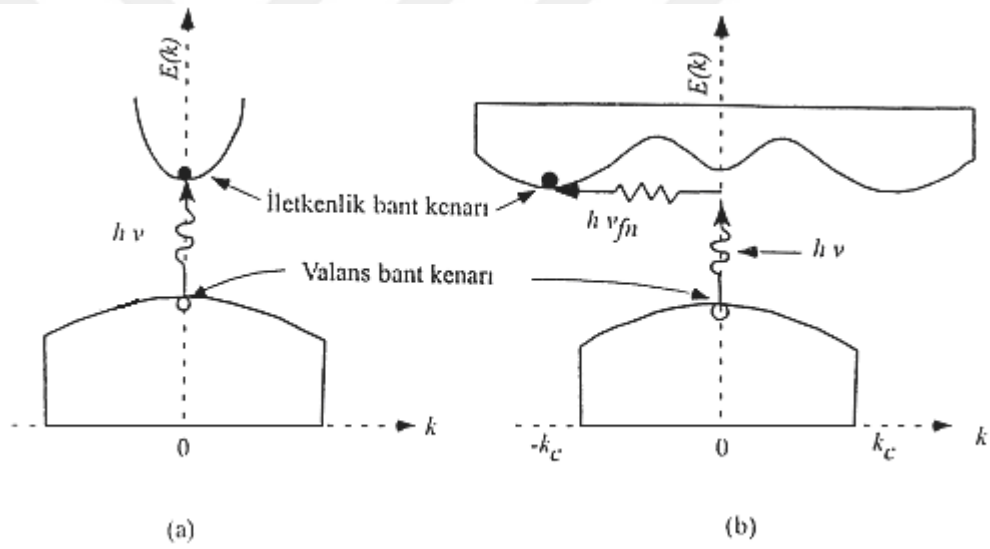
Bu,

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

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

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

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



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

### 2.2.2. Dolaylı band geçişleri

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

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

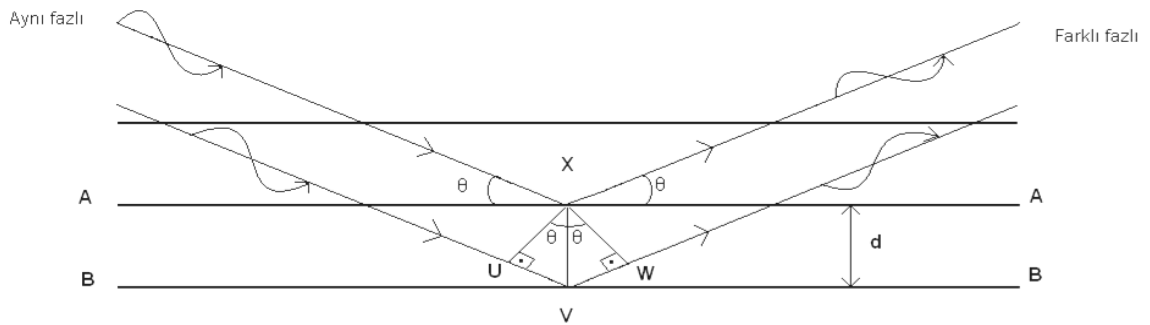
şeklinde verilir (Kittel 1986). Burada  $k_q$  fotonun dalga vektörü,  $k_c$  ise  $k$  uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Dolaylı geçişte fononun enerjisi,

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

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

### 2.3. X-Işını Kırınımı

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



Şekil 2.2. Bragg yansımasının gösterimi

X-ışınlarının paralel olarak tek kristale doğru yönlendirildiklerini düşünelim. Bu X-Işınları kristaldeki ilerleyebildikleri bölgelerdeki tüm atomlar ile etkileşime girerler. Burada X-Işınlarının  $\theta$  açısı yapan atomların bir seri paralel düzlemleri ile etkileşime girdiğini düşünüyoruz. Bu düzlemlerden ilki ile olan etkileşim sonucu yansıma açısı  $\theta$  olan bir yansıma bileşeni oluşacaktır ve bu bileşen eğer X-Işınları kristalde derinlere doğru ilerliyorsa oldukça zayıftır. Bu ilk düzlem periyodik bir düzene sahip olduğu için, bu düzlem X-Işınları için iki boyutlu bir kırınım ağı olarak davranır ve zayıf bileşenler farklı  $\theta_m$  açılarında farklı kırınım derecelerine yansıtılacaktır. İkinci ve bunu takip eden bütün düzlemlerde, yansıtılan enerjinin bileşenleri benzer olarak özel yansıma açılarında oluşacaktır. X-Işınları kristalde derinlere doğru binlerce ardışık düzlemden farklı zayıf bileşenleri ortaya çıkarmak için ilerleyebildiği için, X-Işını şuası ve düzlem takımlarının arasındaki geliş açılarının çoğunda yıkıcı girişimin iyi tanımlanmış düzlemlerin görünürlüğü engelleyeceği açıktır. İkinci düzlemden yansımaya maruz kalan X-Işını şuasının birinci düzlemden yansıyan ışına göre  $2d\sin\theta$ 'lık fazla bir yol alacağı Şekil 2.2'de görülmektedir. Her bir yansıyan bileşen eğer düzlemler arası mesafe dalga boyunun tam katları ise yapıcı bir girişimle birleşecektir. Sonuç olarak yansıma için verimli olan şart yani Bragg kanunu;

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

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

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

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

Burada  $D$  kristal ebatı,  $\lambda$  kullanılan X-Işını kaynağının dalga boyu,  $\beta$  şiddetin yarı yüksekliğinin açısal genişliğini,  $\theta$  Bragg kırınım açısı ve  $K$  kristal büyüklüğü hesaplanan film ile ilgili bir sabittir. Kristal büyüklükleri doğrudan kristalin kalitesi hakkında bilgi verir ve XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır.

#### 2.4. Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi

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

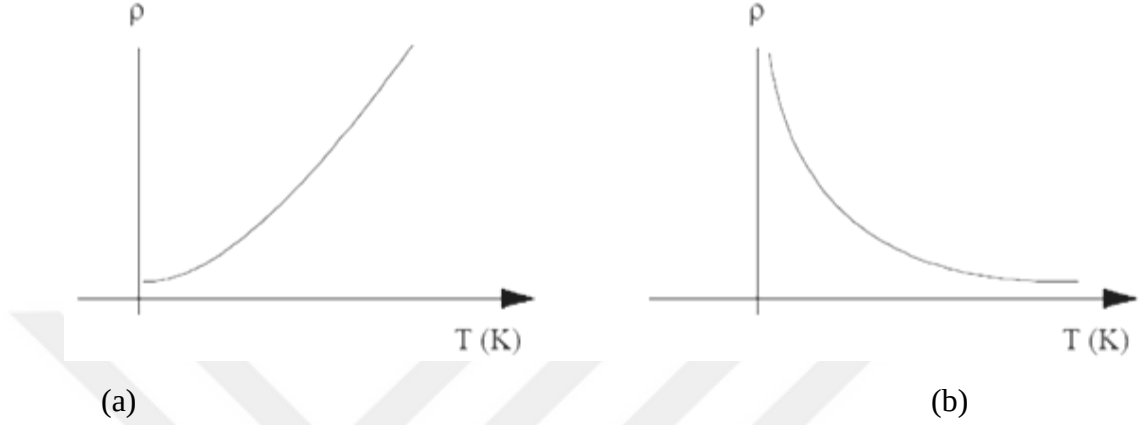
1. Metaller:  $\rho=10^{-6}-10^{-4}\text{ohm}\times\text{cm}$
2. Yarıiletkenler:  $\rho=10^{-4}-10^8\text{ohm}\times\text{cm}$
3. Yalıtkanlar:  $\rho\geq 10^8\text{ohm}\times\text{cm}$

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

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

Burada  $\rho_0$  metalin  $0^\circ\text{C}$ 'de ki özdirenci,  $\alpha=1/273$  direncin termal genişleme katsayısı,  $T$  mutlak sıcaklıktır. Şekil 2.3 sırasıyla bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirencinin

sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi metallerde sıcaklık arttıkça öz direnç de artar.



**Şekil 2.3.** (a) Bir metalin ve (b) bir yarıiletkenin öz direncinin sıcaklıkla değişimi

Temiz (katkısız) yarıiletkenlerin öz direnci, metallerin aksine sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak azalır.

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

Burada  $E_g$  yarıiletkenin yasak enerji aralığı,  $k$  Boltzmann sabiti ve  $A$ 'da bir sabittir. Metallerin ve yarıiletkenlerin öz direncinin veya iletkenliğinin ( $\sigma$ ) şu şekilde verildiği bilinmektedir:

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

Burada  $n$  elektron konsantrasyonu,  $e$  elektronun yükü ( $e=1,6 \times 10^{-19} \text{C}$ ) ve  $\mu$  elektronların mobilitésidir. Metallerde atomlar tam iyonlaşmış durumdadırlar. Bu nedenle elektron konsantrasyonu çok yüksektir ve sıcaklığa bağlı değildir. Metallerde sıcaklık arttıkça elektron konsantrasyonu değişmemekte, fakat mobilite bir miktar

küçülmektedir. Sonuçta (2.13) eşitliğine uygun olarak metallerin öz direnci sıcaklıkla artmakta veya iletkenliği azalmaktadır. Katkısız yarıiletkenlerde, metallerin aksine elektron konsantrasyonu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmakta ve elektron mobilitesi az miktarda küçülmektedir. Bu iki mekanizmanın sonucunda yarıiletkenlerin öz direnci sıcaklık arttıkça (2.12) eşitliğine uygun olarak eksponansiyel bir şekilde azalmaktadır.

Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların öz direnç kriterlerine göre ayırt edilmesi her zaman mümkün değildir. Zira yarıiletkenlerin öz direnci, bazı sıcaklık aralıklarında metallere, bazı sıcaklık aralıklarında ise (mutlak sıfıra yaklaşıldığında) yalıtkanlar benzer davranışlar sergileyebilir.

## 2.5. Yarıiletken İnce Filmler

Alt tabaka olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrılabilir:

1. Gaz halde büyütme,
2. Sıvı/çözelti halde büyütme.

Burada üzerinde durulması gereken, filmin önemli bir özelliği ve filmin özelliklerini sınırlayan parametre olan, küçük film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Bir alt tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak ya da yapıştırılarak oluşturulan filmler kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır ve bunların özellikleri önemli ölçüde ince filmlerden farklıdır. İnce filmler küçük kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar başlar. Değişik ortam

koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde durulmaya başlanmıştır. İnce filmlerin büyük yüzeye sahip olmalarına karşın hacim oranı onları küçük kalınlık ve mikro yapıların oluşturulmasına sebep olduğundan bu filmler gaz soğurması, difüzyon olaylarına maruz bırakılabilir (Chopra 1983).

## 2.6. İnce Film Büyütme İşlemi

Herhangi bir ince film büyütme işlemi üç ana basamak içerir:

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

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

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan bir çeşit madde hız bileşenlerini alt tabakada normale düşürürler (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.
2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alt tabakanın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri oluşturur.
3. Kümeler yada çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenim termodinamik olarak kararlı değildir ve büyütme parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet büyütme parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya başlar ve çekirdek sınırlarına ulaşıldığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak

soğurulmuş, kritik-büyüküklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır.

4. Kritik çekirdek, bir çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşınca kadar sayısı kadar büyüklüğü bakımından da büyür. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türler e e tki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve alt yapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağıdır. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alt tabakaya dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.

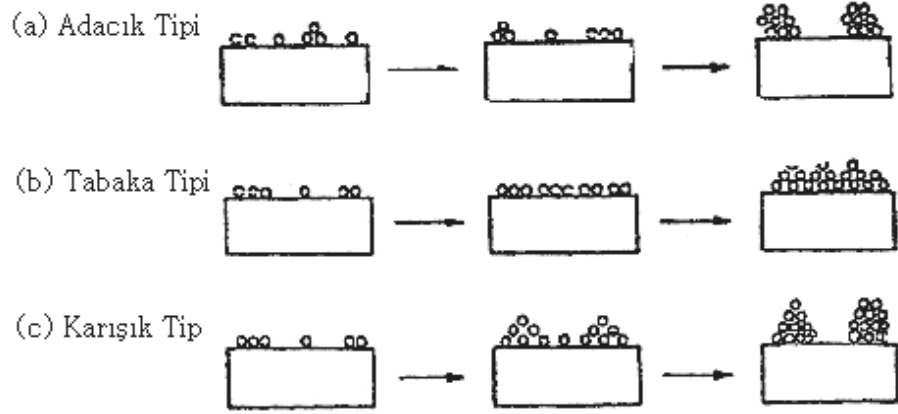
5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi “topluluk” olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak, alt tabaka sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

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

Büyütmenin ve alt tabakanın yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağılı olarak;

- a. Adacık (island) tipi,
- b. Tabaka (layer) tipi,
- c. Karışık (Stranski-Krastanov) tip.

üç grupta toplanabilir. Bu evreler Şekil 2.4’de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşur.



**Şekil 2.4.** Büyütme ile oluşan büyüme şekilleri

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

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

$\text{CuInS}_2$  ince filmlerini büyütmek için; bölümümüzde sahip olduğumuz imkânlar dâhilinde ve amacımıza uygun olması, pratik olması, fazla zaman kaybına sebep olmaması, maliyetinin düşük olması, büyüme boyunca çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti pH'ı gibi parametrelerin kolaylıkla kontrol edilebilmesine imkân veren bir teknik olması sebebiyle SILAR tekniğinin kullanılmasına karar verilmiştir.

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

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

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

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

Kimyasal banyo çökeltmesi yönteminde, metal kalkojenit yarıiletken ince filmlerin çökeltilmesi, 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 adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemine dönüştürülür. Bu modifikasyonda taban malzeme birbirinden ayrılmış katyonik ve anyonik çözeltiler içerisine ayrı ayrı daldırılır ve her bir daldırma işleminin ardından iyonlardan ayrıştırılmış su içerisinde çalkalanır. İyonlardan ayrıştırılmış su içerisindeki durulama zamanı iyonik tabakaların oluşumunda önemlidir. Böylece malzemenin çökeltmesinden bir başka deyişle malzeme kaybından SILAR yöntemiyle kaçınılmış olur.

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

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

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

### 3.1.1. SILAR yönteminin temelleri

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



ile birlikte,

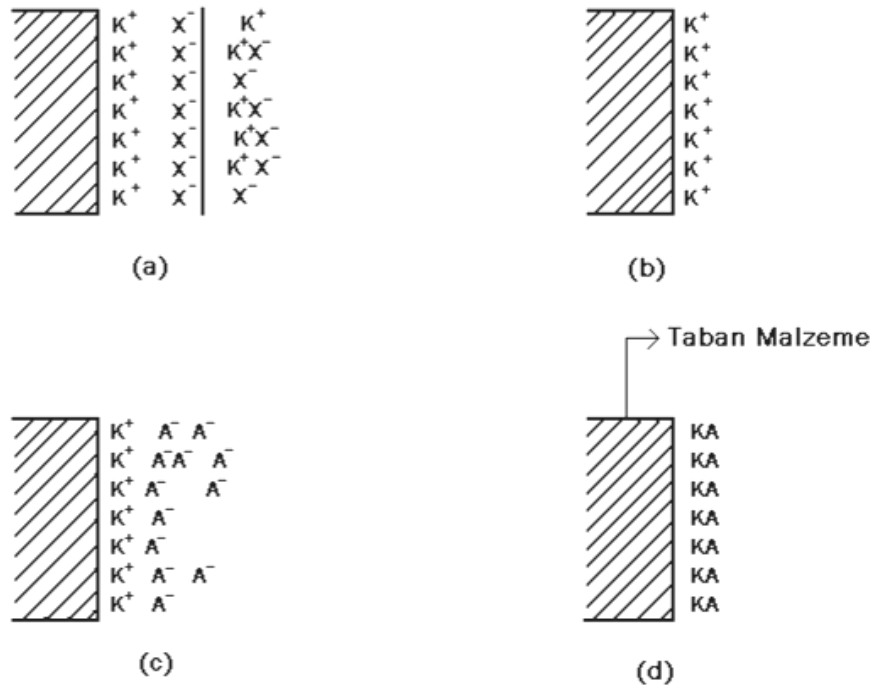
$$ap = bq = b'q' \quad (3.2)$$

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

( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ),  $q$  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,  $Y$  halojen iyonuna tutunan iyonu,  $A^-$  anyonu (O, S, Se ve Te),  $a'$  ise anyon sayısını gösterir. Kompleks terim kullanılarak yukarıdaki reaksiyon:



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



**Şekil 3.1.** SILAR yönteminin sistematik diyagramı

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### **3.2. SILAR Metodunda İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler**

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

#### **3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu**

SILAR metodunda en etkili parametrelerden birisi kullanılan çözeltilerin konsantrasyonudur. Kullanılan anyonik ve katyonik çözeltilerin uygun konsantrasyonda olması çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerinden düşük olursa bu durumda filmler istenilen kalitede büyümeyebilirler. Bu da kristal yapıda film değil de amorf yapıda ince filmlerin elde edilmesi demektir. Çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça iyonların da konsantrasyonu artmaktadır. Böylece film büyümesi daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durumda daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu

kararlı yapıya girmeleri pek mümkün olamamaktadır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça kristaller arasındaki boşluklar daha da azalır böylece özdirencin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Ayrıca kristal büyüklüğü arttığı için de optik saçılma artar ve filmlerin geçirgenliği azalır. Çözelti konsantrasyonunun çok yüksek olması da uygun olmamaktadır. Çözelti konsantrasyonunun aşırı olması durumunda da filmler aşırı büyümekte ve yine kristal yapıda filmler yerine amorf yapıda filmler elde edilmektedir. Filmler taban malzeme üzerine aşırı birikmekte ve taban malzeme yüzeyinde tortu oluşturmaktadırlar.

### 3.2.2. Çözeltilerin pH'ı

SILAR metodunda filmlerin büyümesinde etkili olan parametrelerden birisi de çözeltilerin pH'ıdır. Bilindiği gibi pH bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden bir ölçü birimidir.  $pH = -\log [H^+]$  olup çözelti içerisindeki hidrojen iyonun eksi logaritması olarak verilir. pH, hidrojen iyonunun aktivitesi cinsinden bir asit veya bazın derecesini ifade etme yoluyla ihtiyaç duyulan niceliksel bilgiyi sağlar. pH  $[H^+]$  iyonu ile  $[OH^-]$  iyonlarının konsantrasyonlarının doğrudan oranına bağlıdır. Eğer  $H^+$  konsantrasyonu  $OH^-$  konsantrasyonundan fazla ise çözelti asidik; yani pH değeri 7 den düşüktür. Eğer  $OH^-$  derişimi  $H^+$  konsantrasyonundan fazla ise çözeltimiz bazik; yani pH değeri 7 den büyüktür. Eğer  $OH^-$  ve  $H^+$  iyonlarından eşit miktarlarda mevcutsa, madde 7 pH değerine sahip olmak üzere nötrdür. Asit ve bazlar her biri serbest hidrojen ve hidroksil iyonlarına sahiptirler. Belli koşullarda ve belli bir çözeltide hidrojen ve hidroksil iyonlarının ilişkileri sabit olduğu için, birini tespit etmek diğerini bilmek ile mümkündür. Bu anlamda; pH, tanımsal açıdan hidrojen iyonu aktivitesinin seçici bir ölçümü olsa da, hem alkalinite hem de asitliğin bir ölçüsüdür. pH logaritmik bir fonksiyon olması açısından, pH değerindeki bir birimlik değişim hidrojen iyon derişimindeki on katlık değişime karşılık gelir. SILAR metodundan kullanılan katyonik çözeltiler ( $CuCl_2$ ,  $InCl_3$ ) asidik, anyonik çözeltide bazik özellik göstermek zorundadır. Çözeltileri hazırlanırken pH'ları en uygun seviyesine ayarlanmalıdır. Bu amaçla kullanılacak tampon çözeltiler pH'ın sabit kalmasını sağlayacaktır. Asidik çözeltileri ayarlamak için asetik asit-sodyum asetat tampon çözeltisi, bazik çözeltileri ayarlamak

içinde sodyum asetat-potasyum hidroksit çözeltileri kullanılabilir. Çözeltilerin pH'ı ayarlanırken eklenen çözeltilerin özgün çözeltinin konsantrasyonunu değiştirmemesine dikkat edilmelidir. Uygun pH seçimi film büyümesinde son derece önemlidir. Bakır (Cu) ve İndiyum (In) metallerinde asidik pH önemlidir. Çünkü metallerin hidroksil iyonuna karşı ilgisi olup, pH arttıkça yani çözelti bazik özellik kazandıkça Bakır (Cu) ve İndiyum (In) metallerinin hidroksil iyonuna karşı olan ilgileri artacak ve hidroksil iyonu ile birleşip çökelebilecektir. Bakır (Cu) ve İndiyum (In) metallerinin hidroksil iyonuna karşı olan ilgileri artması bu iyonların taban malzemeye olan ilgilerinin azalması ve dolayısıyla taban malzeme üzerine tutunmamalarına neden olacaktır, bu da filmlerin büyümemesi anlamına gelecektir. Anyonik çözeltide yani  $\text{Na}_2\text{S}$  çözeltisinde bazik pH önemlidir, çünkü pH azaldıkça yani çözelti asidik özellik kazandıkça  $\text{Na}_2\text{S}$  çözeltisinde bulunan Sülfür iyonlarının  $\text{H}_2\text{S}$  şeklinde çözeltiden uzaklaşma ihtimali çok yüksektir. Bu durum da filmlerde sülfür eksikliğinden kaynaklanan kusurların olması mümkündür.

### 3.2.3. Taban sıcaklığı

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

### 3.2.4. SILAR döngü sayısı

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

### 3.3. Taban Malzemelerinin Temizlenmesi ve Çözeltilerinin Hazırlanması

Cam altlık malzemeler aseton ve %50 etenol su çözeltisinde ultrasonik olarak temizlendi ve azot gazı altında tutuldu.  $\text{CuInS}_2$  filmleri temizlenmiş cam alttaşılar üzerine büyütüldü.  $\text{CuInS}_2$  ince filminin büyütülmesinde;  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{InCl}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri kullanıldı. Katyonik çözelti olarak;  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{InCl}_3$  karışımının uygun oranda kullanıldı ve  $\text{pH}=5$ 'e ayarlandı. Sodyum, iyon kaynağı olarak 0,05 M  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{pH}:12$ ) kullanıldı. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen büyütme işlemi aşağıdaki gibi dört aşamadan oluşur:

1. Alttaş katyonik çözeltiye 25 s daldırıldı,
2. Safsuda 50 s bekletilerek zayıf bağlı Cl iyonları uzaklaştırıldı,
3. Altlık 30 s anyonik çözeltide bekletildi,
4. Saf suda 50 s zayıf bağlı sodyum iyonlarının uzaklaştırılabilmesi için bekletildi.

$\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filmlerinin büyütülmesi esnasında gerçekleşen kimyasal tepkimeler aşağıdaki gibi verilmektedir:



Bir SILAR döngüsü bu şekilde tamamlandıktan sonra yapılan pek çok deney neticesinde en ideal döngü sayısı 50 olarak belirlendi. Farklı  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranlarının ayarlanması için katyonik çözeltide  $[\text{In}+3]$  konsantrasyonu 0.08 mol/L olarak sabit tutuldu ve  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  yapılan stokiyometrik oran hesaplamasıyla 0.25'ten 4.00'a artırıldı.

### 3.4. Film Kalınlıklarının Ölçümü

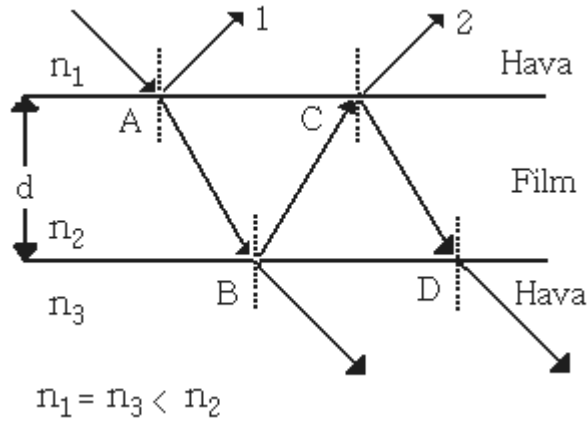
Büyütülen  $\text{CuInS}_2$  ince filmlerinin kalınlıkları, hava kaması yöntemiyle belirlendi. Bu yöntemle kalınlık tayininin temelini girişim olayı oluşturmaktadır. Örneğin; yağmurlu havadan sonra, yollara birikmiş sular üzerinde bazen renklenmeler görürüz. Bunun sebebi, yollara dökülen yağların su birikintisi üzerinde çok ince bir film oluşturarak, güneşten gelen ışınları yansıtmasıdır. Bütün bu renklenmelerin sebebi güneş ışınlarının, oluşan bu çok ince filmlerin üst ve alt yüzeylerinden yansıyarak girişim oluşturmalarıdır. Eğer ince yağ tabakalarını tek renkli bir ışıkla aydınlatırsak, renklenmeler yerine ardışık, aydınlık ve karanlık bölgeler gözleriz. Kullanılan monokromatik ışığın rengi değiştikçe, aydınlık ve karanlık bölgelerin yerleri de değişir.

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, kalınlığı  $d$ , kırılma indisi  $n$  olan bir film ( $n_{\text{film}} > n_{\text{hava}}$ ) ele alalım ve hava ortamında ilerleyen ışık ışınlarının film yüzeyine dik olarak geldiklerini varsayalım:

- Kırılma indisi  $n_1$  olan bir ortamdan, kırılma indisi  $n_2$  olan bir ortama doğru ilerleyen bir dalga,  $n_2 > n_1$  olduğunda yansıma sonucu  $180^\circ$  lik faz değişimine uğrar.  $n_2 < n_1$  olduğunda ise faz değişikliğine uğramaz.

- Kırılma indisi  $n$  olan bir ortamdaki ışığın dalga boyu ( $\lambda_n$ ),  $\lambda_n = \lambda/n$  ile verilir. Buradaki  $\lambda$ , ışığın serbest uzaydaki dalgaboyudur.

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



**Şekil 3.2.** Hava ortamında bulunan ince bir filmde girişim olayı

Sadece ortam değişikliğinden dolayı, yansıyan iki ışın arasında yarım dalga boyluk bir faz farkı vardır. Işıklar, film yüzeyine dike yakın olarak geldiklerinden birinci yansıyan ışın ile ikinci yansıyan ışın arasında  $2d$  kadar da yol farkı vardır. Eğer optik yol farkı,  $2nd + \lambda/2$  değeri dalga boyunun tam katlarına eşit olursa, filmin üst kısmından yansıyan ışınlar aydınlık bir bölge (yapıcı girişim) oluştururlar.

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

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

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

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

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

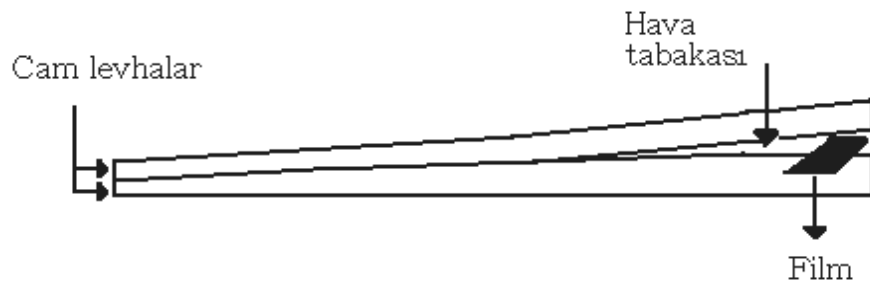
Şayet  $2nd + \lambda/2$  değeri, dalga boyunun yarım katlarına eşit olursa üstten yansıyan ışınlar birbirini söndürüp karanlık bölgeler (yıkıcı girişim) oluştururlar.

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

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

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

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



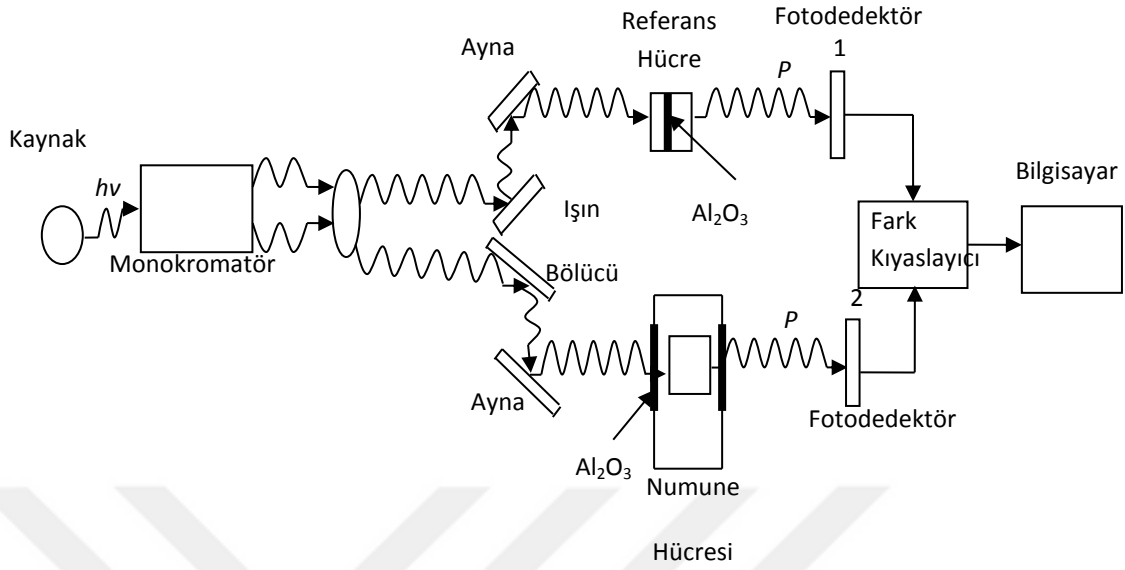
**Şekil 3.3.** Hava kaması

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

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi, birer uçları üst üste olan iki cam levhanın diğer uçları arasına bir ince film koyarak, tek renkli bir ışıkla aydınlatılması durumunda, cam üzerinde ard arda aydınlık ve karanlık saçaklardan oluşmuş bir girişim deseni gözlenir. Karanlık bölge yıkıcı girişime karşılık gelmek üzere, hava kaması kalınlığının sıfır ( $d=0$ ) olduğu noktada görülür. Diğer karanlık saçaklar (3.8) denkleminin sağladığı  $\lambda/2n$ ,  $\lambda/n$ ,  $3\lambda/2n, \dots$  konumlarında, aydınlık saçaklar ise (3.7) denkleminin sağladığı  $\lambda/4n$ ,  $3\lambda/4n$ ,  $5\lambda/4n, \dots$  konumlarında görülür.

### 3.5. Soğurma Ölçümlerinin Alınması

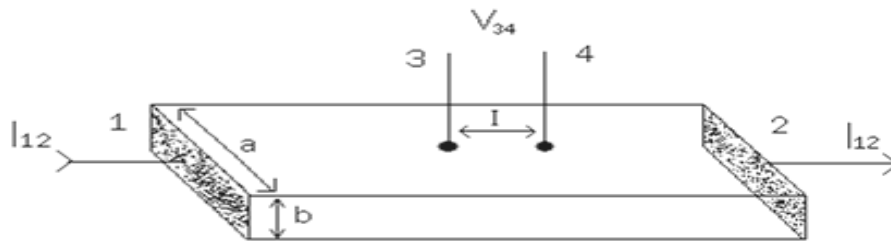
Soğurma ölçümleri bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için en kullanılan metotlardan birisidir. Yapılan bu ölçümler neticesinde numune zarar görmediği için oldukça tercih edilmektedir. Şekil 3.4’de soğurma ölçümünün blok şematik diyagramı verilmektedir. Kaynaktan gelen ışın monokromatörden geçerek ışın bölücüye gelmekte, ışın bölücü de birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderilmek üzere ikiye ayrılmakta ve aynalar vasıtasıyla bu hücrelere gönderilmektedir. İnce filmlerde tamamen filmde gelen soğurmayı ölçmek için spektrometrenin referans gözüne üzerine film büyütülen taban malzemenin konulması gerekir, böylece soğurulduktan sonra her iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltecinde kıyaslanarak bilgisayara gönderilir filmde gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür.



**Şekil 3.4.** Soğurma ölçümünün blok şematik gösterimi (Gürbulak *et al.* 2007)

### 3.6. Yarıiletkenlerin Öz direncinin İki Nokta Uç Yöntemiyle Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin öz direnç ölçümleri için en çok iki uçlu, dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken belli bir bölgedeki elektriksel potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemin temelidir. İki uçlu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir. İki uçlu yöntemde kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alana sahip olmalıdırlar. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde akım için kullanılan omik kontaklar bulunmalıdır (Şekil 3.5).



**Şekil 3.5.** İki problu yöntemle öz direnç 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 öz direncin değeri şu şekilde verilir:

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

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

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

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

##### 4.1. CuInS<sub>2</sub> Yarıiletken İnce Filmlerinin Kalınlık Ölçümleri

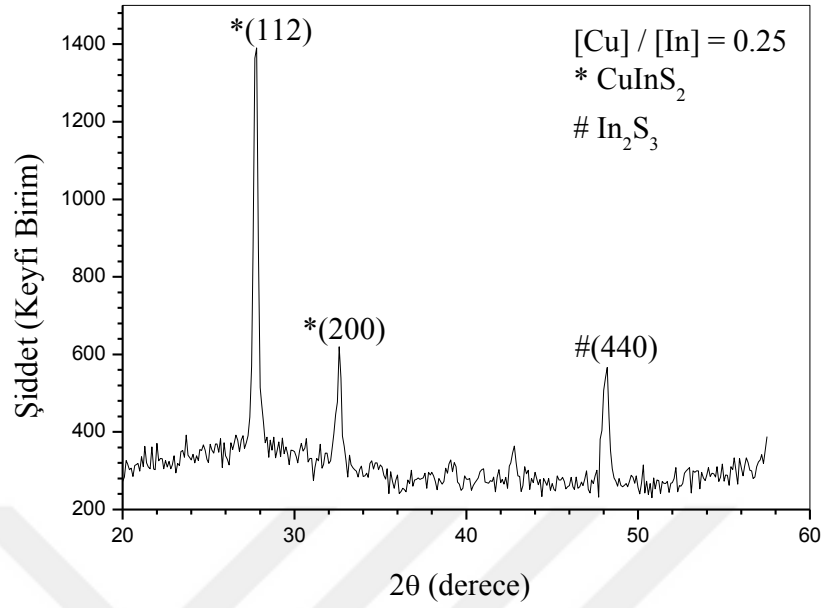
CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerin kalınlıkları hava kaması yöntemiyle ölçüldü.

**Çizelge 4.1.** Farklı [Cu]/[In] oranlardaki CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerin kalınlık değerleri

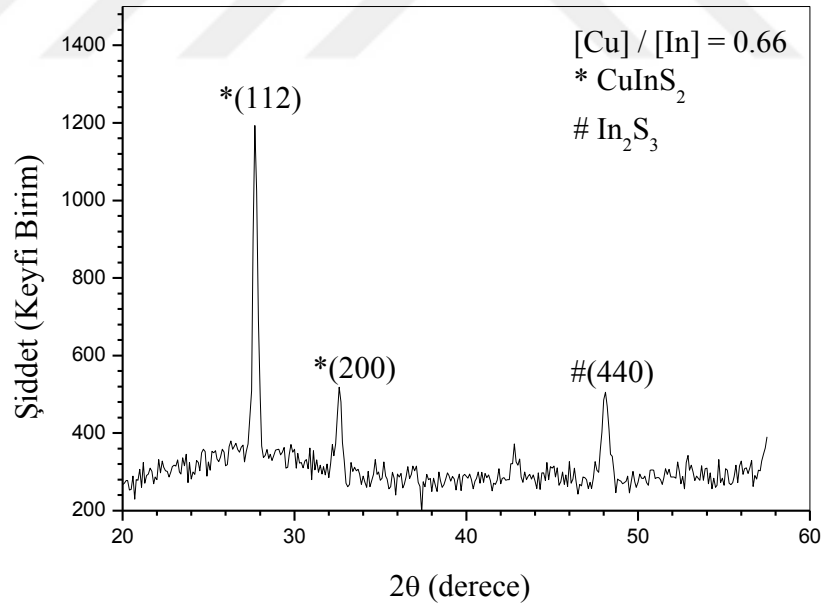
| [Cu]/[In] Oranı | Kalınlık (nm) |
|-----------------|---------------|
| 0.25            | 330 ± 14      |
| 0.66            | 330 ± 13      |
| 1.50            | 328 ± 14      |
| 4.00            | 330 ± 13      |

##### 4.2. CuInS<sub>2</sub> Yarıiletken İnce Filmlerinin X-Işını Kırınım Ölçümleri

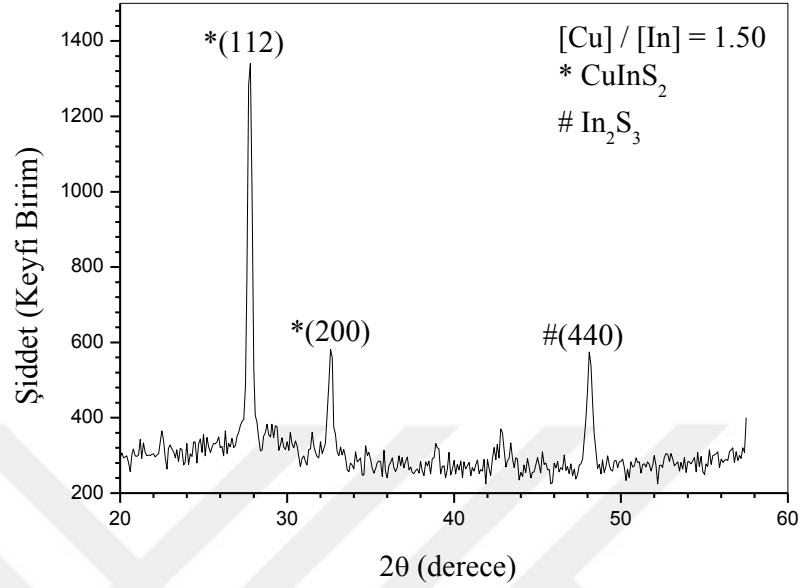
CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerinin soğurma ölçümleri Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Rigaku 2200 Dmax X-Işını Kırınım metresi ile  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$  dalga boyuna sahip Cu-K $\alpha$ , X-Işını kullanılarak  $2\theta=20^\circ - 60^\circ$  aralığında [Cu]/[In] oranına bağlı olarak alındı.



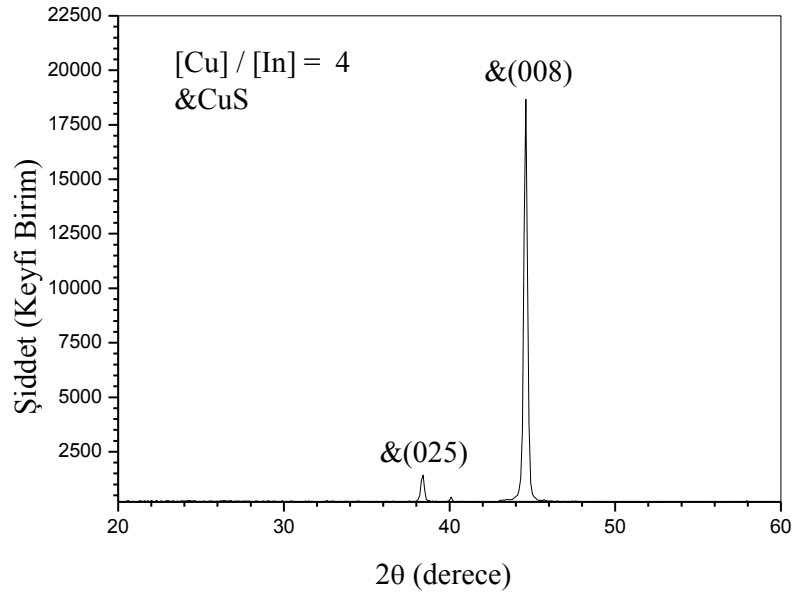
**Şekil 4.1.** CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=0.25 olduğunda X-Işını Kırınım sonucu



**Şekil 4.2.** CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=0.66 olduğunda X-Işını Kırınım sonucu



**Şekil 4.3.** CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=1.50 olduğunda X-Işını Kırınım sonucu



**Şekil 4.4.** CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=4.00 olduğunda X-Işını Kırınım sonucu

**Çizelge 4.2.** Farklı [Cu]/[In] oranlardaki CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerin düzlemler arası mesafe, 2 $\theta$  ve Miller İndis değerleri

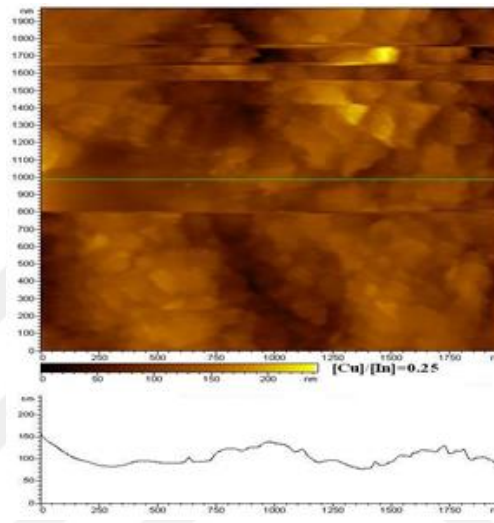
| [Cu]/[In]   | 2 $\theta$ | d (Å <sup>0</sup> ) | d (Å <sup>0</sup> ) | hkl                                   |
|-------------|------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|
|             | Gözlenen   | Gözlenen            | Standard            |                                       |
| <b>0.25</b> | 27.81      | 3.205               | 3.196               | 112 (CuInS <sub>2</sub> )             |
|             | 32.57      | 2.747               | 2.762               | 200 (CuInS <sub>2</sub> )             |
|             | 48.25      | 1.885               | 1.905               | 440 (In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) |
| <b>0.66</b> | 27.81      | 3.205               | 3.196               | 112 (CuInS <sub>2</sub> )             |
|             | 32.57      | 2.747               | 2.762               | 200 (CuInS <sub>2</sub> )             |
|             | 48.25      | 1.885               | 1.905               | 440 (In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) |
| <b>1.50</b> | 27.81      | 3.205               | 3.196               | 112 (CuInS <sub>2</sub> )             |
|             | 32.57      | 2.747               | 2.762               | 200 (CuInS <sub>2</sub> )             |
|             | 48.25      | 1.885               | 1.905               | 440 (In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) |
| <b>4.00</b> | 38.41      | 2.338               | 2.308               | 025 (CuS)                             |
|             | 44.61      | 2.029               | 2.029               | 008 (CuS)                             |

**Çizelge 4.3.** Farklı [Cu]/[In] oranlardaki CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerinde kristal büyüklükleri

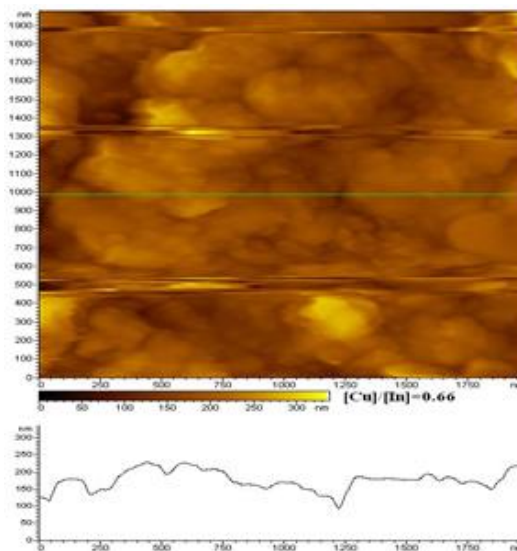
| [Cu]/[In] Oranı | Kristal<br>Büyüklüğü (nm) |
|-----------------|---------------------------|
| 0.25            | 25.32                     |
| 0.66            | 25.85                     |
| 1.50            | 26.20                     |
| 4.00            | 39.48                     |

### 4.3. CuInS<sub>2</sub> Yarıiletken İnce Filmlerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu Ölçüleri

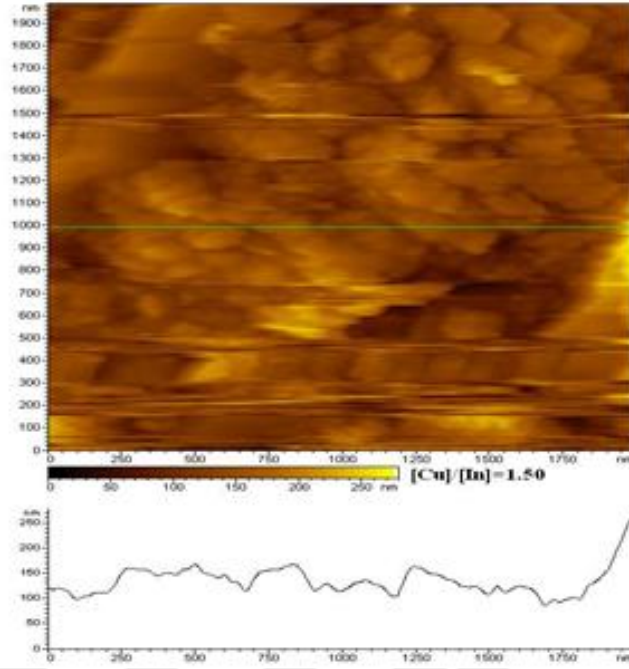
Atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü Yarıiletken Proses Laboratuvarında bulunan Nano Instruments marka cihaz ile alındı. Tüm ölçümler temel titreşim frekansı 13 kHz olan Silisyum prob ile alındı.



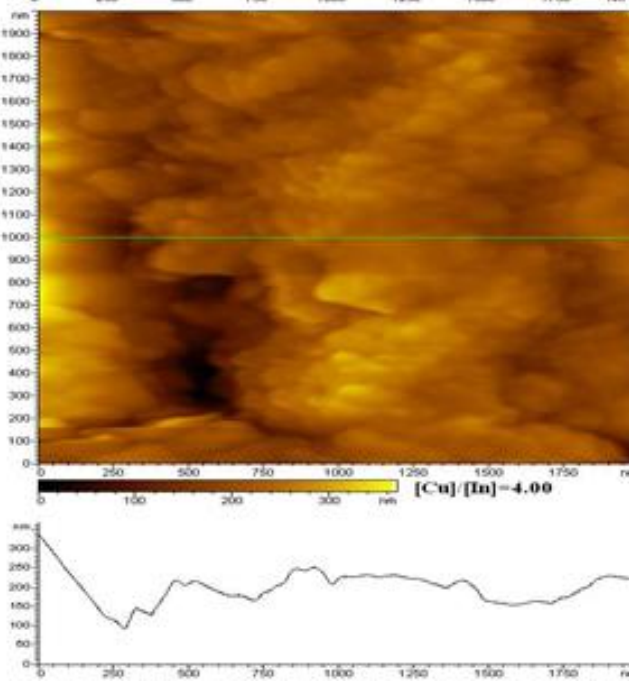
**Şekil 4.5.** CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=0.25 olduğunda alınan atomik kuvvet mikroskobu sonucu



**Şekil 4.6.** CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=0.66 olduğunda alınan atomik kuvvet mikroskobu sonucu



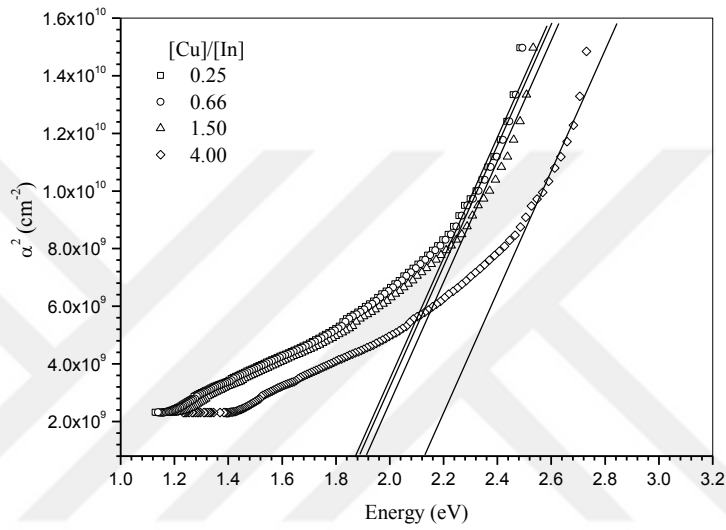
**Şekil 4.7.**  $\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filminde  $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1.50$  olduğunda alınan atomik kuvvet mikroskobu sonucu



**Şekil 4.8.**  $\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filminde  $[\text{Cu}]/[\text{In}]=4.00$  olduğunda alınan atomik kuvvet mikroskobu sonucu

#### 4.4. CuInS<sub>2</sub> Yarıiletken İnce Filmlerinin Soğurma Ölçüleri

CuInS<sub>2</sub> Yarıiletken ince filmlerinin soğurma ölçümleri bölümümüzde bulunan Perkin Elmer UV-VIS 200-1100 nm dalga boyu aralığına sahip spektrometre ile alındı.



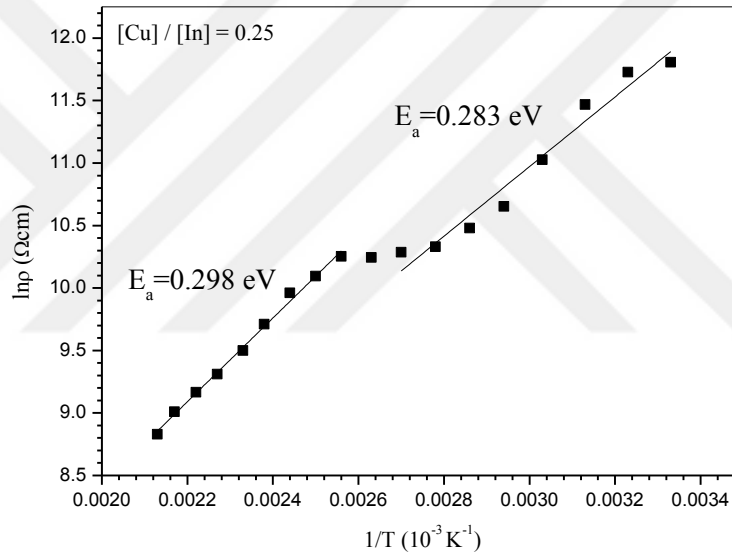
**Şekil 4.9.** CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerinde farklı [Cu]/[In] oranlarında,  $\alpha^2$  (cm<sup>-2</sup>)'ye karşılık enerji (eV) değişimi

#### 4.5. CuInS<sub>2</sub> Yarıiletken İnce Filmlerinde Farklı [Cu]/[In] Oranlarında Sıcaklığa Bağlı Özdirenç Ölçümleri

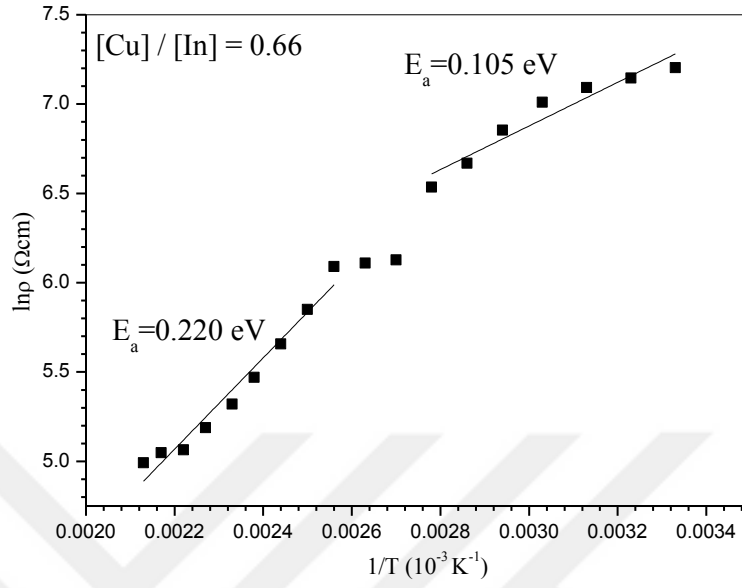
İki nokta kontak ölçümleri yardımıyla sabit akım altında farklı [Cu]/[In] oranları için CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerinin sıcaklığa bağlı akım-gerilim ölçümleri yapıldı. Bunun için bölümümüzde bulunan kapalı devre sıvı azot kryostat sistemi kullanıldı. Sıcaklık 300 K ile 470 K arasında  $\pm 1^\circ\text{C}$  hassasiyete Lake Shore marka PT-100 sıcaklık sensörüne sahip dijital sıcaklık kontrol ünitesi ayarlandı ve her 10 K sıcaklığında sabit akım altında gerilim ölçümleri yapıldı.

**Çizelge 4.4.** Farklı [Cu]/[In] oranlardaki CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filmlerinde öz direnç değerleri

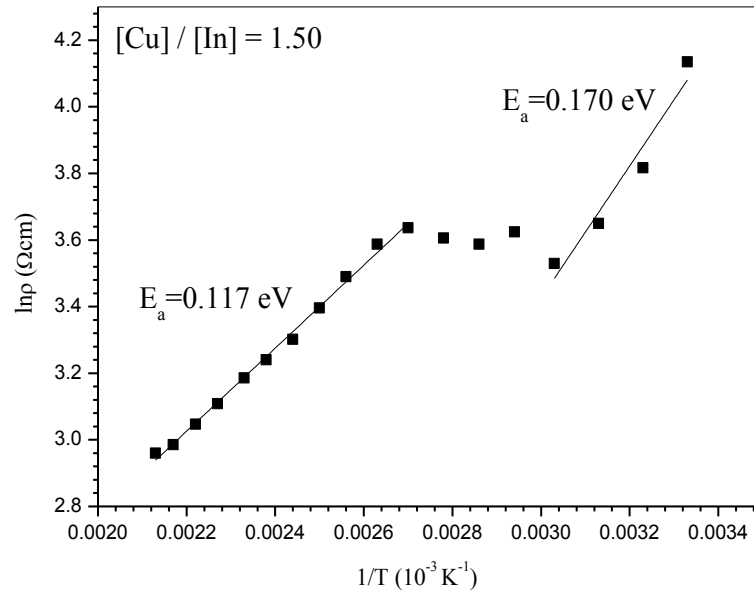
| [Cu]/[In] Oranı | Özdirenç ( $\Omega\text{cm}$ ) |
|-----------------|--------------------------------|
| 0.25            | 11904                          |
| 0.66            | 148                            |
| 1.50            | 55                             |
| 4.00            | 27                             |



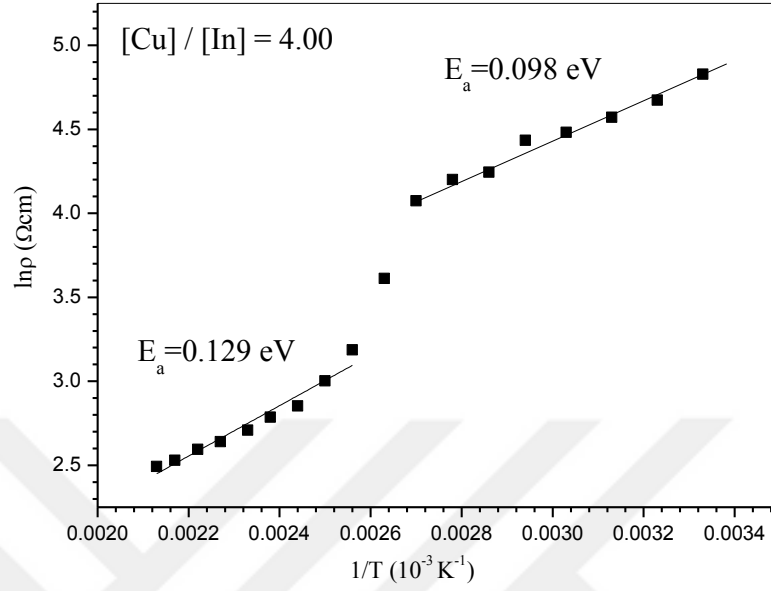
**Şekil 4.10.** CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=0.25 olduğunda öz dirence ( $\Omega\text{cm}$ ) karşılık sıcaklık (K) değişimi



**Şekil 4.11.**  $\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filminde  $[\text{Cu}]/[\text{In}]=0.66$  olduğunda öz dirence ( $\Omega\text{cm}$ ) karşılık sıcaklık (K) değişimi



**Şekil 4.12.**  $\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filminde  $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1.50$  olduğunda öz dirence ( $\Omega\text{cm}$ ) karşılık sıcaklık (K) değişimi



**Şekil 4.13.** CuInS<sub>2</sub> yarıiletken ince filminde [Cu]/[In]=4.00 olduğunda özdirence ( $\Omega\text{cm}$ ) karşılık sıcaklık (K) değişimi

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Film kalınlıklarına Çizelge 4.1'den baktığımızda filmlerin aşağı yukarı aynı kalınlıkta olduğunu görmekteyiz. SILAR ile yapılan büyütme işleminde tüm filmler için 50 döngü yapıldığı için filmlerin aynı kalınlıkta olması beklenen bir sonuçtur.

Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'de  $\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filminde farklı  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranlarında X-Işını Kırınım ölçümleri görülmektedir. Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'den görüldüğü gibi tüm  $\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filmleri polikristal yapıdadır.  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranı sırasıyla 0.25, 0.66 ve 1.50 olduğunda  $\text{CuInS}_2$ 'ye ait;  $27.81^\circ$ 'de (112),  $32.57^\circ$ 'de (200) ve  $\text{In}_2\text{S}_3$ 'e ait ve  $48.25^\circ$ 'de (440) yönelimli bir pik görülmektedir. Pik şiddetlerinde gözle görülür bir değişim gözlenmemektedir.  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranı 4.00 olduğunda ise ciddi bir değişim gözlenmiştir. (112), (200) ve (440) yönelimli pikler kaybolurken bunların yerine çok daha şiddetli  $38.41^\circ$  ve  $44.61^\circ$ 'de sadece  $\text{CuS}$ 'e ait (025) ve (008) yönelimli pikler görülmektedir. Buna göre  $\text{CuInS}_2$  filmlerinde  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranının oldukça önemli olduğunu görmekteyiz.  $[\text{Cu}]/[\text{In}]=4.00$  olduğunda Bakır (Cu) oranı İndiyum (In) oranının dört katı olduğu için yapıda İndiyum (In)-faz ayrımına girmektedir. Böylece sadece  $\text{CuS}$  ortaya çıkmaktadır. Çizelge 4.2'de  $2\theta$ , düzlemler arası mesafenin (d) gözlenen ve standart değerleri ile miller indisleri verilmektedir. Düzlemler arası mesafenin gözlenene ve standart değerleri arasında çok azda olsa bir fark olup bu piklerin kayması nedeniyledir. Bunun nedeni ince filmlerinin sahip olduğu bazı kristal kusurlarının, örneğin örgü uyumsuzluğu, tane sınırlarındaki süreksizlik, ara yer veya boşluk kusurları gibi kusurlardır. Çizelge 4.3'de ise farklı  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranlarına ait  $\text{CuInS}_2$  filmlerinin Debye-Scherrer formülünden hesaplanan kristal büyüklükleri verilmektedir. Kristal büyüklüklerinde X-Işını Kırınımı sonuçlarına göre;  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranı sırasıyla 0.25, 0.66 ve 1.50 olduğunda çok büyük bir değişim görülmemektedir.  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  oranı 4.00 olduğunda ise ortalama 25.82 nm olan kristal büyüklüğü XRD pik şiddetinin artmasıyla doğru orantılı olarak 39.48 nm'ye çıkmaktadır. Bu ise kristal büyüklüğünün yaklaşık 1.5 katına çıkmasına karşılık gelmektedir.

Şekil 4.5-4.8’de atomik kuvvet mikroskobu sonuçları görülmektedir. Farklı  $[Cu]/[In]$  oranlarında büyütülen  $CuInS_2$  yarıiletken ince filmlerinde alınan atomik kuvvet mikroskobu ölçümlerine baktığımızda  $[Cu]/[In]=4.00$  olduğunda yapının daha belirgin olduğunu ve yüzey pürüzlülüğünün azaldığını söyleyebiliriz. X-Işını Kırınımı sonuçlarına uygun olarak  $[Cu]/[In]=4.00$  olduğunda kristal kalitesinin artması bu sonucu doğrulamaktadır.

Şekil 4.9’da farklı  $[Cu]/[In]$  oranlarında büyütülen  $CuInS_2$  yarıiletken ince filmlerinde oda sıcaklığında alınan soğurma ölçümleri görülmektedir.  $[Cu]/[In]$  oranı sırasıyla; 0.25, 0.66 ve 1.50 olduğunda yasak enerji aralığı yaklaşık 1.88 eV iken,  $[Cu]/[In]=4.00$  olduğunda 2.12 eV’dur. Burada İndiyum (In)-faz ayrımına gittiği için hesaplanan bu değer,  $CuS$ ’un yasak enerji aralığı olup literatür ile uyum içerisinde.

Şekil 4.10-4.13’de sıcaklığa bağlı olarak alınan öz direnç ölçümleri görülmektedir. Çizelge 4.4’e baktığımızda  $[Cu]/[In]$  oranı 0.25’den 4.00’a arttırıldığında öz direnç değerleri ise 11904  $\Omega cm$ ’den 27  $\Omega cm$ ’ye dramatik bir şekilde düşmektedir. Oran olarak baktığımızda yaklaşık 440 katlık bir düşüş gözlemlenmektedir. Bunun nedeni ise Bakır (Cu)’ın mobilitesi İndiyum (In)’un mobilitesinden yüksek olduğu için,  $CuInS_2$  yarıiletken ince filmlerinde Bakır (Cu) oranı arttıkça öz direnç azalmaktadır. Sıcaklığa bağlı öz direnç ölçümlerine baktığımızda hesaplanan enerji aktivasyon değerleri her bir grafik üzerinde hesaplanarak yazılmıştır. Grafikler üzerinde görülen farklı bölgeler filmlerin yarıiletken özellikte olduğunu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça öz direnç azalmakta, belli bir bölgede sabit kalmakta daha sonra ise azalmaya devam etmektedir. Bu yarıiletkenler de öz direncin sıcaklığa bağlı değişim için görülen temel bir durumdur. Sıcaklık arttıkça donör veya akseptör seviyelerindeki taşıyıcılar iyonlaşıp, iletkenliğe katkıda bulunacaklardır. Sıcaklık arttırılmaya devam ettikçe donör veya akseptör seviyelerinden iyonlaşan taşıyıcıların sayısı tükenecek böylece sıcaklık artsa bile öz direnç sabit kalacaktır. Sıcaklık arttırılmaya devam ettikçe bu defa valans bandta bulunan elektronlar iletkenlik bandına geçmeye başlayacaklar, böylece öz direnç yeniden azalmaya devam edecektir. Bu durum alınan sıcaklığa bağlı öz direnç grafiklerinden açık bir şekilde görülmektedir.

Sonuç olarak yapılan bu yüksek lisans çalışmasında SILAR metodu ile farklı [Cu]/[In] oranlarına sahip  $\text{CuInS}_2$  yarıiletken ince filmleri büyütülmüştür. [Cu]/[In] oranının fiziksel özellikleri ciddi bir şekilde değiştirdiği gözlenmiştir.



## KAYNAKLAR

- Aggour, M., Störkel, U., Murrell, C., Campbell, S.A., Jungblut, H., Hoffmann, P., Mikalo, R., Schmeißer, D., Lewerenz, H.J., 2002. Electrochemical interface modification of CuInS<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, (403–404), 57–61.
- Amara, A., Rezaiki, W., Ferdi, A., Hendaoui, A., Drici, A., Guerioune, M., Bernede, J.C., Morsli, M., 2007. Electrical and optical characterisation of CuInS<sub>2</sub> crystals and polycrystalline coevaporated thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 1916–1921.
- Anuar, K., Zainal, Z., Hussein, M.Z., Saravanan, N., Haslina, I., 2002. Cathodic electrodeposition of Cu<sub>2</sub>S thin film for solar energy conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 73, 351–365.
- Asenjo, B., Chaparro, A.M., Gutierrez, M.T., Herrero, J., 2006. Electrochemical growth and properties of CuInS<sub>2</sub> thin films for solar energy conversion. *Thin Solid Films*, (511–512), 117–120.
- Asenjo, B., Chaparro, A.M., Gutierrez, M.T., Herrero, J., Klaer, J., 2005. Influence of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film properties on the behavior of CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO type solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87, 647–656.
- Asenjo, B., Chaparro, A.M., Gutierrez, M.T., Herrero, J., Klaer, J., 2008. Study of CuInS<sub>2</sub>/ZnS/ZnO solar cells, with chemically deposited ZnS buffer layers from acidic solutions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92, 302–306.
- Asenjo, B., Chaparro, A.M., Gutiérrez, M.T., Herrero, J., Klaer, J., 2007. Study of CuInS<sub>2</sub>/buffer/ZnO solar cells, with chemically deposited ZnS-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> buffer layers. *Thin Solid Films*, 515, 6036–6040.
- Bagul, S.V., Chavhan, S.D., Sharma, R., 2007. Growth and characterization of Cu<sub>x</sub>S (x=1.0, 1.76, and 2.0) thin films grown by solution growth technique (SGT). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1623–1629.
- Cardoso, J., GomezDaza, O., Ixtlilco, L., Nair, M.T.S. and Nair, P.K., 2001. Conductive copper sulfide thin films on polyimide foils. *Semiconductor Science and Technology*, 16, 123–127.
- Hergert, F., Hock, R., 2007. Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu<sub>2</sub>SnX<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnX<sub>4</sub> (X = S, Se) starting from binary chalcogenides. *Thin Solid Films*, 515, 5953–5956.
- Hiramatsu, H., Ueda, K., Ohta, H., Orita, M., Hirano, M., Hosono, H., 2002. Preparation of transparent p-type (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O)CuS thin films by r.f. sputtering technique. *Thin Solid Films*, 411, 125–128.
- Hollingsworth, J.A., Banger, K.K., Jin, M.H.-C., Harris, J.D., Cowen, J.E., Bohannon, E.W., Switzer, J.A., Buhro, W.E., Hepp, A.F., 2003. Single source precursors for fabrication of I–III–VI<sub>2</sub> thin-film solar cells via spray CVD. *Thin Solid Films*, (431–432), 63–67.
- Hu, H., Nair, P.K., 1996. Electrical and optical properties of poly(methyl methacrylate) sheets coated with chemically deposited CuS thin films. *Surface and Coatings Technology*, 81, 183–189.

- Johansson, J., Kostamo, J., Karppinen, M. and Niinistö, L., 2002. Growth of conductive copper sulfide thin films by atomic layer deposition. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 1022-1026.
- John, T.T., Mathew, M., Sudha Kartha, C., Vijayakumar, K.P., Abe, T., Kashiwaba, Y., 2005. CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89, 27-36.
- Krunks, M., Mikli, V., Bijakina, O., Rebane, H., Mere, A., Varema, T., Mellikov, E., 2000. Composition and structure of CuInS<sub>2</sub> films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, (361-362), 61-64.
- Lindroos, S., Arnold, A., Leskela, M., 2000. Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method. *Applied Surface Science*, 158, 75–80.
- Munce, C.G., Parker, G.K., Holt, S.A., Hope, G.A., 2007. A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited Cu<sub>x</sub>S thin films and their modification. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 295, 152–158.
- Nair, M.T.S., Lopez-Mata, C., GomezDaza, O. and Nair, P.K., 2003. Copper tin sulfide semiconductor thin films produced by heating SnS–CuS layers deposited from chemical bath. *Semiconductor Science and Technology*, 18, 755–759.
- Nair, P.K., Cardoso, J., Gomez Daza, O., Nair, M.T.S., 2001. Polyethersulfone foils as stable transparent substrates for conductive copper sulfide thin film coatings. *Thin Solid Films*, 401, 243–250.
- Naşcu, C., Pop, I., Ionescu, V., Indrea, E., Bratu, I., 1997. Spray pyrolysis deposition of CuS thin films. *Materials Letters*, 32, 73-77.
- Pathan, H.M., Lokhande, C.D., 2004. Chemical deposition and characterization of copper indium disulphide thin films. *Applied Surface Science*, 239, 11–18.
- Puspitasari, I., Gujar, T.P., Jung, K.D., Joo, O.S., 2007. Simple chemical preparation of CuS nanowhiskers. *Materials Science and Engineering B*, 140, 199–202.
- Raevskaya, A.E., Stroyuk, A.L., Kuchmii, S.Ya., Kryukov, A.I., 2004. Catalytic activity of CuS nanoparticles in hydrosulfide ions air oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212, 259–265.
- Sankapal, B.R., Goncalves, E., Ennaoui, A., Lux-Steiner, M.Ch., 2004. Wide band gap p-type windows by CBD and SILAR methods. *Thin Solid Films*, (451–452), 128–132.
- Sartale, S.D., Lokhande, C.D., 2000. Growth of copper sulphide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Materials Chemistry and Physics*, 65, 63–67.
- Scheer, R., Klenk, R., Klaer, J., Luck, I., 2004. CuInS<sub>2</sub> based thin film photovoltaics. *Solar Energy*, 77, 777–784.
- Shi, Y., Jin, Z., Li, C., An, H., Qiu, J., 2006. Effect of [Cu]/[In] ratio on properties of CuInS<sub>2</sub> thin films prepared by successive ionic layer absorption and reaction method. *Applied Surface Science*, 252, 3737–3743.
- Störkel, U., Aggour, M., Murrell, C.P., Lewerenz, H.J., 2001. Electrochemical treatment of CuInS<sub>2</sub>. *Thin Solid Films*, 387, 182-184.
- Takase, K., Koyano, M., Shimizu, T., Makihara, K., Takahashi, Y., Takano, Y., Sekizawa, K., 2002. Electrical resistivity and photoluminescence spectrum of layered oxysulfide (LaO)CuS. *Solid State Communications*, 123, 531–534.

## ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2003 yılında Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’ne girdi ve 2007 yılında mezun oldu. 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalı’nda yüksek lisans yapmaya başladı.

