

**SILAR YÖNTEMİYLE  $\text{In}_2\text{S}_3$  YARIİLETKEN FİLMİNİN  
ELDE EDİLMESİ VE  
BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Turan TAŞKÖPRÜ  
Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı  
Ocak - 2010

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **SILAR YÖNTEMİYLE $\text{In}_2\text{S}_3$ YARIİLETKEN FİLMİNİN ELDE EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Turan TAŞKÖPRÜ**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard. Doç. Dr. Evren TURAN  
2010, 66 sayfa**

Bu çalışmada  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken filmleri Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemiyle 40, 50, 60, 80, 100, 150 ve 200 SILAR döngü sayılarında ve oda sıcaklığında elde edilmiştir. Filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin tetragonal ve hekzagonal polikristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir.  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerinin 190-3300 nm dalgaboyu aralığında yapılan absorpsiyon ve geçirgenlik ölçümleri incelenmiştir. Filmlerin direkt bant geçişine sahip olduğu ve SILAR döngü sayılarına göre yasak enerji aralığı değerinin 2,27 – 2,98 eV arasında değiştiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:**  $\text{In}_2\text{S}_3$ , SILAR yöntemi, X-ışını Kırınımı, Optik Adsorpsiyon

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **PRODUCTION OF $\text{In}_2\text{S}_3$ SEMICONDUCTOR FILM BY SILAR METHOD AND INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES**

**Turan TAŞKÖPRÜ**

**Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Physics Program**

**Supervisor: Yard. Doç. Dr. Evren TURAN  
2010, 66 pages**

In this study,  $\text{In}_2\text{S}_3$  semiconducting films have been deposited by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) technique at room temperature for 40, 50, 60, 80, 100, 150 and 200 SILAR cycles. The films have been examined to evaluate structural and optical properties. X-ray diffraction spectra have shown that the films are polycrystalline with tetragonal and hexagonal  $\text{In}_2\text{S}_3$  phases. The optical properties of  $\text{In}_2\text{S}_3$  films have been studied using optical absorbance and transmittance measurements as a function of wavelength between 190 and 3300 nm. The optical absorption coefficient and energy band gap of the samples have been evaluated for different cycles. The optical band gap is direct with the values lying in the range of 2,27-2,98 eV.

**Keywords:**  $\text{In}_2\text{S}_3$ , SILAR method, X-ray Diffraction, Optical Absorption.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Evren TURAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. İlgilerinden ve desteklerinden yararlandığım, Anadolu Üniversitesi Katıhal Fiziği Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Muhsin ZOR' a teşekkür ederim.

Doç. Dr. Metin KUL'a ve Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK'e görüş, öneri ve bilgilerini esirgemediği için teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkan sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim. Çankırı Karatekin Üniversitesi Rekrörü ve Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Ali İbrahim SAVAŞ' a , Fen-Edebiyat Fakültesi dekan yardımcıları Sayın Doç. Dr. Mehmet BEŞİRLİ ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Nesime CEYHAN' a ve Fizik bölüm başkanı Yard. Doç. Dr. Metin AKTAŞ' a bana bu imkanı verdikleri için teşekkürlerimi sunarım.

X-ışınları kırınım desenlerinin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi - Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım. Filmlerin kurutulmasında yardım ve bilgilerinden dolayı Yrd.Doç. Dr. İrfan TÖRE ve Arş. Gör. Ayşe KALEMTAŞ' a ve yüksek lisans süresince beraber çalıştığım Ahmet TANER' e teşekkürlerimi sunarım.

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

Turan TAŞKÖPRÜ

Ocak 2010

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
<b>1.GİRİŞ VE AMAÇ</b>	<b>1</b>
1.1 Giriş .....	1
1.2. III- VI Bileşikleri.....	2
1.3. In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Bileşiğinin Özellikleri .....	3
1.4. Amaç .....	9
<b>2.YARIİLETKENLER</b>	<b>10</b>
2.1.Giriş .....	10
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı .....	11
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler .....	13
2.4. Katkılı Yarıiletkenler .....	18
2.4.1. n-tipi Yarıiletkenler.....	19
2.4.2. p-tipi Yarıiletkenler.....	21
<b>3. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> YARIİLETKEN FİMLERİN ELDE EDİLMESİ</b>	<b>24</b>
3.1. Giriş .....	24
3.2. SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği .....	24
3.2.1. SILAR tekniğinin temelleri.....	27
3.3. In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Filmlerinin Elde Edilmesi .....	29

3.3.1. Cam tabanların hazırlaması .....	29
3.3.2. Çözeltilerin hazırlanması .....	30
i) $\text{InCl}_3$ çözeltisinin hazırlanması .....	30
ii) $\text{Na}_2\text{S}$ çözeltisinin hazırlanması .....	30
3.3.3. Deneyin yapılışı .....	30
3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıklarının Hesaplanması .....	33
<b>4. <math>\text{In}_2\text{S}_3</math> FİMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ</b>	<b>35</b>
4.1. Giriş.....	35
4.2. X-Işını Kırınımı .....	35
4.3. $\text{In}_2\text{S}_3$ Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri.....	38
4.4. $\text{In}_2\text{S}_3$ Filmlerinin Örgü Parametrelerinin Hesaplanması.....	42
<b>5. <math>\text{In}_2\text{S}_3</math> FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI</b>	<b>45</b>
5.1. Giriş.....	45
5.2. Temel Absorpsiyon Olayı .....	49
5.2.1. Direkt Bant Geçişi .....	50
5.2.2. İndirekt Bant Geçişi .....	52
5.3. $\text{In}_2\text{S}_3$ Filmlerinin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi.....	53
5.4. $\text{In}_2\text{S}_3$ Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları .....	54
<b>6. TARTIŞMA ve SONUÇ</b>	<b>62</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>63</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ Kristal örgüsünün gösterimi.....	3
2.1. Elmas kristalinde enerji bantlarının oluşumu .....	11
2.2. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta ve (b) oda sıcaklığında (300K) iletim ve valans bantları ve ısı olarak uyarılmış elektron ve holler .....	13
2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu.....	14
2.4. Bir yarıiletkende $m_e^* = m_h^*$ durumunda a) iletim ve valans bantları ve .....b) dağılım fonksiyonu ile iletim ve valans bantlarındaki .....durum yoğunluğu .....	15
2.5. Has yarıiletkenlerde ( $m_e^* = m_h^*$ ) Fermi enerji seviyesi (T=0K) .....	18
2.6. Silisyum atomuna arsenik katkılanması .....	19
2.7. n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K ve b) T>0 K sıcaklıkta enerji bant diyagramı .....	20
2.8. Si kristaline B atomu katkılanması.....	21
2.9. p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K ve (b) yüksek sıcaklıklarda bant yapısı ...	22
2.10. (a) n-tipi ve (b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri .....	23
3.1. SILAR yönteminin sistematik diyagramı .....	28
3.2. $\text{In}_2\text{S}_3$ filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinin şematik gösterimi ..	31
3.3. Elde edilen filmlerin kalınlıklarının SILAR döngüsü sayılarına göre değişimi .....	34
4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması .....	36
4.2. SILAR döngü sayıları sonucu elde edilen filmlerin X ışını kırınım desenleri.....	40
4.3. 100 SILAR döngüsü sonucu elde edilen ve hava ortamında 400 <sup>0</sup> C kurutulmuş filmin x-ışını kırınım deseni .....	41

4.4. 100 SILAR döngüsü sonucu elde edilen ve argn..... argon gazıyla 400 <sup>0</sup> C kurutulan filmin X ışını kırınım.....	42
4.5. In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin SILAR döngü sayılarına göre boyutlarıortalama tane .....ortalama tanecik boyutları.....	43
5.1. Bir filmde çok yansımali ışık geçirimi .....	48
5.2. Bir yarıiletkende temel absorbsiyon spektrumu .....	50
5.3. Bir yarıiletkende direkt bant geçişi.....	51
5.4. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişi.....	53
5.5. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi .....	54
5.6. 40 SILAR döngüsünde elde edilen In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filminin (a)absorbsiyon spektrumu (b) ( $\alpha h\nu$ ) <sup>2</sup> ~ h $\nu$ deęişim grafiği.....	56
5.7. 50 SILAR döngüsünde elde edilen In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filminin (a)absorbsiyon spektrumu (b) ( $\alpha h\nu$ ) <sup>2</sup> ~ h $\nu$ deęişim grafiği.....	56
5.8. 60 SILAR döngüsü sonucunda elde edilen In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filminin (a)absorbsiyon spektrumu (b) ( $\alpha h\nu$ ) <sup>2</sup> ~ h $\nu$ deęişim grafiği.....	57
5.9. 80 SILAR döngüsü sonucunda elde edilen In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filminin (a)absorbsiyon spektrumu (b) ( $\alpha h\nu$ ) <sup>2</sup> ~ h $\nu$ deęişim grafiği.....	57
5.10. 100 SILAR döngüsü sonucunda elde edilen In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filminin (a)absorbsiyon spektrumu (b) ( $\alpha h\nu$ ) <sup>2</sup> ~ h $\nu$ deęişim grafiği.....	58
5.11. 150 SILAR döngüsü sonucunda elde edilen In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filminin (a)absorbsiyon spektrumu (b) ( $\alpha h\nu$ ) <sup>2</sup> ~ h $\nu$ deęişim grafiği.....	58
5.12. 200 SILAR döngüsü sonucunda elde edilen In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filminin (a)absorbsiyon spektrumu (b) ( $\alpha h\nu$ ) <sup>2</sup> ~ h $\nu$ deęişim grafiği.....	59
5.13. Farklı tekniklerle büyütölmüş In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin rapor edilen yasak enerji aralıkları.....	60



5.14. Elde edilen $\text{In}_2\text{S}_3$ filmlerinin geçirgenlik eğrileri .....	61
----------------------------------------------------------------------------------	----

### **ÇİZELGELER DİZİNİ**

3.1. $\text{In}_2\text{S}_3$ filmlerin elde edilme parametreleri.....	32
4.1.... $\text{In}_2\text{S}_3$ filmlerin SILAR döngü sayılarına göre a ve c örgü parametreleri .	43
4.2. $\text{In}_2\text{S}_3$ filmlerin SILAR döngü sayılarına göre TC değerleri.....	44
5.1. $\text{In}_2\text{S}_3$ yarıiletken filmler için hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri ...	59

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$a$	: Kristalografik örgü parametresi
$d$	: Kristal düzlemleri arası uzaklık
$E_g$	: Yasak enerji aralığı
$E_c$	: İletim bandı enerji seviyesi
$E_V$	: Valans bandı enerji seviyesi
$E_F$	: Fermi enerji seviyesi
$f(E)$	: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
$k_B$	: Boltzman sabiti
$E$	: Enerji
$T$	: Sıcaklık
$E_c$	: İletim bandı enerji seviyesi
$E_d$	: Katkılı yarıiletkenlerde donör enerji seviyesi
$E_{F_i}$	: Özgün yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi
$g_e(E)$	: İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu fonksiyonu
$g_v(E)$	: Valans bandındaki hol durum yoğunluğu fonksiyonu
$n$	: İletim bandındaki elektronların yoğunluğu
$p$	: Valans bandındaki hollerin yoğunluğu
$m_e^*$	: İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
$m_h^*$	: Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
$N_a$	: Katkılı yarıiletkenlerde akseptör yoğunluğu
$N_e$	: İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu
$N_d$	: Katkılı yarıiletkenlerde donör yoğunluğu
$n_i(T)$	: Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu
$N_V$	: Valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğu
$E_H$	: Hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisi
$\epsilon_0$	: Boşluğun permitivitesi
$\epsilon_r$	: Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
$E_d$	: Donör enerji seviyesi
$E_a$	: Katkılı yarıiletkenlerde akseptör enerji seviyesi

$t_f$	: Yarıiletken filmin kalınlığı
$\Delta m$	: Filmin kütlesi
$\rho_f$	: Filmin yoğunluğu
$S$	: Cam tabanın yüzey alanı
$\nu$	: Işığın frekansı
$t$	: Zaman
$T$	: Geçirgenlik
$\theta$	: Kırılma açısı
$D$	: Ortalama parçacık boyutu
$B$	: Yansıma düzlemine ait pikin radyan cinsinden yarı pik genişliği
$I_0$	: Materyale gelen ışının şiddeti
$I_T$	: Ortamdan geçen ışının şiddeti
$\Delta x$	: Materyalin kalınlığı
$\alpha$	: Lineer absorpsiyon katsayısı
$\Delta I$	: Materyalden geçtikten sonra gelen ışığın şiddetindeki azalma
$R$	: Yansıma
$I$	: Film gelen ışık miktarı
$\lambda_g$	: Gelen fotonun dalga boyu
$c$	: Işık hızı
$h$	: Planck sabiti
$E_f$	: Fonon enerjisi

#### **Alt ve üst indisler**

$a$	: Akseptör
$e$	: Elektron
$d$	: Donör
$f$	: Fonon
$h$	: Hol
$i$	: Has (intrinsic)
$*$	: Etkin
$k$	: Katkılı
$m$	: Metal

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüz teknolojisindeki hızlı gelişmeler, yarıiletkenlerin özelliklerinin anlaşılması ve yeni bileşik yarıiletkenlerin büyütülmesine paralel olarak gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, ortaya çıkan bu durum yarıiletkenlerin önemini arttırmakta ve her geçen gün daha fazla araştırmacının bu konu üzerine eğilmesine neden olmaktadır.

İnce katı filmler, akademik ve endüstriyel araştırmalar için önemli bir yere sahiptirler. İnce metal filmler önceleri cam ve seramikler üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmışlardır. Gümüş tuzları kullanılarak da cam yüzeyler üzerine gümüş filmler elde edilmiştir.

Yarıiletken filmler üç temel yöntemle elde edilmektedirler. Bunlar tek katlı epitaksiyel (homoepitaksiyel) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaksiyel) filmler ve polikristal filmlerdir. Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Bilimsel çalışmalarda bu yüzden daha düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Polikristal filmler optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken detektör gibi birçok uygulama alanı olan basit ve farklı yöntemlerle elde edilen yarıiletkenlerdir.

Yarıiletkenler genellikle tek kristal şeklinde büyütülmektedir. Tek kristallerin elektrik özellikleri sadece kimyasal bileşimlerine bağlı olmayıp, yapı içerisindeki atomların dizilişine de bağlıdır. Yapılan çalışmalarda kalınlığı 1 µm'den küçük olan filmler ince film, büyük olanlar ise kalın film olarak adlandırılır. İnce filmler elektronik ve optoelektronik endüstrisinin temelini oluşturmuştur. Bu alanlarda kullanılan diyotlar ve diğer birçok cihaz yarıiletkenlerin ya da elektrolüminesans özelliği gösteren maddelerin ince tabakalarından oluşturulmuştur. Böylece bilgisayarlardan cep telefonlarına kadar günlük hayatımızda sıkça kullandığımız cihazların yapımında ince filmler önemli bir yere sahip olmuşlardır. İnce filmler ayrıca medikal, askeri ve daha birçok amaç için kullanılan sensörlerin de temelidir (Soriaga ve ark. 2002).

Son yıllarda Zn, In, Sn ve Cd oksitlerinin filmleri, fotovoltaiik güneş pilleri, gaz sensörleri, geçirgen elektrotlar ve diğer optoelektronik cihazları içeren

potansiyel uygulamalarından dolayı oldukça ilgi çekmektedir (Carballeda-Galicia ve ark. 2000). Modern opto-elektronik ve fotovoltaik cihazlarda umut verici perspektifler gösteren CdO ve SnO<sub>2</sub>, ZnO filmleri geçirgen iletken oksitlerdir (Ferro ve ark. 2000). Geçirgen iletken oksitler (Transparent Conducting Oxides, TCO) opto-elektronik cihazların fabrikasyonundaki önemlerinden dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır (Lokhande ve Uplane 2001). Ayrıca mimari pencereler, düz-pano (flat-panel) göstergeler, ince-film fotovoltaikleri, akıllı pencereler, polimer-temelli elektronik gibi çeşitli uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Li ve ark. 2001). Son yıllarda III-VI yarıiletkenlere ilgi oldukça artmıştır. Bu artışın sebebi. III-VI yarıiletkenlerin güçlendirilmiş optoelektronik uygulamaları ve fotovoltaik alet üretimindeki umut verici olmasıdır (Baron 1995). Son yıllarda yapılan çalışmalarda indiyum sülfür filmleri CdS filmleri yerine daha çevre dostu olmaları nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. (Hariskos 1996).

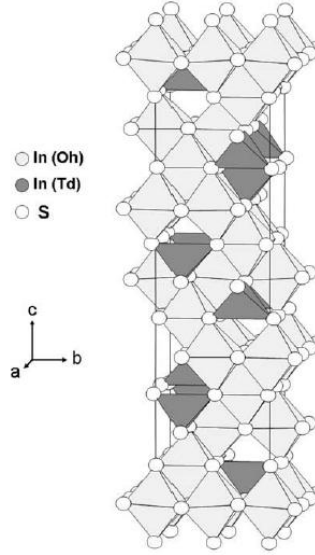
## 1.2. III-VI Bileşikleri

III ve VI gurubu elementleri M<sub>2</sub>E<sub>3</sub> ve ME formunda bileşikler oluşturur. M<sub>2</sub>E<sub>3</sub> ve ME ( M=Ga, In ; E=S, Se,Te):(M=Ga) lı yapılar zinc-blend yapılarıdır. ve (M=In) li yapılar defect spinel ve ME (M<sub>2</sub>E<sub>3</sub> deki tabaka yapısıyla aynı) gibi katı yapılarıdır (Khitrova ve Pinsker 1958). II-VI bileşikleri geniş enerji aralığına sahip ve direkt bant geçişli yarıiletkenlerdir. III-VI bileşikleri II-VI yapılara fotovoltaik ve optoelektronik uygulamalar için alternatifidir. Katı yarıiletkenlerin bir çoğu (grup IV elementleri ve III-V bileşikleri gibi) eritilince metal halini alırlar. Bununla birlikte InSe ve GaSe gibi III-VI yarıiletken bileşikleri erime noktalarına yakın sıcaklıklardaki sıvı fazlarında bile iyi birer yarıiletkenlerdir (Ferlat G. ve ark. 2004). Bununla birlikte III-VI bileşiklerin polytypismi ve farklı stokiometrilere dolaylı II-VI bileşiklerinden daha ciddi sorunlar yaratmaktadır. Bundan dolayı III-VI bileşikleri büyük ölçüde çalışılmamıştır (Anthony C. Jones 2008).

### 1.3. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Bileşiğinin Özellikleri

İndiyum (In) III-A grubu elementidir ve atom numarası 49, atom ağırlığı 114,818 g/mol'dür. İndiyum gümüş-beyaz renkte yumuşak bir metal olup kolaylıkla kesilebilir, genellikle alaşımlarda kullanılan bir metaldir. Sülfür (S) VI-A gurubu elementi olup, atom numarası 16, atom ağırlığı ise 32 g/mol'dür. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> III-VI gurubu yeşil renkte bir yarıiletken malzeme olup erime noktası 1050°C, yoğunluğu 4,45 g/cm<sup>3</sup>'tür.

İndiyum sülfür sıcaklık ve basınca bağlı olmak üzere  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  farklı yapılarında kristallenir (Rehwald ve Harbeke 1965). Genellikle elde edilen yapılar  $\alpha$  ve  $\beta$  dir.  $\gamma$  yapısı yüksek sıcaklıklarda ( $T > 750^\circ\text{C}$ ) elde edilebilen bir yapıdır, Şekil 1.1' de  $\beta$ - In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kristal yapısı görülmektedir (Kundra ve Ali 1965). Her iki  $\alpha$  ve  $\beta$  fazları spinel-like yapılar olarak tanımlanabilir (Rooymans 1959; Steigman ve ark. 1965). Bununla birlikte normal bir spinel yapının aksine tetrahedral yerlerin üçte biri boştur, burada  $\square$  boş yerleri Td tetrahedral yerleri Oh octahedral yerleri göstermek üzere yapının  $[\text{In}_2]_{\text{Oh}}[\text{In}_{2/3}\square_{1/3}]_{\text{Td}}\text{S}_4$  ) quasi-quatarnary formunda oluşmasını sağlar.



Şekil 1.1.  $\beta$ - In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Kristal örgüsünün gösterimi.

In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri farklı yöntemlerle elde edilirler. Literatürde Termal evaporation (Barreau ve ark. 2001; El Shazly ve ark. 1998; George ve ark. 1988; Guillen ve ark. 2004; Yoosuf ve Jayaraj 2005; Herrero ve Ortega 1988), RF

sputtering (Hariskos ve ark. 2004), Atomic layer deposition (ALD) (Naghavi ve ark. 2004; Asakainen ve ark. 1994), Metallo organic chemical vapor deposition (MOCVD) (O'Brieen ve ark. 1998; Bessergenev ve ark. 1996), Spray ions layer gas reaction (ILGAR) (Allsop ve ark. 2006), Spray pyrolysis (Kim ve Kim 1986; Ernits ve ark. 2007), Spin coating (Yasaki ve ark. 1999) ve Chemical bath deposition (CBD) (Kessler ve ark. 1993; Bayon ve ark. 1999; Kaufmann ve ark. 2000; Yoshida ve ark. 1997; Yamaguchi ve ark. 2003; Lokhande ve ark.1999; Hariskos ve ark. 1994). Elde edilen filmlerin kristal özellikleri filmin büyütme tekniğine oldukça bağlıdır. Tanecik boyutu termal buharlaştırma tekniğinde film kalınlığı kadar büyüklükten, CBD tekniğinde birkaç nanometreye kadar değişir (Barreau ve ark. 2000; Bayon ve ark. 1999; Kaufmann ve ark. 2000; Yoshida ve ark. 1997). Filmlerin bileşimi de aynı zamanda büyütme tekniğine bağlıdır. Eğer film üretme tekniği kimyasal öncüller kullanılıyorsa, film içinde öncüllerin elementlerinin kalıntılarına rastlanması genel bir gözlemdir. ALD tekniğiyle ( $\text{InCl}_3$  öncülüyle) üretilen filmlerde klor tespit edildiği gibi (Asikainen ve ark. 1994), ILGAR (Alsop ve ark. 2006) ve spray prolysis (Bougilla ve ark. 1997), CBD tekniğinde In (S/OH) tabakalarına rastlanmış (Bayon ve Herrero 2000; Harriskos ve ark. 2000), S/OH oranının artan Ph değeriyle azaldığı görülmüştür (Bayon ve Herrero 2001). En az kirlenen film örnekleri PVD , evaporation ve RF sputtering yöntemleriyle elde edilmiştir.

İndiyum sülfür filmlerinin optik özellikleri de farklı çalışmalar sonucu değişiklikler göstermiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda direkt bant geçişine sahip olduğu belirlenmiştir (Barreau 2009). Literatürde farklı yöntemlerle elde edilen  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerin yasak enerji aralığı 2 eV'tan 3.7 eV'a kadar değişmektedir (Hariskos ve ark. 2004; Herrero ve ark. 1988; George ve ark. 1988; Barreau ve ark. 2002; Sterner ve ark. 2005; Asikainen ve ark. 1994; Naghavi ve ark. 2004; Allsop ve ark. 2006; Kim ve Kim 1986; Yasaki ve ark. 1999; Kaufmann ve ark. 2000; Bayon ve ark. 2000; Yoshida ve ark. 1997; Lokhande ve ark. 1999).

Yapılan bütün çalışmalar yasak enerji aralığının izinli direkt geçişler olduğunu göstermiştir.

Hazırlanan çözeltilerin özellikleri ve sıcaklığı kristal yapıyı etkilediği gibi optik özelliklerini de etkilemektedir. Bu farklılıklara rağmen bütün filmler n-tipi olarak rapor edilmiştir (Asikainen ve ark. 1994).

İndiyum sülfür filmleri geniş bir elektriksel iletkenliğe sahiptir; literatürde verilen değerler büyütme tekniğine bağlı olarak  $10^{-1}$   $\Omega\text{cm}$  den (Bessergenev ve ark. 1996)  $10^7$   $\Omega\text{cm}$  (Asikainen ve ark. 1994) kadar değişmektedir. Tutarlı olması, geniş band aralığının 2-3.7 eV olması, geçirgen olması ve fotoiletken davranışlarının olması nedeniyle birçok teknolojik uygulama için iyi bir bileşiktir. İndiyum Sülfür görünür bölgede %70-80 geçirgenliğe sahiptir. Bundan dolayı  $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInX}_2$  (X=S veya Se) fotoiletken güneş pillerinde kullanılır.  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  tabanlı güneş pillerinde CdS'e iyi bir alternatiftir (Timoumi ve ark. 2005).  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2\text{-In}_2\text{S}_3$  heteroeklem güneş pillerinde %15.7 verim rapor edilmiştir (Hariskos ve ark. 1996; Spiering ve ark. 2003). SILAR metodu kolay ve ekonomik olması, düşük sıcaklıklarda (100 °C ye kadar). ve büyük alanlarda film üretilebilmesi sebebiyle son yıllarda çok ilgi çekmiştir. Bu metod bir çok kalkojenit (S, Se ve Te) yarıiletken filmlerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. (Mane ve Lokhande 2000).

Barreau ve ark. (2000)  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken ince filmlerini fiziksel buharlaştırma metoduyla cam,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  ve  $\text{ZnO}$  saydam iletken oksit (TCO) ler üzerine büyüttüler. Bu filmlerin yasak enerji aralığını 2.8 eV buldular ve filmlerin n –tipi iletkenlik gösterdiğini belirttiler .Oksijen gazı altında 673 K de yapılan tavlama sonucunda yasak enerji aralığının oksijenin varlığından dolayı 2.9 eV a arttığını buldular. N. Barreau ve ark. (2001)  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerini vakum altında buharlaştırma tekniği ile büyüttüler. Büyütülen bu filmleri sırasıyla 623 ve 723 K sıcaklıklarında tavladılar ve direkt yasak enerji aralığını yaklaşık olarak 2.8 eV buldular. Bulunan bu yasak enerji aralığının yüksek olmasını oksijenin varlığına dayandırdılar. Yasak enerji aralığının ve kırılma indisinin (n) tavlama sıcaklığından bağımsız olduğunu ifade ettiler. Theresa ve ark. (2006) İndiyum sülfür ince filmlerini kimyasal püskürtme tekniğini kullanarak elde ettiler. Numuneleri In\3 oranı için büyüttüler. Vakumda 400°C de tavladılar. Aldıkları soğurma ölçümleri neticesinde yasak enerji aralığının 2,67 eV den tavlama sonrası 2,62 eV'a azaldığını tespit ettiler ve bunun sebebini tavlama



sonrası kristallenmenin artması olarak yorumladılar. Pathan ve ark. (2005)  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerini SILAR metoduyla cam yüzey üzerine büyüttüler. Soğurma ölçümleri ile yasak enerji aralığı değerini, 2,7 eV olarak buldular. Timoumini ve ark. (2005)  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken ince filmlerini termal buharlaştırma tekniğini kullanarak cam taban üzerine büyüttüler. Yaptıkları optik ölçümler sonucunda yasak enerji aralığını 2,0 eV ile 2,2 eV arasında buldular. Calixto-Rodriguez ve ark. (2005) kimyasal püskürtme (SP) tekniği ile büyüttükleri indiyum sülfür ince filmlerinin fotovoltaik uygulamalarda kullanılabilirliğini araştırmak için bu filmlerin optoelektronik özelliklerini araştırdılar. X ışını kırınım verilerinden taban malzeme sıcaklığının kristalleşmeyi etkilediğini ve  $\text{In}\text{S}$  ve taban malzeme sıcaklığı  $250^\circ\text{C}$  den  $450^\circ\text{C}$  ye artıyorken yasak enerji aralığının 2,2 eV den 2,67 eV'a arttığını tespit ettiler. Bununla birlikte  $\text{In}\text{S}$  ve taban malzeme sıcaklığı  $450^\circ\text{C}$  iken filmlerin n-tipi elektriksel iletkenlik gösterdiğini, karanlıkta alınan elektriksel iletkenliğin  $1 (\Omega\text{cm})^{-1}$  ve yasak enerji aralığının 2,04 eV olduğunu buldular. Yoosuf ve ark. (2005)  $\beta\text{-InS}$  ince filmlerini  $\text{H}_2\text{S}$  gazı altında quartz taltıklar üzerine metalik indiyumun buharlaştırılmasıyla elde ettiler. Sülfürizasyon zamanı ve sıcaklığına bağlı olarak bu filmlerde yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelediler. Sülfürizasyon sıcaklığı  $300^\circ\text{C}$  den  $600^\circ\text{C}$  ye artarken yasak enerji aralığının 1,9 eV dan 2,5 eV a arttığını tespit ettiler. Jayakrishnan ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen  $\beta\text{-InS}$  yarıiletken ince filmlerinin yasak enerji aralığını 2,67 eV buldular. Soğurma ölçümleri ile yasak enerji aralığı değerini tespit ettiler. Yapılan bu ölçümler sonucunda yasak enerji aralığını 2,7 eV olarak buldular. N.Barreau ve ark.(2009) co-evaporation tekniği ile elde ettikleri  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerinin yasak enerji aralığını 2,01 eV olarak buldular.

Shazly ve ark. (1998) termal buharlaştırma tekniği ile elde ettikleri  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerinin amorf yapıda olduğunu ve  $423 \text{ K}$ 'de tavlandıktan sonra tetragonal yapıda kristalleştiklerini gösterdiler. Kamoun ve ark. (1998)  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerini  $y=[\text{In}^{+3}][\text{S}^{-2}]$  olmak üzere y oranını 0,43 ten 0,6 ye değiştirerek büyüttükleri filmlerden aldıkları x-ışını kırınımı sonucunda filmlerin polikristal yapıda kristallendiğini ve y oranı arttıkça kırılma indisi (n) ve soğurma katsayısı ( $\alpha$ ) nın azaldığını tespit ettiler. En iyi kristalleşmenin  $y=0,6$  oranında bununda  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$

bileşeni olduğunu ve (220) doğrultusunda kübik yapıda kristalleştiğini tespit ettiler. Barreau ve ark. (2000)  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmleri üzerinde yaptıkları x-ışını kırınımı ölçümleri sonucunda filmlerin (109), (206), (306) ve (103) düzlemlerinden yansıma verdiklerini ve böylece filmlerin kübik yapıda kristalleştiğini ifade ettiler. 250°C tavladıktan sonra en iyi yönelimin (109) düzleminde olduğunu belirttiler ve (109) düzlemlerinden yansıma elde ettiler ve bu filmlerin kübik yapıda kristallendiğini buldular. Bütün filmlerin taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile resmi çekildi ve her bir filmin yüzeyinin son derece homojen olduğu ve herhangi bir çatlak veya kırığa rastlanmadığını gözlemlediler. Chen ve ark. (2005) x-ışını kırınım desenlerinden  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerinin  $a=7,615$  nm ve  $c=32,322$  nm örgü parametrelerine sahip, tetragonal yapıda kristallendiklerini tespit ettiler. Jayakrishnan ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  yarıiletken ince filmlerin yasak enerji aralığını 2,67 eV buldular. X-ışını kırınımı sonucunda filmlerin (220) düzleminde yansıma verdiklerini tespit ettiler. Asenjo ve ark. (2005)  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken ince filmlerini molibden taban malzeme üzerine elektrokimyasal yolla büyüttüler. X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin tetragonal yapıda kristallendiklerini tespit ettiler. Pathan ve ark. (2005)  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerini SILAR metoduyla cam yüzey üzerine büyüttüler. X ışını kırınımı metoduyla  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerinin rhombohedral yapıda kristallendiğini buldular.

Shazly ve ark. (1998)  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerini termal buharlaştırma tekniği ile elde ettiler. Filmlerin tavlama öncesi ve sonrası, karanlıkta elektrik direnç ve termoelektrik güç ölçümlerini yaptılar. Filmlerin n-tipi elektriksel iletkenlik gösterdiğini, yüzeysel ve derin seviye olmak üzere iki tane kusur seviyelerinin olduğunu belirttiler. Tavlamadan önce yüzeysel tuzak seviyesinin aktivasyon enerjisi  $\Delta E_1= 0,319$  eV, derin tuzak seviyesinin aktivasyon enerjisi  $\Delta E_2= 0,61$  eV ve tavlamadan sonra  $\Delta E_1=0,166$  eV ve  $\Delta E_2=0,515$  eV olduğunu gösterdiler. Barreau ve ark. (2000)  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken ince filmlerini fiziksel buharlaştırma metoduyla cam,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  ve  $\text{ZnO}$  TCO lar üzerine büyüttüler ve bu filmlerin n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu belirttiler. Yoosuf ve ark. (2005)  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  ince filmlerini  $\text{H}_2\text{S}$  gazı altında quartz altlıklar üzerine metalik indiyumun buharlaştırılmasıyla elde ettiler. Yaptıkları elektriksel ölçümlerde filmlerin n-tipi

elektriksel özellik gösterdiklerini ve sülfürizasyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak özdirencin de  $10^2 \Omega\text{cm}$  den  $10^6 \Omega\text{cm}$  ye arttığını buldular.

Chen ve ark. (2005)  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerini indiyum dietilkarbomate çözeltisini kullanarak tetragonal yapıda elde ettiler, fotoluminesans ölçümleri sonucunda  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince filmlerinin 355 nm dalgaboyunda ışımaya verdiklerini tespit ettiler. Jayakrishnan ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  yarıiletken ince filmlerinde fotoluminesans çalışması yaptılar. Dalgaboyu aralığını 550-990 nm aralığına ayarladılar ve 488 nm dalgaboylu argon lazer ile uyardılar. Ve pikleri 568 nm ve 663 nm’de olan A ve B diye adlandırdıkları iki önemli emisyon bant aralığı tespit ettiler. Ranjit ve ark.(2007) yaptıkları çalışmada SILAR tekniği ile  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  ince filmlerini elde ettiler. Amorf yapıda elde edilen filmlerin  $400^\circ\text{C}$  de tavlama sonrasında kristallendiğini buldular. Filmlerin yasak enerji aralıklarını daldırma sürelerine göre 2,49 eV, 2,41 eV ve 2,39 eV buldular ve  $400^\circ\text{C}$  de tavlama sonrasında yasak enerji aralıklarının 1,53 eV, 1,45 eV ve 1,42 eV’a düştüğünü belirttiler. Kundakçı ve ark (2008) SILAR yöntemiyle  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince film elde ettiler, filmin yasak enerji aralığını 2,63 eV ve özdirencini  $1,5 \cdot 10^7 \Omega\text{cm}$  olarak buldular. Indra ve ark (2008) kimyasal depolama (CBD) yöntemi kullanarak kübik yapıda  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  ince filmlerini sentezlediler, filmin yasak enerji aralığını 2,84 eV buldular. Fotoelektrokimyasal karakterizasyondan filmin n – tipi iletkenliğe sahip olduğunu buldular. Revathi ve ark.(2009) CSE tekniğiyle  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince film elde ettiler. Filmlerin fiziksel özelliklerini film kalınlığına bağlı olarak incelediler. Film kalınlığındaki artışa bağlı olarak optik geçirgenliğin %82 den %64 ‘e ve bant aralığının 2,65 – 2,31 eV değerleri arasında değiştiğini buldular. Ayrıca filmin özdirencinin ve aktivasyon enerjisinin film kalınlığındaki artışla azaldığını belirttiler. Spiering ve ark (2009) metallo organik kimyasal depolama (MOCVD) tekniği ile  $300^\circ\text{C}$   $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerini elde ettiler. Elde edilen filmleri  $200^\circ\text{C}$  de 5 dakika tavladılar ve elde edilen  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerin verimliliğini %12,3 olarak buldular.

Bu tez çalışmasının ikinci bölümünde temel kuramsal bilgiler, üçüncü bölümde yapılan çalışmada kullanılan materyal ve yöntem hakkında detaylı bilgi, dördüncü bölümde elde edilen filmlerin bazı yapısal özellikleri, beşinci bölümde

elde edilen filmlerin bazı optiksel özellikleri, altıncı bölümde ise alınan ölçümlerin değerlendirildiği sonuç tartışma bölümü yer almaktadır.

#### **1.4.Amaç**

Bu çalışmadaki amacımız ekonomik ve pratik bir teknik olan ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) metodu ile III-VI ikili yarıiletken bileşiklerinden olan  $In_2S_3$  filmlerini elde etmek ve elde edilen bu filmlerin bazı yapısal ve optik özelliklerini incelemektir. 40, 50, 60, 80, 100, 150 ve 200 SILAR döngüleri sonucu elde edilen yarıiletken filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden kristal yapısı, oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yasak enerji aralıkları gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. YARIİLETKENLER

### 2.1. Giriş

Yarıiletkenler, özellikleri bakımından iletkenlerden ve yalıtkanlardan farklılıklar gösteren katıların ayrı bir sınıfıdır. Günümüz teknolojisinde merkezi bir rol oynayan yarıiletkenler, diyot, transistör ve entegre devreler gibi devre bileşenlerinin yanı sıra anahtar, fotovoltajik pil, dedektör, termistör gibi aygıtların yapımında kullanılır.

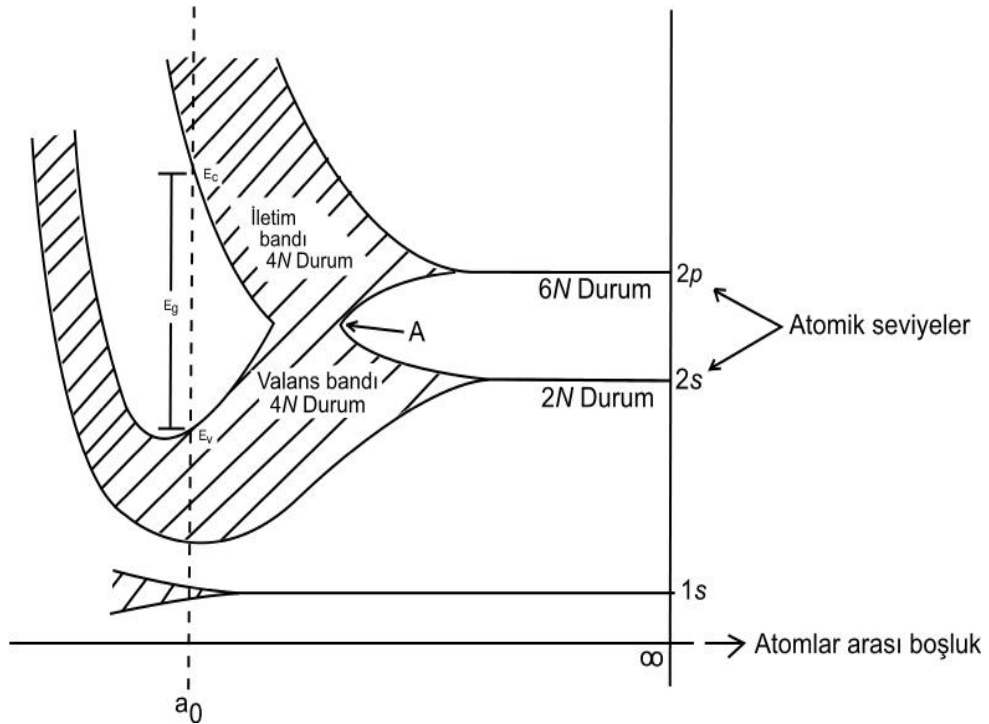
Oda sıcaklığında, metallerin özdirençleri  $10^{-8}$ - $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  arasında, yarıiletkenlerin özdirençleri  $10^{-2}$ - $10^9$   $\Omega\text{cm}$  arasında yalıtkanların özdirençleri ise  $10^9$ - $10^{20}$   $\Omega\text{cm}$  arasında değişmektedir. Bu sınırlar keskin olmamakla beraber özdirençleri  $10^9$   $\Omega\text{cm}$ ' den büyük olan maddelere yalıtkan denilirse mutlak sıfırda saf yarıiletkenlerin çoğu yalıtkan olurlar (Kittel, 1996). Ancak yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılma ile elektriksel iletkenlik gösterirler. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça elektronlar valans bandından iletim bandına ısı uyarılma yoluyla geçerler. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar hem de elektronların valans bandında bıraktıkları boşluklar (holler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Sıcaklığın yükselmesiyle özdirençlerinin azalması yarıiletkenleri metallerden ayıran bir özelliktir.

Özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik tablonun IV. grup elementleri olan silisyum ve germanyum elementleridir. Silisyum ve germanyum elmas kristal yapısına sahip olduklarından dolayı bazen elmas türü yarıiletken olarak adlandırılırlar. Elmasın kendisi yarıiletken olmayıp yalıtkanıdır. IV. grup elementleri kovalent kristallerdir. Diğer yarıiletkenler bileşik yapıda olanlardır. Kimyasal formülü AB olan yarıiletken bir bileşikte, A elemanı üç değerlikli ve B elemanı beş değerlikli ise, bunlara III-V (üç-beş) bileşikleridir. Buna örnek olarak indiyum antimonit ve galyum arsenit verilebilir. III-V bileşikler kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. III-V bileşiklerindeki bağlanma tipi de ağırlıklı olarak kovalenttir. A iki değerlikli ve B altı değerlikli ise AB bileşiğine II-VI bileşik adı verilir. Bu gruba örnek olarak çinko sülfür ve kadmiyum sülfür verilebilir.

## 2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

Yarıiletkenlerin bant yapısını daha iyi anlamak için, benzer atomlar katı bir kristali oluşturacak şekilde bir araya getirildiklerinde, bu atomların elektronik seviyelerinin nasıl davranacağını bilmek gerekir. Periyodik şekilde dizilmiş  $N$  tane atomdan oluşan bir kristali ele alırsak, atomlar birbirinden ayrıyken aralarında bir etkileşme olmayacağı ve bu sistemin izinli durumlarının uzayda  $N$  kez tekrar edilen tek bir atomun durumları şeklinde olacaktır.

İki benzer atom birbirlerine yaklaşırken bunların elektronlarının dalga fonksiyonları örtüşmeye başlar. Pauli dışarlama ilkesine göre, tüm spin-çiftlenimli elektronların durumları izole atomdaki değerlerinden biraz farklı enerjiler elde ederler. Böylece eğer  $N$  atom bir etkileşim menziline bir araya gelirse, aynı orbitalin  $2N$  elektronu  $2N$  farklı durumu işgal edebilir. Bunlar izole atomdaki gibi ayrı bir seviye yerine, durumların bir bandını oluşturur (Pankove, 1971).



Şekil 2.1. Elmas kristalinde enerji bantlarının oluşumu (Mckelvey 1966).

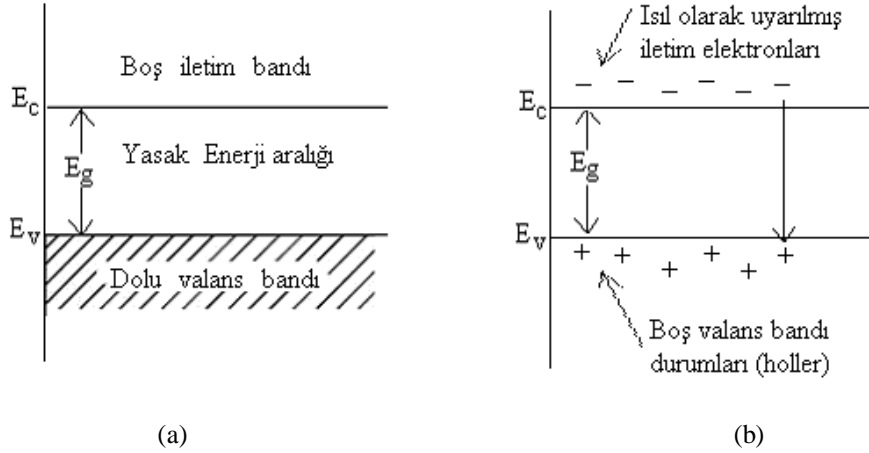
Durumların enerji dağılımı atomlar arası mesafeye kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Karbon, germanyum ve silisyum gibi elmas yapıda kristallenen kovalent

yarıiletkenlerde elektron ve hol iletiminin fiziksel mekanizması Şekil 2.1'den anlaşılabilir. Bu şekil elmasın hesaplanmış enerji bant yapısının atomlar arası mesafeye karşı çizilmiş grafiğini gösterir. Silisyum ve germanyum için de karşılık gelen diyagramlar oldukça benzerdir. N tane izole edilmiş atom, bir kristalde bir araya getirildiğinde, 2s ve 2p atomik seviyeleri önce enerji bantlarına genişler, atomlar arası mesafe azaldığında bu bantlar daha da genişler ve sonunda üst üste gelirler. Atomlar arası mesafe küçülmeye devam ederken, aslında 2s ve 2p olan durumların sürekliliği bir kez daha 2 banda yarılr. Bu iki bantın her biri, şimdi tam olarak 4N durum içerirler. Atomlar arası denge mesafesinde ( $a_0$ ), bu bantlar  $E_g$  genişliğinde bir “enerji aralığı” ya da yasak bölge ile ikiye ayrılır. Karbonun elektronik yapısı  $1s^2 2s^2 2p^2$  olduğundan 4N değerlik elektronu vardır. Bu iki banttan daha alçak olan bant elektronlar kadar durum içerir. Bu değerlik elektronları iki bantın daha altta olanını doldurmaya tam yeterli gelir ve kristalin valans bandını oluşturur. Valans bandı tamamen elektronlarla dolu olması gerçeğiyle karakterize edilir. Durumların elektron içermeyen üstteki bandına ise iletim bandı denir (Streetman 1980 ve Omar 1975).

Yasak enerji aralığı elmasta 7 eV, silisyumda 1.2 eV, germanyumda 0,7 eV değere sahiptir. Örgünün ısıl genişlemesinden dolayı, bu “enerji aralığı” sıcaklığa zayıf olarak bağlıdır. Kristal genişirken enerji aralığının azalacağı şekilden açıkça görülmektedir. Bu diyagramdan ayrıca,  $E_g$  yasak enerji aralığının basıncın bir fonksiyonu olacağı ve hidrostatik ya da başka yollarla basınç uygulanarak atomlar arası mesafe azaltılırken,  $E_g$  yasak enerji aralığının daha büyük olacağı bellidir. A noktasının ötesinde, Şekil 2.1'de, 1s ve 2s bantlarının üst üste geldiği elektronik durumların s ve p karakterleri kaybolmuştur, yarıiletkenin valans bandında elektron dalga fonksiyonları s ve p dalga fonksiyonlarının bir karışımıdır (Mckelvey 1966).

Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı, sıfır sıcaklıkta tamamen dolu elektronik durumlardan oluşan bir valans bandı, mutlak sıfırda tamamen boş bir iletim bandı ve bu iki bant arasında dar bir yasak enerji aralığı şeklindedir (Şekil 2.1a). Yarıiletken, mutlak sıfır sıcaklığında kısmen dolu bant bulunmadığı için mükemmel bir yalıtıcıdır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda, valans bandından birkaç elektron yeterli rastgele ısıl enerjiyi elde ederek yasak bant

üzerinden uyarılıp daha önce boş olan iletim bandında iletim elektronu olabilir. Geride kalan valans bandındaki hol adı verilen pozitif yüklü boş durumlar da iletkenliğe katkıda bulunurlar (Şekil 2.1b). Artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin yoğunluğu artar. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olur (Mckelvey 1966).



**Şekil 2.2.** Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (0 K) ve (b) oda sıcaklığında (300 K) iletim ve valans bandında ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler

Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı, sıfır sıcaklıkta tamamen dolu elektronik durumlardan oluşan bir valans bandı, mutlak sıfırda tamamen boş bir iletim bandı ve bu iki bant arasında dar bir yasak enerji aralığı şeklindedir (Şekil 2.1a). Yarıiletken, mutlak sıfır sıcaklığında kısmen dolu bant bulunmadığı için mükemmel bir yalıtkandır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda, valans bandından birkaç elektron yeterli rastgele ısıl enerjiyi elde ederek yasak bant üzerinden uyarılıp daha önce boş olan iletim bandında iletim elektronu olabilir. Geride kalan valans bandındaki hol adı verilen pozitif yüklü boş durumlar da iletkenliğe katkıda bulunurlar (Şekil 2.1b). Artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin yoğunluğu artar. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olur (Mckelvey 1966).

### 2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde akım taşınımı elektronlarla ve hollerle sağlanır ve taşıyıcılar ya da yük taşıyıcılar olarak ifade edilirler. Birim hacimdeki taşıyıcıların

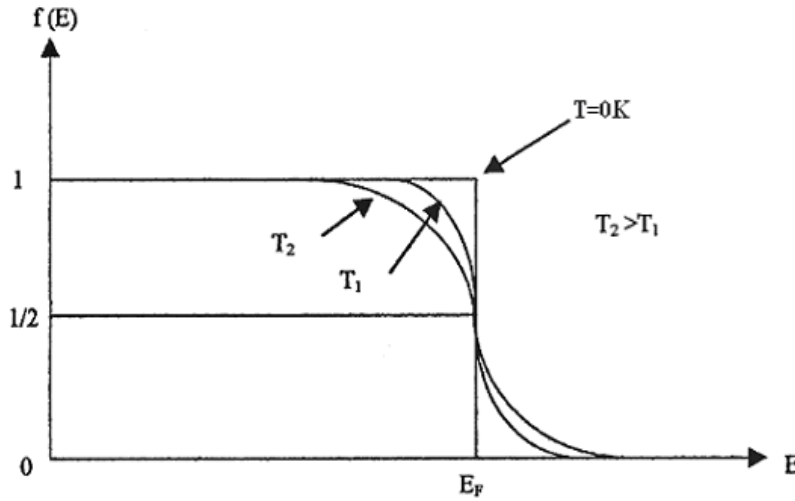


sayısı, yarıiletkenin önemli bir özelliğidir ve yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirler. Taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemek için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan yararlanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $E_F$ , Fermi enerji seviyesi ve  $k_B$  Boltzman sabitidir.

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, elektronun T sıcaklığında ve E enerji seviyesinde bulunma olasılığını verir. Bu fonksiyonun enerjiye göre değişimi Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3.Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Omar 1975)

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu incelenirse;  $T \rightarrow 0$  K iken,  $E < E_F$  için  $(E - E_F)/k_B T \rightarrow -\infty$  ve  $E > E_F$  için de  $(E - E_F)/k_B T \rightarrow \infty$  olur. Böylece  $f(E < E_F) = 1$  ve  $f(E > E_F) = 0$  elde edilir. Buna göre  $T = 0$  K iken  $E_F$ 'nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve  $E_F$ 'nin üstündeki tüm enerji seviyeleri boştur.  $T > 0$  K ve Fermi seviyesinde ( $E = E_F$ ) için  $f(E) = \frac{1}{2}$  olur. Yani Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı  $1/2$ 'dir.

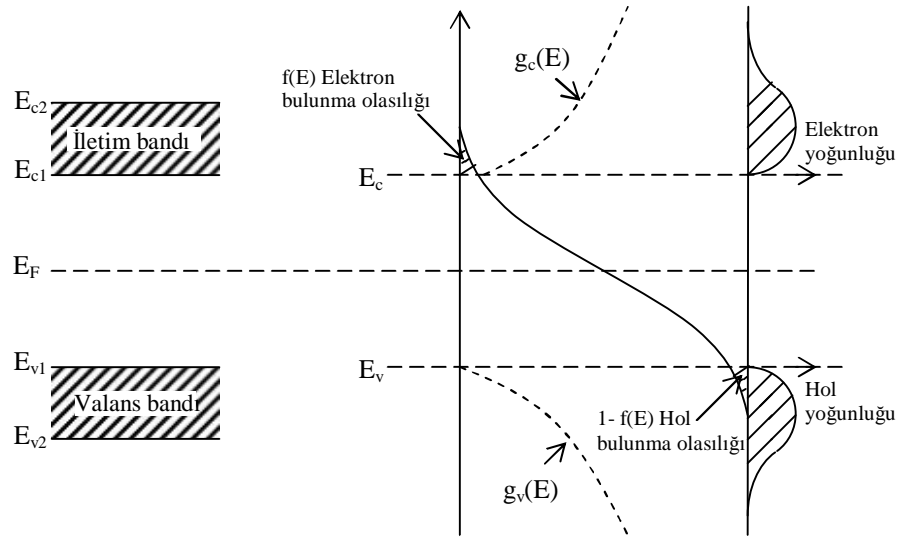
$(E - E_F) \gg k_B T$  olması durumunda ise  $e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}$  değeri 1'den çok büyük olacağından 1 sayısı ihmal edilebilir ve (2.1) Maxwell-Boltzman dağılım fonksiyonuna dönüşür. Bu fonksiyon,

$$f(E) = e^{-\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.2)$$

şeklindedir. Buna göre iletim bandındaki elektronların yoğunluğu hesaplanabilir. E ile E+dE enerji aralığında bölgesindeki durumların sayısı  $g_c(E)dE$  ile verilir, burada  $g_c(E)$  iletim bandındaki elektronlar için durum yoğunluğudur. Bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı  $f(E)$  ise, bu enerji aralığında elektronların yoğunluğu  $f(E)g_c(E)dE$  olarak ifade edilir. İletim bandındaki elektronların yoğunluğu n,

$$n = \int_{E_{c1}}^{E_{c2}} f(E)g_c(E)dE \quad (2.3)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;  $E_{c1}$  ve  $E_{c2}$ , iletim bandının sırasıyla alt ve üst enerji değerleridir. Şekil 2.4'te dağılım fonksiyonu ve durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimi verilmiştir.



**Şekil 2.4.** Bir yarıiletkende  $m_e^* = m_h^*$  durumunda a) iletim ve valans bantları b) dağılım fonksiyonu ile iletim ve valans bandlarındaki durum yoğunlukları (Omar 1975)

İletim bandındaki durum yoğunluğu  $g_c(E)$ ,

$$g_c(E) = \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $m_e^*$  iletim bandındaki elektronların etkin kütesidir.

Eğer  $E < E_c$  ise yasak enerji aralığında izinli bir durum bulunamayacağından  $g_c(E)$  sıfıra gider.  $E_c \leq E$  ise  $g_c(E)$  sonludur. Valans bandının üst sınırını sıfır enerji kabul edip eşitlik (2.3)'teki  $E_{c1}$  ve  $E_{c2}$  sınırları yerine, sırasıyla  $E_g$  ve  $\infty$  değerlerini kullanarak ve (2.4)'ü (2.3)'te yerine yazarak,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_F/k_B T} \int_{E_g}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-E/k_B T} dE \quad (2.5)$$

elde edilir. İntegral sınır değerlerine göre alınırsa elektron yoğunluğu  $n$ ,

$$n = 2 \left( \frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.6)$$

olur ve  $N_c$

$$N_c = 2 \left( \frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.7)$$

olarak alınırsa

$$n = N_c e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.8)$$

olarak bulunur. Burada;  $N_c$ , iletim bandında elektronlar için etkin durum yoğunluğudur. Bu ifadede üstel olmayan terim üstel olan terime göre sıcaklıkla daha yavaş bir şekilde değişir (Nag B.R. 1980; Omar M.A. 1975). Aynı şekilde valans bandındaki hol yoğunluğu  $p$  ise

$$p = \int_{E_{v1}}^{E_{v2}} (1 - f(E)) g_v(E) dE \quad (2.9)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $g_v(E)$  valans bandındaki izinli hol enerji durum yoğunluğu,  $g_v(E)dE$ , holler için  $(E, E+dE)$  enerji bölgesindeki durumların sayısı,  $E_{v1}$  ve  $E_{v2}$  ise valans bandının alt ve üst sınır değerleridir. Bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı  $(1 - f(E))$ 'ye sahip olduğu için, bu enerji bölgesinde bulunan hollerin yoğunluğu  $(1 - f(E))g_v(E)d(E)$ 'ye eşittir. Böylece valans bandında hol yoğunluğu  $p$ ,

$$p = 2 \left( \frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right)} \quad (2.10)$$

olur ve  $N_v$

$$N_v = 2 \left( \frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.11)$$

olarak alınır

$$p = N_v e^{-\left(\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right)} \quad (2.12)$$

olarak bulunur. Burada  $N_v$  valans bandındaki holler için etkin durum yoğunluğunu ve  $m_h^*$  ise holün etkin kütesini göstermektedir (McKelvey 1966, Omar 1975).

Eğer yarıiletken, has (intrinsic) bir yarıiletken ise elektron yoğunluğu ile hol yoğunluğu birbirine eşit olmalıdır. Çünkü valans bandındaki bir elektron, ısı olarak iletim bandına uyarıldığında valans bandında bu elektrona karşılık bir hol oluşur. Bu nedenle iletim bandındaki elektron yoğunluğu ( $n$ ), valans bandındaki hol yoğunluğuna ( $p$ ) eşittir.

$$n = p \quad (2.13)$$

ve çarpımları verilen sıcaklıkta sabit olup

$$np = n_i^2(T) \quad (2.14)$$

ile verilir. Bu eşitliğe mass-action yasası denir. Burada,  $n_i(T)$  verilen bir yarıiletken için has (intrinsic) taşıyıcı yoğunluğudur ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Elektron ve hollerin taşıyıcı yoğunlukları için bulunan bağıntıları (2.13)'te yerine yazarsak, taşıyıcı yoğunluğu  $n_i(T)$ ,

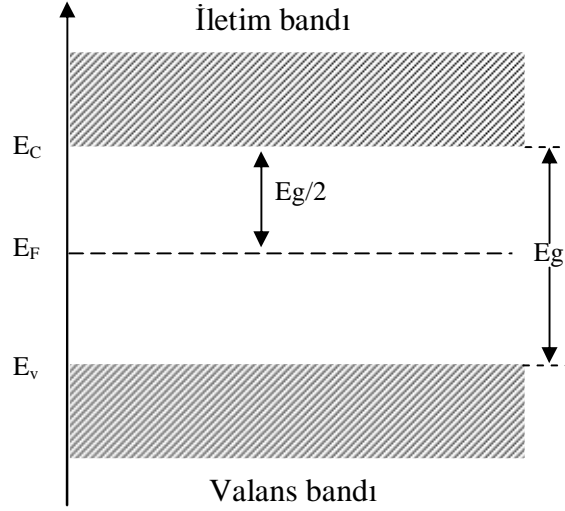
$$n_i(T) = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right)} \quad (2.15)$$

bağıntısı ile verilir. Verilen bir yarıiletkende yasak enerji aralığı ve etkin kütleler biliniirse taşıyıcı yoğunluğu yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonu olacaktır.

Mutlak sıfır sıcaklıkta bir katının elektronlarının Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye  $E_F$  Fermi enerji seviyesi denir. Has yarıiletkenlerde elektron ve hol konsantrasyonları eşit olacağından, (2.8) ve (2.12) (2.13) de yerine yazılırsa has yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi  $E_{Fi}$ ,

$$E_{Fi} = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.16)$$

ile verilir. Has yarıiletkenlerde, eğer elektron ve hol etkin kütleleri birbirine eşit olarak alınırsa ( $m_e^* = m_h^*$ ) Fermi enerji seviyesi Şekil 2.5'te görüldüğü gibi yasak enerji aralığının tam ortasında olur.



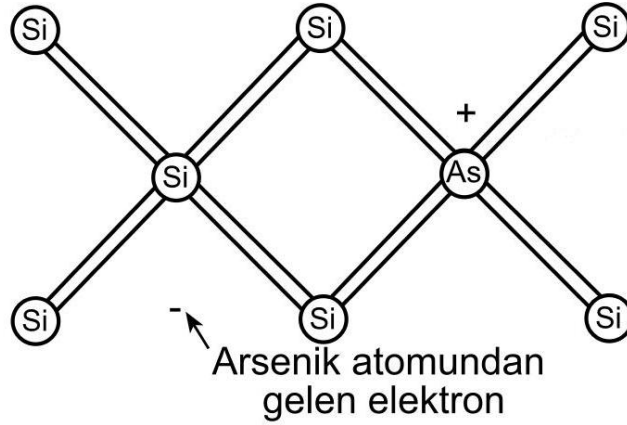
Şekil 2.5. Has yarıiletkenlerde  $m_e^* = m_h^*$  olduğunda Fermi enerji seviyesi ( $T=0$  K)

#### 2.4. Katkılı Yarıiletkenler

Has bir yarıiletkende elektron ve hol konsantrasyonları birbirine eşittir. Çünkü bir elektron valans bandından iletim bandına ısıl uyarılma ile çıkarılırken geride daima bir hol bırakır. Pratikte önemli olan birçok uygulamada, bir tek taşıyıcı tipinin baskın olacağı örneklere ihtiyaç vardır. Bir yarıiletken uygun katkı elementleri ile katkılандığında çoğunluk taşıyıcıları holler ya da elektronlar olan numuneler elde edilebilir. Bu katkılama işlemi yarıiletkenin elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi veya p-tipi iletim özelliği gösterirler (Kittel 1996; Omar 1975).

### 2.4.1 n-tipi yarıiletkenler

Saf yarıiletken olan silisyum ve germanyum kristallerine katkı atomları katılarak bu yapıların özellikleri değiştirilir. Silisyum ve germanyum elmas yapısında kristallenir ve IV. grup elementlerindedir. Her atom komşu dört atomla kovalent bağlı olup değerliği dördür. Değerliği beş olan fosfor, arsenik veya antimon gibi bir katkı elementi, örgüdeki bir atomla yer değiştirirse, dört kovalent bağı tamamladıktan sonra geriye bir valans elektronu kalır. Böylece, bir katkı atomu örgüyü en az bozacak şekilde yerleşmiş olur. Şekil 2.6'da silisyum kristaline arsenik atomunun katılması görülmektedir. Kristal içerisinde arsenik atomunun beş değerlik elektronundan dördü, silisyum atomunun dört değerlik elektronu ile kovalent bağ yapar. Arsenik atomunun beşinci elektronu arsenik atomuna zayıf bir kuvvetle bağlıdır. Bu beşinci elektron ortamdaki ısı enerjisi ile kolayca iyonlaşabilir ve iletme katkısında bulunabilir. Arsenik atomu ise dört komşu silisyum atomu tarafından sıkı bir bağla bağlı olduğu için hareketsizdir.



Şekil 2.6. Silisyum atomuna arsenik katılması (Kittel 1996)

Elektron yoğunluğunun, hol yoğunluğundan fazla olduğu yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken adı verilir. Kristale katılan atomlara elektron verici anlamında donör ve katılan atomların bulunduğu enerji seviyesine de donör enerji seviyesi denir. Donörün iyonlaşma enerjisi Bohr atom modeli kullanılarak

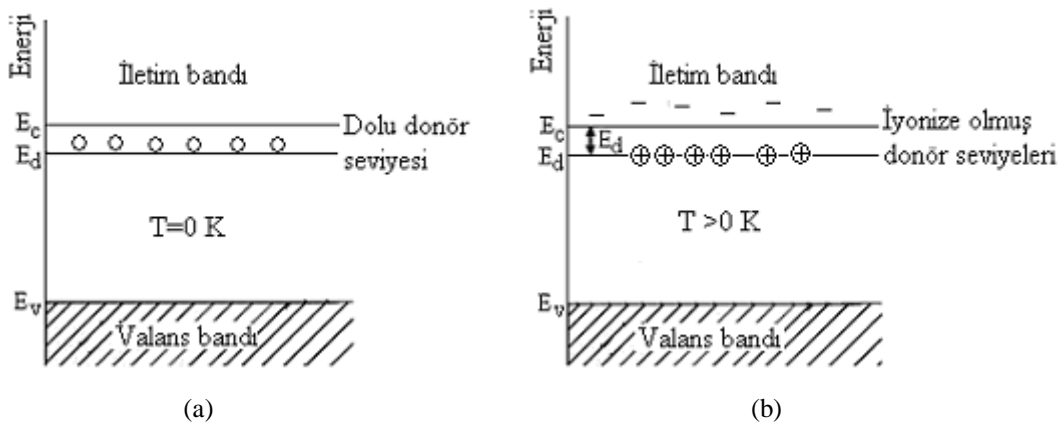
hesaplanır. Hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisi  $-13.6$  eV'tur. Buna göre katkıli yarıiletkende donör enerji seviyesi  $E_d$ ,

$$E_d = \left( \frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left( \frac{m_e^*}{m_e} \right) E_H \quad (2.17)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $\epsilon_r$ , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti ve  $E_H$  ise hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisidir.

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomunun iyonlaşması ile donör enerji seviyesinden iletim bandına çıkan elektronlara karşılık valans bandında holler oluşmaz. Donör yoğunluğuna bağlı olarak, n-tipi yarıiletken materyallerde elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan büyük olacağından, elektriksel iletkenliğe elektronlardan gelen katkı daha fazla olacaktır. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenlerde elektronlara çoğunluk taşıyıcıları, hollere ise azınlık taşıyıcıları denir (Smith 1996).

Donörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının biraz altında bulunur (Şekil 2.7). Bununla birlikte n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, katkı yoğunluğuna bağlı olarak yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak iletim bandına doğru yaklaşır. Bundan dolayı, küçük bir enerjiyle donör atomlarının iyonlaşmasıyla birlikte donör elektronları iletim bandına geçerler. Bu enerjiye katılan atomun iyonlaşma enerjisi denir (Omar 1975).

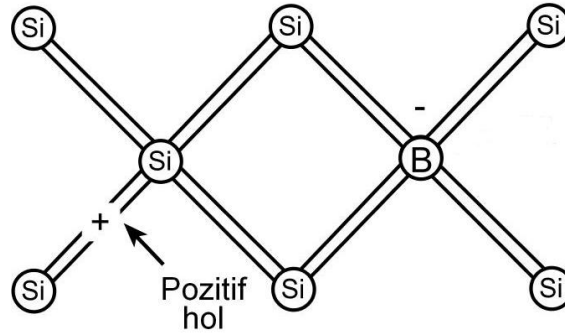


**Şekil 2.7.** n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K ve b)  $T > 0$  K sıcaklıkta enerji bant diyagramı (Allison 1990)

Silisyuma katkılanan, beş değerlikli başlıca donörlerin iyonlaşma enerjileri, P için 0,045 eV, As için 0,049 eV ve Sb için ise 0,039 eV'tur. Germanyuma katkılanan donörlerin iyonizasyon enerjileri, P için 0,012 eV, As için 0,0127 eV ve Sb için ise 0,0096 eV'tur (Kittel 1996).

## 2.4.2 p-tipi yarıiletkenler

Periyodik tablonun dördüncü grubunda yer alan silisyum ve germanyum elementlerine periyodik tablonun üçüncü grubunda yer alan bor, alüminyum, galyum ve indiyum gibi atomlar katkılanabilir. Silisyum kristaline bor atomu katkılanması durumunu göz önüne alalım (Şekil 2.8). Bor atomu üç değerlik elektronuna sahiptir ve silisyuma katkıldığında elektron bağlarından biri boş kalır. Bu boşluk yani hol bir diğer yapıdaki bağdan elektronla doldurulabilir ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket etmiş olur. B, Al, Ga ve In gibi üç değerlikli katkı atomları, komşu atomlarla kovalent bağını tamamlayabilmek için valans bandından elektron alıp geride bir boşluk bıraktıkları için alıcı anlamında akseptör olarak adlandırılırlar ve buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir.

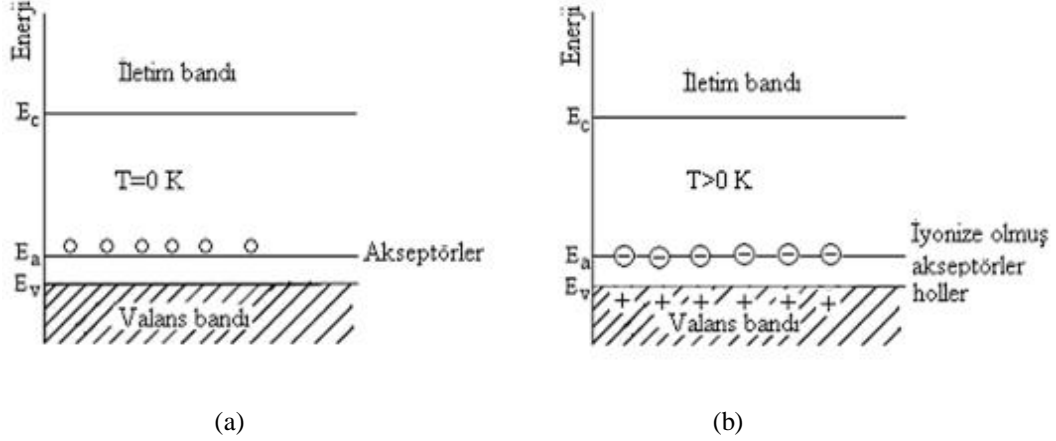


Şekil 2.8.Si kristaline B atomu katkılanması (Kittel 1996)

Bir akseptör iyonlaştığında bir boşluğun serbest kalması için enerji verilmesi gerekir. Elektron enerji aldığı zaman bandın üst tarafına çıkar, boşluk ise enerji aldığı zaman aşağı iner. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi akseptör enerji seviyeleri



yasak enerji aralığında yer alır ve valans bandına yakındır. Ayrıca p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak valans bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak yaklaşır.



**Şekil 2.9.** p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K ve (b) yüksek sıcaklıklarda bant diyagramı (Allison 1990).

Akseptör iyonlaşma enerjisi, akseptör tarafından bir holün yakalanabilmesi için gerekli enerjiye eşittir. Akseptör iyonlaştığında, yani, bir elektron valans bandından holün bulunduğu yeri dolduracak şekilde uyarıldığında, hol valans bandının en üst enerji seviyesine düşer ve serbest bir taşıyıcı haline gelir. Bu yüzden iyonlaşma olayı, enerji diyagramında elektronun yukarıya doğru çıkışı, holün ise aşağıya inışı olarak temsil edilebilir (Dikici 1993). Donör iyonlaşma enerjisi benzer olarak akseptör iyonlaşma enerjisi,

$$E_a = \left( \frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left( \frac{m_h^*}{m_h} \right) E_H \quad (2.18)$$

bağıntısı ile verilir.

Silisyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0,045 eV, Al için 0,057 eV, Ga için 0,065 eV ve In için ise 0,157 eV'tur. Germanyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0,0104 eV, Al için 0,0102 eV, Ga için 0,0108 eV ve In için ise 0,0112 eV'tur (Dikici 1993).

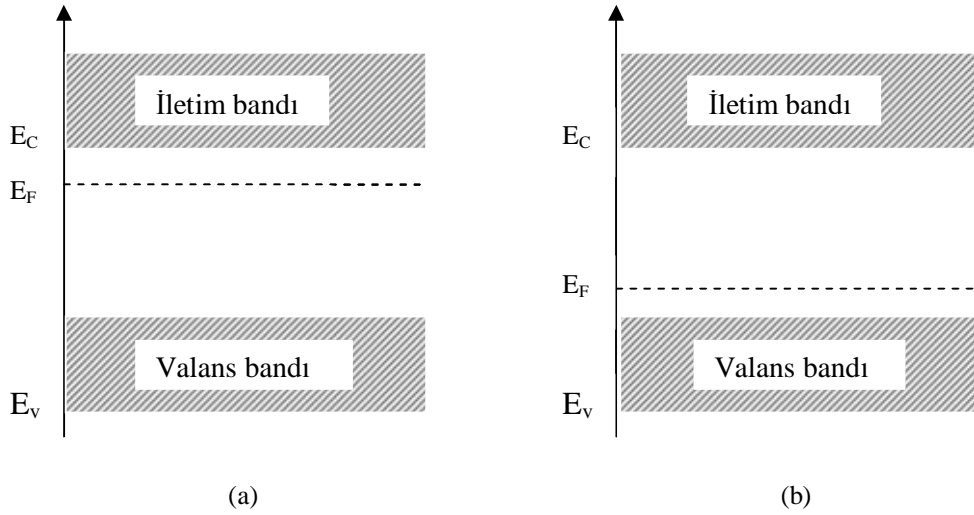
Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi has durumdakinden farklıdır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişir. n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi

iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına yakındır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi,

$$E_F = E_{Fi} + k_B T \sinh^{-1} \left( \frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2.19)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $N_D$  donör yoğunluğu,  $N_A$  akseptör yoğunluğu ve  $E_{Fi}$ , ise has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesidir.

Bu bağıntıdaki,  $(N_D - N_A)$  katkı yoğunluğuna bağlı olarak katkı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, n-tipi yarıiletkenlerde iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına daha yakındır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri Şekil 2.10'da verilmektedir.



**Şekil 2.10.**(a) n-tipi ve (b) p-tipi katkı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri

Katkılı yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunlukları arasında,

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2(T) \quad (2.20)$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntı belirli bir sıcaklıkta, elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit, toplamalarının farklı olacağını ifade eder. Taşıyıcıların yoğunluğu uygun katkılama yapılarak birbirlerine göre arttırılabilir veya azaltılabilir (Omar 1975).

### **3. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> YARIİLETKEN FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ**

#### **3.1. Giriş**

Film büyütmek için kullanılan çeşitli teknikler vardır. Bu teknikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1) Chemical Bath Deposition (CBD), 2) Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR), 3) Vacuum Evaporation, 4) Sputtering, 5) Spray Pyrolysis (SP), 6) Chemical Vapor Deposition (CVD), 7) Molecular Beam Epitaxy (MBE) 8) Chemical beam epitaxy (CBE) 9) Electrostatic Spray Assisted Vapour Deposition (ESAVD), 10) Physical Vapor Transport (PVT), 11) Hot Wall Deposition, 12) Metallo Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri büyütmek için, pratik olması, zaman tasarrufu sağlaması, maliyetinin düşük olması, büyüme boyunca çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti pH'sı gibi parametrelerin kolaylıkla kontrol edilebilmesine imkân veren bir teknik olması sebebiyle SILAR tekniğinin kullanılmasına karar verilmiştir.

#### **3.2. Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Tekniği**

Günümüzde teknolojinin temelini yarıiletken filmler oluşturmaktadır. Filmlerin üretimi için kullanılan teknikleri iki başlık altında incelenebilir. Bunlardan birincisi fiziksel teknikler, ikincisi ise kimyasal tekniklerdir. Fiziksel tekniklerde filmi oluşturacak malzeme, hedef kaynaktan taban malzeme yüzeyine hareket eder. Bu metod metal filmler gibi tek bileşenli filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılır. Fiziksel yöntemlerin 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. Yarıiletken filmlerin oluşumunda kullanılan kimyasal teknikler ise kendi içinde, gaz fazı ve çözelti fazı olmak üzere ikiye ayrılır.

Kimyasal metotlara örnek olarak kimyasal buhar depolama (CVD), lazer CVD, metallo organik kimyasal buhar depolama (MOCVD), Chemical beam epitaxy (CBE) gibi kimyasal işlemleri verilebilir. Sıvı faz kimyasal teknikler elektrodpozisyon, kimyasal banyo depolaması, elektrotsuz depolama, anodization, spray prolysis gibi yöntemleri içine alır.

Son yıllarda ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) metodu çeşitli bileşik malzemelerin film formunda çökeltmesi için kullanılmaktadır. SILAR metodunun gaz fazı büyütme tekniklerine göre avantajı bütün işlemin normal oda sıcaklığı ve basıncında gerçekleşebilmesidir (Cohen 2003). Bu yüzden SILAR metodu ekonomik, kolay ve geniş yüzeylere çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda çalışılması nedeniyle taban malzemenin korozyonunu da önlenir. SILAR yöntemiyle film elde etmek için gerekli olan şey, öncüllerin konsantrasyonu, öncül çözeltilerin pH değerleri ve adsorpsiyon, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama parametreleridir.

Yarıiletken film depolamak için en yeni çözüm metotlarından bir tanesi olan ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) metodu, modifiye edilmiş kimyasal depolama yöntemi olarak da bilinir. SILAR yöntemi avantajı şu şekilde sıralanabilir. (i) Bazı metotlardan farklı olarak SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya taban, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum yöntemin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar. (ii) Filmin kalınlığı, depolama döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir. (iii) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha az sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir. (iv) Taban malzeme, boyutlar ve onun yüzey profili ile ilgili hiçbir sınırlama yoktur. Bundan başka diğer bazı metotlara göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır. Film büyütme işlemi için gerekli malzemeler çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı çok çeşitli tabanlar kullanılabilir. Böylece çözeltilerin kolaylıkla tutunabileceği herhangi bir yüzey çökeltme için uygun taban olacaktır. Metalik taban

malzemelerinin oksidasyonundan kaçınmak için işlem oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir ve böylece en iyi yönelim ve tanecik yapısında film büyütme işlemi gerçekleştirilebilir.

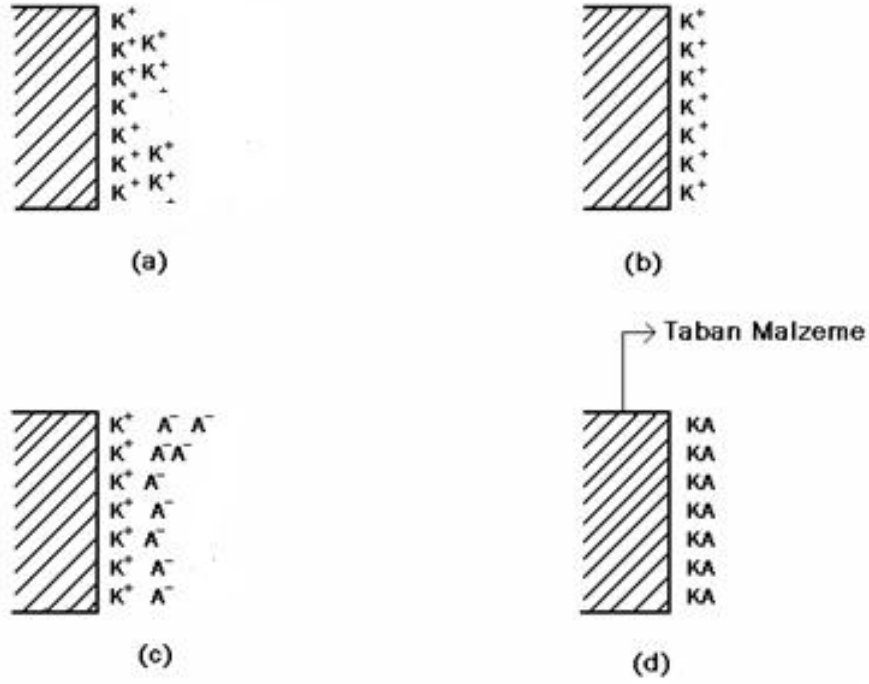
Kimyasal banyo depolama yönteminde, metal kalkojenit yarıiletken filmlerin elde edilmesi, taban malzemenin metal ve kalojen iyonlar ihtiva eden sulandırılmış kimyasal banyoda bekletilmesi neticesinde meydana gelir. Film, iyonik ürünler çözünürlük ürünlerini aştığı zaman taban üzerinde oluşmaya başlar. Bununla birlikte bu durum çözelti içinde önlenmesi mümkün olmayan bir çökelmeye neden olur. Bu istenmeyen çökeltme olayından kurtulmak için kimyasal depolama (CBD) yöntemi değiştirilerek, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) tekniğine dönüştürülür. Bu modifikasyonda taban malzeme birbirinden ayrılmış katyonik ve anyonik çözeltiler içerisine ayrı ayrı daldırılır ve her bir daldırma işleminin ardından su içerisinde durulanır. Burada durulamalar çok önemlidir, durulama olmazsa taban malzeme üzerinde istenmeyen iyon havuzları veya film yerine yarıiletken küme oluşumlarına rastlanabilir (Hodes 2003).

SILAR yöntemi, nispeten yeni ve üzerinde az çalışılmış bir yöntemdir. İlk defa 1985 de Risto ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir (Risto ve ark. 1985). Bu metoda SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında atfedilmiş (Nicolau ve ark.1988). Bu metotla ZnS, CdZnS ve CdS ince filmleri büyütmüşlerdi. SILAR metodu, II-VII, III-VI ve V-VI ikili kalkojen gruplarının filmlerini ve II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü kalkojenitleri ve film katkılama için kullanışlıdır. SILAR yöntemi temel olarak çözeltilerdeki iyonların adsorpsiyon ve reaksiyonu ve her bir daldırma işlemi sonrasında homojen çökeltmeden kaçınmak için deiyonize su ile durulama işleminden ibarettir. Bu işlem bir SILAR döngüsü olarak adlandırılır. İdeal şartlarda bu bize tek tabakalık bir büyüme verir. Bu işlem istenilen kalınlıkta film elde edilene kadar tekrarlanır. Taban üzerinde bir maddeyi diğer madde üzerinde elde etme işlemi SILAR tekniğinin temelidir ve adsorpsiyon olarak bilinir. Adsorpsiyon terimi bir sistemin iki fazı arasındaki ara yüzey tabakaları olarak tanımlanabilir. Gaz-katı, sıvı-katı ve gaz-sıvı üç adsorpsiyon şekli vardır. SILAR yöntemi sıvı-katı adsorpsiyonunu içine alır. Adsorpsiyon, taban yüzeyi ile

iyonlar arasında gerçekleşen bir yüzey işlemidir ve çözeltideki iyonlarla taban malzemenin yüzeyi arasındaki çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Bu kuvvetler, Van-der Walls kuvvetleri veya kimyasal çekim kuvvetleri olabilir. Taban malzeme yüzeyindeki atom veya moleküller, başka atom veya moleküller tarafından her yönden sarılmış durumda değildirler. Dolayısıyla atomlar taban malzeme yüzeyine tutunabilirler. Çözeltinin sıcaklığı, basıncı, taban malzemenin doğası, çözeltinin konsantrasyonu ve taban malzemenin yüzey alanı gibi etkiler adsorpsiyon işlemi etkiler. Önceden taban malzeme yüzeyine tutunan katyonlar ile sonradan tutunan anyonlar arasında meydana gelecek reaksiyon, istenilen filmin oluşumunu sağlar.

### **3.2.1. SILAR tekniğinin temelleri**

SILAR yöntemi taban malzeme yüzeyinde ardışık reaksiyonlara dayanır. Her bir reaksiyonu, katı faz ile çözülmüş iyonlar arasında heterojen reaksiyona imkan sağlayan durulama işlemi izler. SILAR, suda çözünmeyen veya *KA* tipinde iyon kovalent bileşiklerin ince filmlerini, taban malzeme yüzeyine yapışan katyonlar ve anyonlar arasında, katı-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlarla büyütmeyi amaçlayan bir yöntemdir. Burada katyon (K) iyonları  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cu^{+}$ ,  $In^{+3}$  vs., anyon (A) iyonları O, S, Se ve Te için tuz çözeltiler hazırlanabilir. Şekil 3.1' de SILAR tekniğinin ana basamakları gösterilmektedir. Bu da adsorpsiyon, durulama, reaksiyon ve durulama şeklinde en az dört adımda gerçekleşir.



**Şekil 3.1.** SILAR yönteminin sistematik diyagramı: (a) K<sup>+</sup> iyonunun adsorpsiyonu ve elektriksel ikili katmanın oluşumu, (b) durulama (I) fazla ve yapışmayan ve zayıf tutunan K<sup>+</sup> iyonlarının uzaklaştırılması, (c) daha önce yapışan K<sup>+</sup> iyonları ile A<sup>-</sup> iyonlarının KA oluşturacak şekilde reaksiyona girmesi, (d) taban malzeme yüzeyinde oluşan KA bileşiğinden fazla ve reaksiyona girmeyen parçacıkların uzaklaştırılması.

I.aşama adsorpsiyondur. SILAR işleminin ilk adımında öncül çözelti içinde yer alan katyonlar taban malzemenin yüzeyine adsorpe olurlar

II aşama ilk durulamadır. Bu aşamada fazladan tutunan K iyonları çalkalanarak taban yüzeyinden uzaklaştırılır. Bunun sonucunda doymuş, elektriksel çift tabakalar oluşur.

III.aşama reaksiyondur: Bu adımda anyonik öncül çözelti içindeki anyonlar sisteme dahil ve yüzeyde katı bir madde oluşur. Bu basamakta taban malzeme yüzeyinde katyon ve anyon iyonları arasında reaksiyon gerçekleşir.

IV.aşama son durulamadır. SILAR döngüsünün bu son aşamasında fazla ve reaksiyona girmemiş parçacıklar ve reaksiyon yan ürünleri taban yüzeyinden durulama ile uzaklaştırılır.

Bu dört aşamayı tekrar etmek suretiyle KA filmi elde edilir. Yukarıda bahsedilen adımları takip ederek, tek bir döngüde filmin kalınlığındaki maksimum artışın teorik olarak tek bir katman olacağı söylenebilir. Bunun sonucu KA bileşiğinin tek bir tabakasıdır. Ölçülen toplam film kalınlığını reaksiyon sayısına bölerek, tur başına oluşan film oranı tespit edilebilir. Bu sayısal değer belirtilen koşullardaki film oluşum 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 oluşturulmak istenen film için uygun çözeltilere ve daha sonra da double deiyonize su içerisine daldırmak suretiyle devam ettirilir.

Film oluşumunu etkileyen faktörler çözeltilerin kalitesi, pH değerleri, konsantrasyon, karşıt iyonlar, ayrı ayrı durulama ve daldırma zamanlarıdır. Örneğin, literadürde yapılan çalışmalarda farklı pH değerlerine sahip çözeltiler kullanılarak elde edilen örneklerin kristolografik yapısının ve homojenliğinin birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir.

SILAR yöntemiyle bakır sülfür, gümüş sülfür gibi metal sülfür filmler; bakır selen, gümüş selen gibi metal selen ince filmler; bakır tellür, lantan tellür gibi metal tellür filmler; bakır oksit ve çinko oksit gibi metal oksitlerin filmler elde edilebildiği gibi. polypyrrole ve polaniline gibi iletken organik polimerler de elde edilmiştir (Hodes 2003).

Bu çalışmada SILAR yöntemiyle  $In_2S_3$  filmleri cam tabanlar üzerinde farklı tur sayılarına göre elde edilmiştir.

### **3.3. $In_2S_3$ Filmlerin Elde Edilmesi**

#### **3.3.1. Cam tabanların hazırlanması**

Taban malzemesi için kalınlığı 1 mm ve kenar uzunlukları yaklaşık olarak 7 cm ve 1 cm olan mikroskop camları kullanılmıştır. Mikroskop camları, öncelikle deterjanlı suda kaynatıldıktan sonra aseton ve metanol içinde ayrı ayrı 10 dakika bekletilmiştir. Daha sonra %30 derişimli hidroklorik ve %30 derişimli nitrik asit



sulu çözeltilerinde 30 dakika bekletilmiştir. Her bir temizleme işleminden sonra cam tabanlar deiyonize sudan geçirilmiştir. Son olarak cam tabanlar azot gazıyla kurutulmuştur.

### **3.3.2. Çözeltilerin hazırlanması**

#### **i) InCl<sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması**

İndiyum kaynağı olarak kullanılan InCl<sub>3</sub> tuzu formül ağırlığı 221,18 g/mol olan ve suda kolay çözünebilen bileşiktir. Yapılan çalışmada amaca uygun olarak çeşitli molaritelerde InCl<sub>3</sub> çözeltileri hazırlamak için, uygun miktarlarda InCl<sub>3</sub> tuzu 100 ml double deiyonize su içerisinde, oda sıcaklığında 0,01 M çözelti hazırlanmıştır. pH değeri Jenway marka pH metre ile 8 olarak ölçülmüştür. Bekletilen çözeltide herhangi bir çökeltme olmadığı gözlenmiştir.

#### **ii) Na<sub>2</sub>S çözeltisinin hazırlanması**

Sülfür kaynağı olarak kullanılan Na<sub>2</sub>S bileşiği formül ağırlığı 78,04 g/mol olan bir bileşiktir. 0,01 M konsantrasyonunda 250 ml Na<sub>2</sub>S çözeltisi hazırlanmış ve pH değeri 12 ölçülmüştür. Bekletilen çözeltide herhangi bir çökeltme olmadığı gözlenmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasının ardından film elde etme işlemine geçilmiştir.

Yukarıdaki her iki çözeltinin hazırlanmasında, kullanılan tuzların tartım işlemi maksimum 220 g tartabilen 0.1 mg hassasiyetli SHIMADZU AY 220 model elektronik terazi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan InCl<sub>3</sub> çözeltileri daha önceden iyice temizlenmiş olan cam şişelerde ışık almayan bir ortamda ve oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Na<sub>2</sub>S çözeltisi ise her defasında, büyütme işleminin hemen öncesinde yeniden hazırlanmıştır.

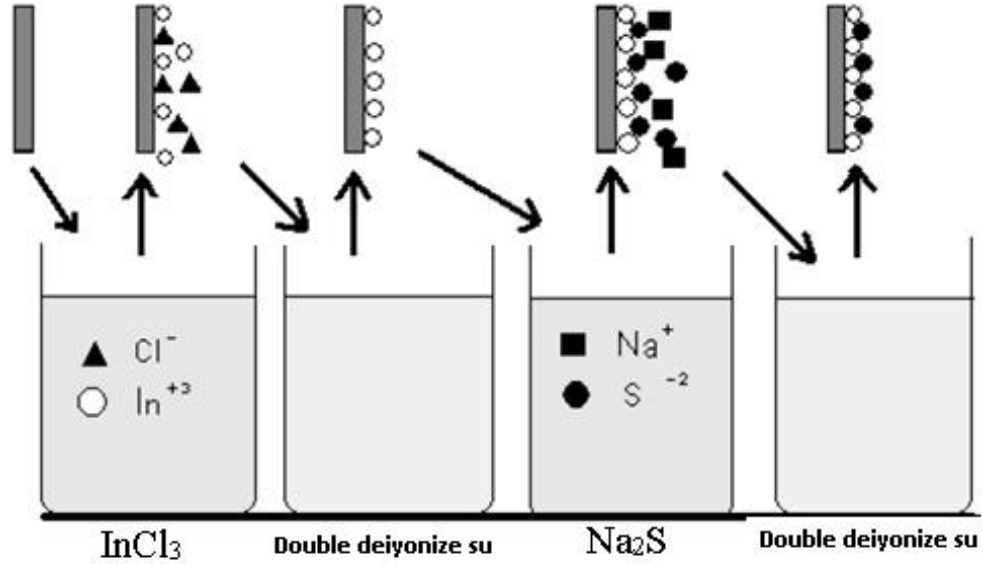
### **3.3.3. Deneyin Yapılışı**

In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yarıiletken filminin SILAR metodu ile elde etmek için, uygun değerlikli In ve S iyonlarını içeren çözeltiler ayrı ayrı hazırlandı. İşlemler oda

sıcaklığında ve kullanılan çözeltileri çevreleyen atmosfer basıncı altında yapıldı.

İndiyum ( $In^{+3}$ ) iyonları için pH değeri 8 olan 0,01 M  $InCl_3$  ve sülfür ( $S^{-2}$ ) iyonları için pH değeri 12 olan 0,01M olan  $Na_2S$  kaynak çözeltileri kullanıldı.

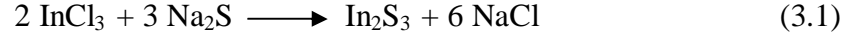
$In_2S_3$  filminin SILAR tekniğiyle elde edilmesi için gerekli deney düzeneği Şekil 3.3' te görülmektedir.



Şekil 3.2.  $In_2S_3$  filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinin şematik gösterimi

Burada 0,01 M  $InCl_3$  çözeltisi katyonik öncül ve 0,01 M  $Na_2S$  çözeltisi anyonik öncül olarak kullanılmaktadır. Temizlenmiş olan cam tabanlar ıslak şekilde ilk önce katyonik öncül çözeltiye ( $InCl_3$ ) belirlenen  $t_1$  süresince batırılır ve indiyum iyonlarının cam taban yüzeyine tutunması sağlanır. Daha sonra cam taban double deiyonize suya belirlenen ( $t_2$ ) süresince daldırılır böylece cam yüzeyine zayıf tutunmuş iyonlar uzaklaştırılmıştır. Double deiyonize sudan çıkarılan camlar anyonik öncül çözeltisine  $Na_2S$  belirlenen  $t_3$  süresince daldırılır ve sülfür iyonlarının daha önce cam yüzeyine tutunan indiyum iyonlarıyla reaksiyona girerek  $In_2S_3$  tabakasını oluşumu sağlanır. Son olarak cam taban tekrar double deiyonize suya belirlenen  $t_2$  süresince batırılır ve yine zayıf tutunmuş ve artık iyonların temizlenmesi sağlanır. Böylece tam bir SILAR döngüsü tamamlanmış olur. Her turda bir miktar  $In_2S_3$  tabakası oluşur ve bu işlem istenilen kalınlıkta film elde edilene kadar tekrarlanabilir.

Cam tabanların öncül çözeltilere daldırma süreleri  $t_1$  ve  $t_3$  için 6 saniye ve double deiyonize suda durulama zamanı  $t_2 = 2$  saniye olarak belirlenmiştir. Kullanılan double deiyonize sular her 10 SILAR döngüsünden sonra yenilenmiş ve filmin sağlıklı şekilde kaplanması sağlanmıştır. Filmlerin elde edilme işlemi aşağıdaki reaksiyonla ifade edilir.



Tüm durumlarda In\S molariteleri oranı 1\1 olarak alınmıştır Çözeltilerin molaritelerinin oranının 1\1 olması gerektiği denemeler sonunda bulunmuş. Farklı molaritelere ait çözeltiler kullanıldığında film oluşumu sırasında tabanda kavrama ve kurutma sonrası dökülmelerin olduğu gözlenmiştir. Aynı sorun çözeltiler yüksek molaritede hazırlanınca da gözlemlenmiştir. Bu nedenle aynı molariteye sahip çözeltiler kullanılmıştır.  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerinin SILAR yöntemiyle elde edilme parametreleri Çizelge 3.1 de verilmektedir.

Oda sıcaklığında elde edilen  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmler 30-3000°C sıcaklık aralığına sahip Nabertherm marka fırın kullanılarak, 400°C de hava ortamında 1 saat kurutma işlemi yapılarak ve bazı fiziksel öncelikleri incelemek üzere cam petri kaplarına konularak muhafaza edilmiştir.

**Çizelge 3.1.**  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerinin elde edilme parametreleri

PARAMETRELER	KULLANILAN ÇÖZELTİLER		
	İndiyum klorür ( $\text{InCl}_3$ )	Sodyum Sülfür ( $\text{Na}_2\text{S}$ )	Double deiyonize su
Çözelti konsantrasyonu (M)	0.01	0.01	
Çözeltilere daldırma Süresi (s)	6	6	
Double deiyonize suda durulama süresi (s)			2
pH	8	12	
SILAR döngü sayısı	40-50-60-80-100-150-200		

### 3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerine elde edilen filmlerin kalınlıkları önce tartı metodu ile bulunmuştur. Tartım elektronik terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki aşamada yapılmıştır. Cam tabanlar deneyden önce tek tek tartılıp tabanları numaralandırılmıştır. Aynı cam tabanlar, üzerine film oluşturulduktan sonra tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları ( $t_f$ )

$$t_f = \frac{\Delta m}{S\rho_f} \quad (3.4)$$

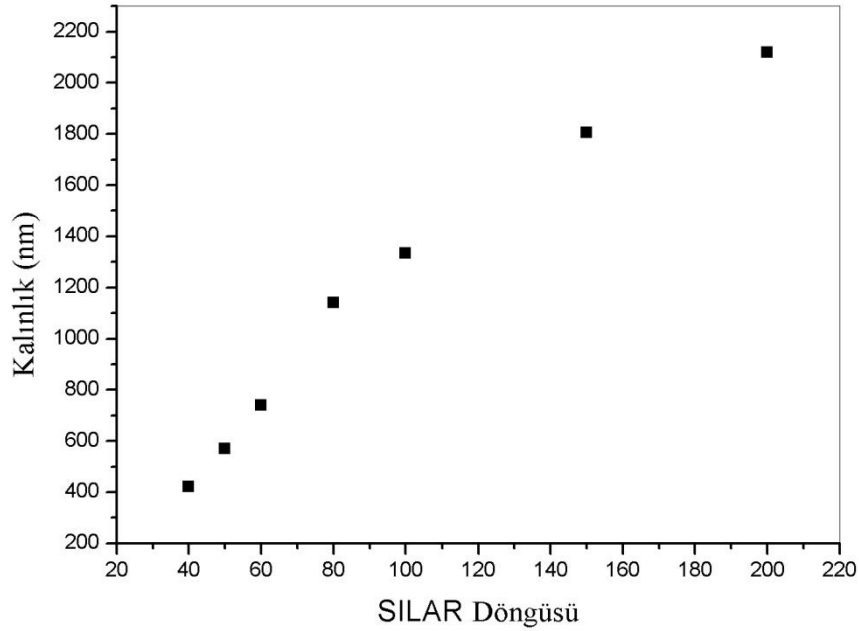
formülüyle hesaplanmıştır. Burada  $\Delta m$  filmin kütlesini,  $\rho_f$  filmin yoğunluğunu ve S ise cam tabanın yüzey alanını göstermektedir. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiştir.  $\text{In}_2\text{S}_3$  için yoğunluk değeri  $4.45 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$  olarak alınmıştır.

Daha sonra elde edilen filmlerin kalınlıkları PhE-101 Model Discrete Wavelength Elipsometre cihazıyla ölçülmüştür. Elipsometre cihazı ile 532 nm, 635 nm ve 1064 nm dalgaboylarına sahip laser ışınları kullanılarak 20 - 90° açı aralığında 5° artışlarla kalınlık ölçümleri yapılmaktadır. Elipsometri, bir dalga vektörünün polarizasyon durumunun ölçülmesini ve bunu modifiye eden optik sistem hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Polarize haldeki bir ışık dalgasının yüzeye gönderilmesiyle, ışığın incelenen optik sistemle etkileşmesi sağlanır. Bu etkileşme, monokromatik ve polarizasyon durumu belli olan ve istenilen gelme açısı altında gönderilen ışığın, optik bakımdan farklı olan ortamların sınır yüzeyine düşürülmesi ile polarizasyon durumunu değiştirir ve ışık belli bir açı ile sınır yüzeyinden yansır ya da geçer. Yansıyan veya geçen ışığın polarizasyon durumunun belirlenmesi ile kullanılan malzemenin optik parametreleri belirlenebilir. Buradan yola çıkarak kalınlık belirlenir.

$\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerinin kalınlıkları 20-60° açı aralığında ve 635 nm dalgaboylu laser kullanarak ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda elde edilen deneysel verilerle PhE-101 bilgisayar programında Cauchy metodu ile üretilen verilerin uyum işlemi yapılmıştır. Cauchy metodunda uyum işlemi için cam taban kalınlığı, tahmini film kalınlığı ve filmin kırılma indisi gibi parametrelerin bilgisayar programına

verilmesi gerekmektedir. Cam taban kalınlığı 1 mm ve literatürden  $\text{In}_2\text{S}_3$  kırılma indisi 2,75 (N. Revathi ve ark. 2009) değerleri kullanılmıştır. Tahmini film kalınlığı için tartı metoduyla elde edilen değerler kullanılmıştır.

Şekil 3.4 te elde edilen filmlerin kalınlıklarının SILAR döngü sayısına göre değişimi görülmektedir. 100 SILAR döngü sayısına kadar film kalınlığının lineer olarak arttığı ve daha sonraki büyük tur sayılarında doyum değerine ulaşacağı söylenebilir. Ayrıca bir SILAR döngüsü ele alındığında her turda ortalama 10 nm film kaplandığı beirlenmiştir.



**Şekil 3.3.** Elde edilen filmlerin kalınlıklarının SILAR döngü sayılarına göre değişimi

## 4. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> FİMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

### 4.1. Giriş

Bir kristal atomların üç boyutlu uzayda periyodik dizilmeleriyle oluşturdukları katı olarak tarif edilebilir. Katıların kristal yapısı materyali oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesi ile oluşur (Cullity 2001; Durlu 1992).

Görünür ışık kullanarak kristalin iç yapısı hakkında bilgi elde edemeyiz. Çünkü görünür ışığın dalgaboyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklarla kıyaslandığında oldukça büyüktür. Kristal yapısını incelemek için dalgaboyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan x-ışını, nötron ve elektronlar kullanılır. Fakat bunların içinde en yaygın olarak kullanılan x-ışınlarıdır (Blakemore 198; Mckelvey 1966).

X-ışının kristalde kırınımına uğradığını ilk olarak 1912'de Alman fizikçi Von Laue göstermiştir. Laue'nin yaptığı deneyler hem x-ışınlarının dalga karakterini, hem de atomların bir kristal içerisinde periyodik düzende olduğunu ispatlamıştır. Bu deneyleri inceleyen İngiliz fizikçi W.L. Bragg yine 1912 yılında Laue deneyini başarılı bir şekilde analiz etmiş ve kırınım için gerekli koşulları Laue tarafından kullanılan daha basit bir matematiksel formda ifade etmiştir. Sonraki yıllarda bazı kristal yapıları ilk olarak tamamen analiz etmiştir (Cullity 2001).

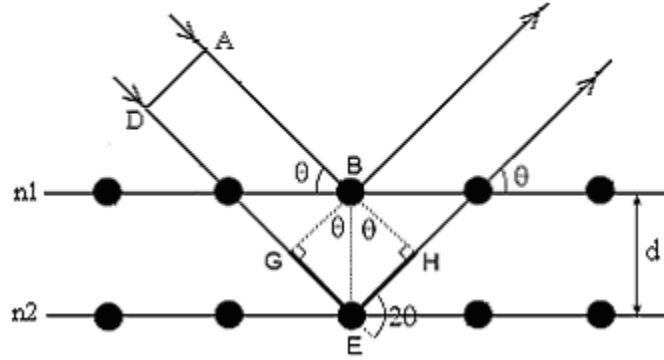
### 4.2. X-Işını Kırınımı

Materyallerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışını kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınlarının dalgaboyu 0.1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0.2 Å ile 2.5 Å arasındaki dalgaboyuna sahip x-ışınları kullanılır.

X-ışınlarının kristalde kırınımına uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. Bir kristale x-ışını gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Böylece kristaldeki

elektronlar her yönde aynı dalgaboyunda ışın yayınlılar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışımaya yaparlar. Aynı frekansta ışımaya yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışımalar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışımalar yapıcı veya yıkıcı girişim yaparlar.

Bir kristalde kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Kırınım olayı Şekil 4.1'de gösterildiği gibi kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlem tabakalarından yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir. Kristalin paralel düzlemlerine  $\theta$  açısı yaparak gelen tek dalgaboylu x-ışınlarının kırınımına uğramadığı durumda kristale gelen x-ışınları düzlemlerden  $\theta$  açısı yaparak yansıyacaktır. Paralel düzlemlerden yansıyan ışınların girişimleri sonucu yol farkından dolayı birbirlerini ya kuvvetlendirirler ya da zayıflatırlar. Yapıcı girişimi düzlemlerden yansıyan aynı fazdaki ışınlar meydana getirir. Bu şartların sağlanabilmesi koşulu, Şekil 4.1'den görülebileceği gibi gelen A ve D ışınları arasındaki yol farkının  $\lambda$  dalgaboyununun tam katları olmasıdır.



Şekil 4.1.X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması (Cullity 2001)

Böylce A ve D den gelen ışınlar arasındaki yol farkı,

$$\text{yol farkı} = \overline{GE} + \overline{EH} = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (4.1)$$

şeklindedir. Buradan,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (4.2)$$

yazılır. Burada,  $d$  kristal düzlemler arası uzaklık ve  $n$  1,2,3,...değerleri alabilen bir tamsayıdır ve yansıtma mertebesi olarak bilinir.  $\lambda$  gelen ışının dalgaboyu ve  $\theta$  kristal düzlemlerin üzerine düşen ışınların düzlemlerle yaptığı açıdır. Denklem (4.2) ifadesi *Bragg Yasası* olarak bilinir.

Bir kristalde x-ışınları kırınımı Bragg yasası sınırları içinde meydana gelir. Bragg yasasının koşulları sağlanarak üç farklı yöntemle x-ışınları kırınımından veri elde edilebilir. Bunlar Laue, döner kristal ve toz yöntemleridir.

Laue yönteminde kristal sabit tutularak değişen dalga boylarında x-ışınları gönderilerek kırınım koşulları sağlanır. X- ışınları demeti heterojen olarak kullanılır yani beyaz ışınım söz konusudur. Bu yöntem iki farklı şekilde uygulanır. İlk yöntemde x-ışınları kristal üzerine gönderilir ve kristal tarafından kırınıma uğrayan ışınlar kristali kat ederek film plağı üzerine düşer, ikinci yöntemde ortasından bir delik açılarak hazırlanmış film plağı x-ışınları kaynağı ile kristal arasına konur ve kırınıma uğrayan ışınlar film plağı üzerine düşer. Sonuçta, kristaldeki her bir düzlem takımı için Bragg şartını sağlayacak, bir beyaz ışınım dalgaboyu olacaktır. Film plakalarından kristalin yönelmesi, içerisindeki kusurları gibi özellikler Laue desenleri yardımı ile bulunabilir. Numune olarak yaklaşık 1 mm boyutlarında tek kristal kullanılır.

Döner kristal yönteminde monokromatik x-ışınları kullanılırken kristal belirlenmiş bir eksen etrafında döndürülerek Bragg yasasını gerçekleyen açılarda kırınım meydana gelmesi sağlanır. Bir tek kristal monokromatik x-ışını demetine dik olarak yerleştirilir ve silindirik bir film kristalin etrafına sarılır. Kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülürken filmin eksenini kristal eksenine ile çakışmalıdır. Kırınımın gerçekleşmesiyle film üzerinde düzenli lekeler meydana gelecektir. Bu metodun sağladığı en büyük avantaj, ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımalarının birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir. Dezavantaj ise, kristal yapıya ait eksenlerden birinin bilinmesi gerekliliğidir. Eğer kristal yapısı bilinmeyen bir numune üzerinde çalışılıyorsa, eksenlerden birini belirlemek uzun zaman alabilir.

Toz yönteminde incelenecek kristal çok ince toz haline getirilir ve monokromatik x-ışınları içine yerleştirilir. Her bir toz parçası gelen demete göre keyfi bir şekilde yönlendirilmiş küçük bir kristaldir. Bu durumda Bragg koşulunu



sağlayan örgü düzlemlerinde kırınım meydana gelir. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüp içine konulur. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme eksenini ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir. Çok büyük sayılardaki küçük kristal taneleri tüpte rasgele yöneldiğinden, hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Tüpün içindeki örnek tüple beraber tüpün eksenini etrafında döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Tozun tamamı ele alındığında, bir eksen etrafında değil fakat bütün mümkün eksenler etrafında döndürülen bir tek kristale denktir. Kristal yapısı önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir (Dikici 1993). Toz yönteminin en büyük avantajı tek kristal kullanmadan kırınım desenlerini bulmayı mümkün kılmasıdır.

Bu çalışmada SILAR tekniğiyle elde edilen  $In_2S_3$  filmlerinin kristal yapıları, toz yöntemi ile oluşturulan x-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir.

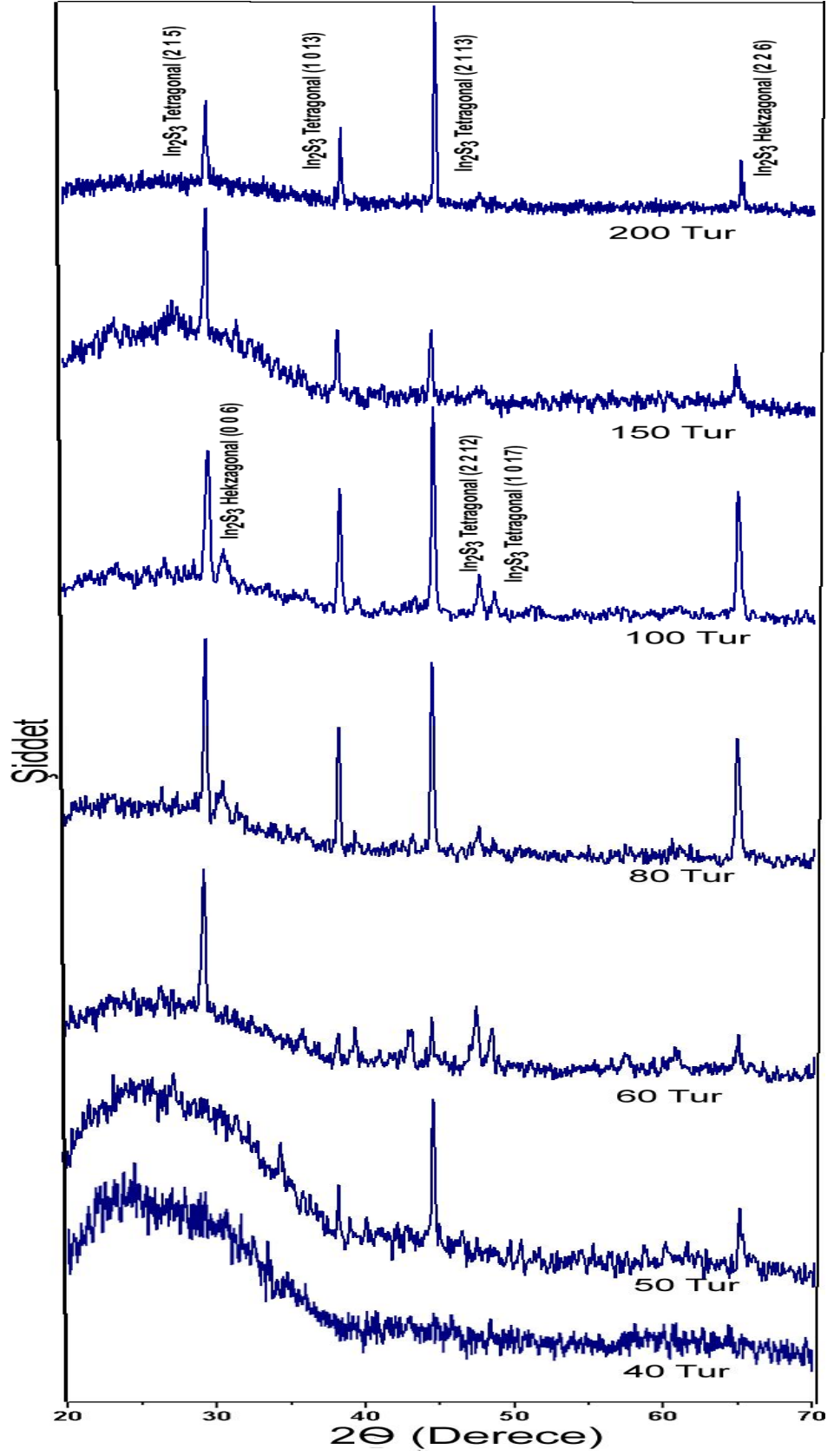
#### **4.3. $In_2S_3$ Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri**

SILAR yöntemi ile farklı SILAR döngü sayılarında elde edilen  $In_2S_3$  filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, Rigaku X-Ray Spektrophotometer da  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  dalgaboylu  $CuK\alpha$  ışını kullanılarak  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  aralığında elde edilmiştir.

Cam tabanlar üzerine büyütülen filmlerin kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri ve genişlikleri arasındaki farklar kristallenmenin olduğunu belirlememizi sağlar. Kırınım desenlerindeki piklerin çok keskin ve dar olması kristallenmenin iyi olduğu ve diğer taraftan piklerin şiddetlerinin küçük ve genişliklerinin büyük olması ise kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir.

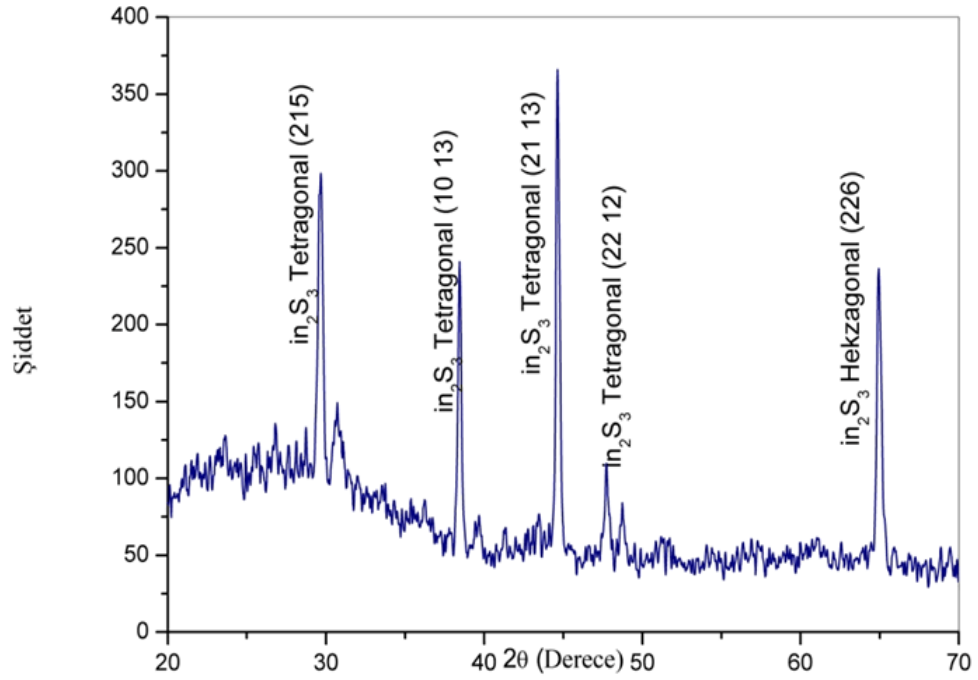
Şekil 4.2 'de SILAR yöntemiyle elde edilen  $In_2S_3$  filmlerinin farklı SILAR döngü sayılarına göre x-ışını kırınım deseni verilmektedir. 40 SILAR döngüsü için elde edilen filmin amorf yapıda olduğu görülmektedir. SILAR döngü sayısı arttıkça kırınım desenlerinde daha şiddetli ve keskin pikler görülmektedir. 50 SILAR döngüsü için elde edilen film polikristal hegzagonal

(JCSPD 00-033-0624) yapıya sahiptir. 60, 80, 100, 150 ve 200 SILAR tur sayılarıyla elde edilen  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerin tetragonal (JCSPD 00-025-0390) yapıda kristallendiği belirlenmiştir. Bununla birlikte hekzagonal  $\text{In}_2\text{S}_3$  yapıda (226) düzlemine ait bir pik belirlenmiştir. 60, 80 ve 100 tur için elde edilen numunelerin kırınım desenlerinde belirlenen tetragonal (2 2 12) ve (1 0 17) düzlemlerine ait pikler 150 ve 200 tur sayılarında kaybolmaktadır.

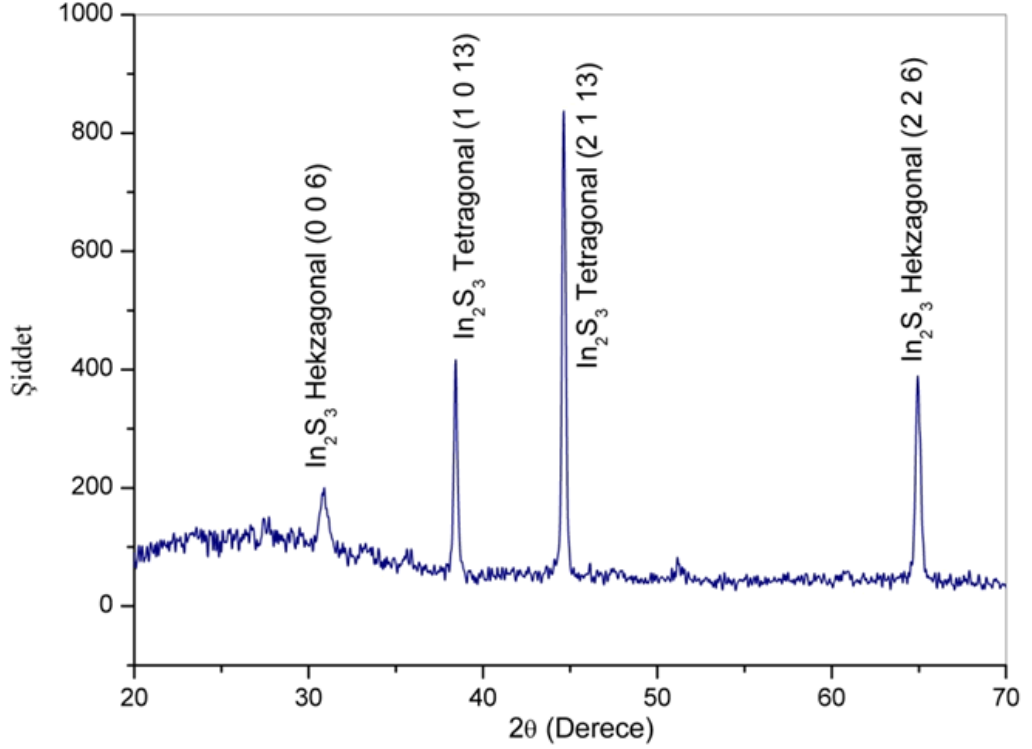


Şekil 4.2. SILAR döngü sayıları sonucu elde edilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin x ışını kırınım desenleri

Numunelerin kurutulma işleminde ortamın kristal yapıya etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 100 SILAR döngüsünde elde  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmi için hava ortamında ve argon gazı ortamında kurutulma işlemi yapılmıştır. Argon gazı ortamında kurutma işlemi Protherm marka tüp fırında  $400^\circ\text{C}$ ' de 1 saat süreyle yapılmıştır. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da 100 silar döngüsü sonucunda elde edilen  $\text{In}_2\text{S}_3$  filminin sırasıyla hava ortamında ve argon gazı ortamında kurutulma işlemi sonrası x ışını kırınım desenleri görülmektedir. X-ışını kırınım desenleri karşılaştırıldığında argon gazında kurutulan  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmine ait piklerin daha şiddetli ve keskin olduğu gözlenmiştir. Her iki kırınım deseninde hekzagonal  $\text{In}_2\text{S}_3$  (JCSPD 00-033-0624) yapıya ve tetragonal  $\text{In}_2\text{S}_3$  (JCSPD 00-025-0390) yapıya ait pikler belirlenmiştir. Argon gazı ortamında kurutulan  $\text{In}_2\text{S}_3$  filminin kırınım deseninde (Şekil 4.9) tetragonal (2 1 5) pikinin kaybolduğu ve hekzagonal (0 0 6) pikinin daha belirgin olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 4.3.** 100 SILAR döngüsü sonucu elde edilen ve hava ortamında  $400^\circ\text{C}$  kurutulan filmin x ışını kırınım deseni



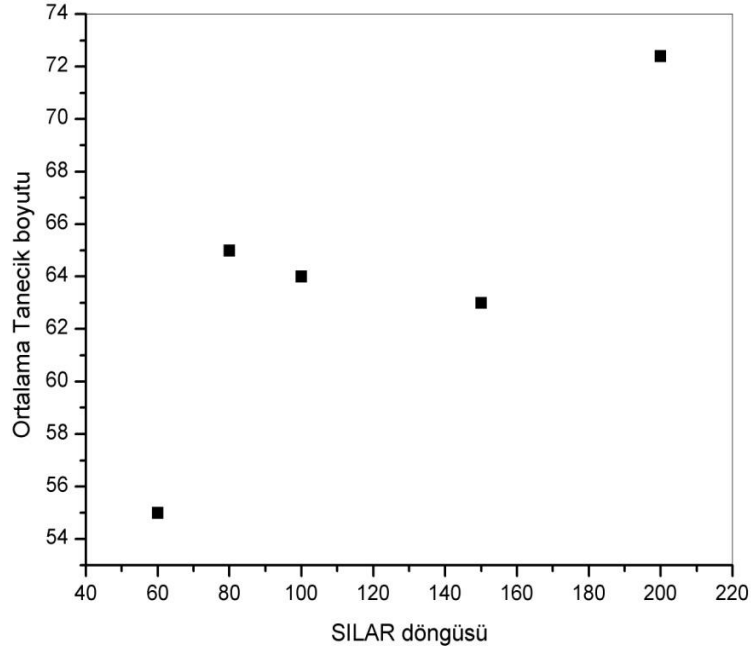
Şekil 4.4. 100 SILAR döngüsü sonucu elde edilen ve argon ortamında 400°C kurutulafilmin x ışını kırınımı deseni

#### 4.4. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Filmlerinin Örgü Parametrelerinin Hesaplanması.

X-ışını kırınım spektrumunda gözlenen piklerin yarı genişliklerinden yararlanılarak kristallerin *tanecik boyutu* (*grain size*) Debye Scherrer eşitliği ile hesaplanabilir (Cullity 2001).

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.3)$$

Yukarıdaki formülde D ortalama parçacık boyutu,  $\lambda$  x-ışınlarının dalgaboyu (1.541 Å), B radyan cinsinden yarı pik genişliği (Full Width at Half Maximum, FWHM) ve  $\theta_B$  ise  $\theta_B = (2\theta/2)$  ile verilen Bragg kırınım açısıdır. Deney sonucunda elde edilen filmlerin SILAR döngü sayılarına göre ortalama tanecik boyutları Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.5 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin SILAR döngü sayılarına göre ortalama tanecik boyutları

Elde edilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin örgü parametreleri hesaplanmasında tetragonal yapı için

$$\frac{1}{d^2} = \left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.4)$$

ifadesi kullanılmıştır (Cullity 2001). Burada *hkl* miller indislerini, *a* ve *c* kristal örgü parametrelerini, *d* düzlemler arası mesafeyi göstermektedir. Çizelge 4.1'de farklı tur sayılarında elde edilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin hesaplanan örgü parametreleri ve standart değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.1 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin SILAR döngü sayılarına göre a ve c örgü parametreleri.

Tetragonal (In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) (JCSRD 00-025- 0390)		In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>				
		Tetragonal				
		60 Döngü	80 Döngü	100 Döngü	150 Döngü	200 Döngü
a(Å)	7,619	7,48	7,53	7,65	7,67	7,64
c(Å)	32,329	33,27	34,29	31,94	32,01	32,64

Kristal yapıda tercihli yönelim (Texture Coefficient, TC) kırınım deseninde gözlenen piklerin şiddetlerinden yararlanılarak hesaplanabilir. Kırınım deseninde gözlenen piklere ait TC değerleri

$$TC = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} (\sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)})} \quad (4.5)$$

İfadesiyle verilir. Burada  $I_{(hkl)}$  (hkl) düzleminin ölçülen relatif şiddetini,  $I_0(hkl)$ , (hkl) düzleminin JCPDS kartından alınan standart şiddetini, N yansıma sayısını ve n difraksiyon piklerinin sayısını göstermektedir. Deney sonucunda elde edilen filmler için hesaplanan TC değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir

**Çizelge 4.2**  $In_2S_3$  filmlerinin SILAR döngüsü sayılarına göre TC değerleri

SILAR döngüsü	60	80		100		150	200	
	(2 1 5)	(2 1 5)	(2 1 13)	(2 1 5)	(2 1 13)	(2 1 5)	(2 1 5)	(2 1 13)
TC	1,08	3,63	1,34	2,13	1,15	2,92	1,41	1,22

Buna göre 60 ve 150 SILAR döngüleri sonucu elde edilen filmler için yönelimin (215) yönünde olduğu görülmüştür. Diğer elde edilen filmler gelişigüzel yönelim (randomly oriented) göstermişlerdir.

## 5. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> FİLMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

### 5.1. Giriş

Yarıiletkenlerin bant aralığını belirlemek için en basit yöntem optik absorpsiyon yöntemidir. Absorpsiyon, yarıiletkene gelen elektromanyetik dalga ile maddedeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır. Absorpsiyon sürecinde, bilinen enerjiye sahip bir foton bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Böylece, absorpsiyon spektrumunda enerji seviyeleri arasında mümkün olan geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verir. Yarıiletken materyaldeki kristal kusurlarını dikkate almazsak, ışığın absorplanmasının en belirgin nedenleri şunlardır:

- 1) Kristalde titreşimlerin olması,
- 2) İzinli bantlardaki elektron ve hollerin uyarılması (uyarılmalar yasak enerji aralığından daha küçük enerjiye sahip olabilir),
- 3) Eksiton oluşturulması,
- 4) Yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması,
- 5) Valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması (Mott 1971).

Bir yarıiletken materyalde ise yarıiletkenlerin bant yapılarından dolayı absorpsiyon olayı farklı şekillerde gerçekleşebilmektedir. Yarıiletkenlerde ışığın absorplanması şu şekillerde meydana gelmektedir:

- a) temel absorpsiyon olayı,
- b) eksitonların absorpsiyonu,
- c) serbest taşıyıcıların absorpsiyonu,
- d) katkı atomlarının (impurity) absorpsiyonu,
- e) sıcak elektron (hot electron) yardımıyla absorpsiyon,
- f) eş elektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı absorpsiyon,
- g) akseptör-donör arası geçişler,
- h) bant içi (intraband) geçişler,
- i) örgü absorpsiyonudur.



Bu absorpsiyon olaylarından bazıları bir yarıiletken materyalde aynı anda birlikte gerçekleşebilir.

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip numune üzerine düşürüldüğünü düşünelim ve gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmında ışığın örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeğini ihmal edelim. Böylece gelen ışığın şiddeti  $I_0$  ve ortamdan geçen ışığın şiddeti  $I_T$  olmak üzere iki değere sahip oluruz. Numunenin çok ince olduğunu düşünürsek ışık  $\Delta x$  kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti  $\Delta I$  kadar azalır, azalma ilk şiddet ve  $\Delta x$ 'e bağlıdır.

$$\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \quad (5.1)$$

denkleminde  $\alpha$  sabiti soğurma katsayısıdır ve soğurucu ortamın ve ışığın dalgaboyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla ince  $\Delta x$  kalınlığındaki tabakalardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece  $\Delta x$  kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha azalacaktır. Buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olacağından daha az kayıp olacaktır. Fakat mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır. Bu N tane tabaka olsa da geçerli olur. Eşitlik 5.1'den  $\alpha$  çekilirse

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_{(x)} \Delta x} \quad (5.2)$$

elde edilecektir. Burada  $\alpha$  soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları  $dx$  gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti

oranının kesri olan  $\frac{dI_{(x)}}{I_{(x)}}$  oranı böylece

$$\frac{dI_{(x)}}{dx} = -\alpha I_{(x)} \quad (5.3)$$

şekline gelecektir. Toplam  $x$  kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade,  $x=0$  da  $I_0$  ve  $x=x$  te  $I_T$  olmak üzere integre edilirse  $I_T$

$$\int_{I_0}^{I_T} \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^x dx \quad (5.4)$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \quad (5.5)$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.6)$$

olacaktır. (5.6) denklemi soğurma yasası olarak bilinir ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.

Optik soğurma için Beer-Lambert yasası (Bube, 1970),

$$\alpha = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \quad (5.7)$$

şeklinde yazılır. Burada  $I(\lambda)$  ışık şiddetini,  $x$  ortam içinde alınan yolu,  $\alpha$  ise soğurma katsayısını göstermektedir.

Yansıma R

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (5.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $n_2$  ve  $n_1$  ikinci ve birinci ortamların kırılma indislerinin gerçel kısmı,  $k$  ise sanal kısmıdır. Görünür bölgede  $n$ ,  $k$ ' dan çok büyük olduğu için  $k^2$  terimi ihmal edilebilir. Böylece (5.8) eşitliği

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (5.9)$$

halinde basitleşmiş olur. Bir filmin geçirgenliğini bulmak için Şekil 5.1'de gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.

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

$$I = (1 - R)I_0 \quad (5.10)$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise

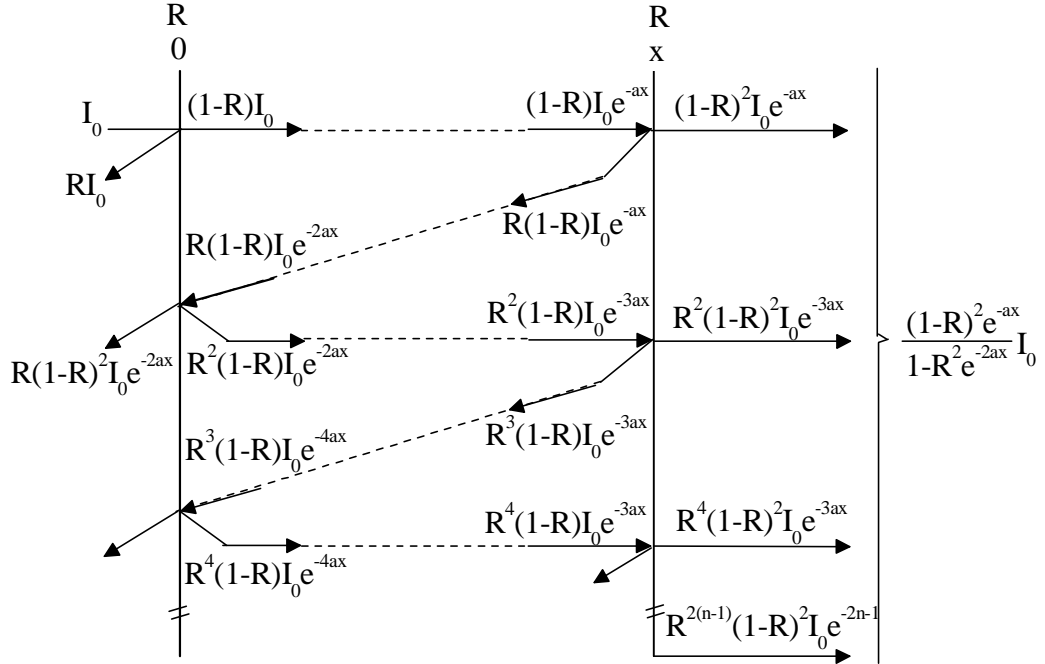
$$I = I_0 (1 - R) e^{-\alpha x} \quad (5.11)$$

dir. Filmden geçen ışık şiddeti ise

$$I = R(1 - R)I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.12)$$

dir. Bu şekilde iç yansımalar Şekil 5.1'de görüldüğü gibi devam ettirilirse yansıyan ışık şiddetinin her yansımada bir

$$I = R^{2n} (1 - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)\alpha x} \quad (5.13)$$



Şekil 5.1. Bir filmde çok yansımali ışık geçirimi (Pankove 1971)

terimi kadar değiştiği görülmektedir. Bu katkılar gözönüne alınarak filmin toplam ışık geçirgenliğinin

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-ad} \left( \sum_n R^{2n} e^{-2nax} \right) \quad (5.14)$$

olduğu görülür ki bu ise geometrik bir seridir. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5.15)$$

şeklinde tanımlanır.

Bu iç yansımalar şekilde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-ad}}{1 - R^2 e^{-2ad}} \quad (5.16)$$

şekline indirgenir.

Optik yoğunluk

$$\text{Optik yoğunluk} = O.Y. = \log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (5.17)$$

şeklinde tanımlanır. Bunu geçirgenlik T cinsinden yazarsak

$$T=I0^{(-0.Y)} \quad (5.18)$$

Elde edilir. (5.16) eşitliği içler dışlar çarpımı ile

$$TR^2e^{-2\alpha x} + (1-R)^2e^{-\alpha x} - T = 0 \quad (5.19)$$

şeklinde bir denklem elde ederiz. Burada  $e^{-\alpha x} = y$  tanımı yaparsak  $e^{-2\alpha x} = y^2$  yaklaşımını kullanırsak (5.19) eşitliği

$$TR^2y^2 + (1-R)^2y - T = 0 \quad (5.20)$$

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

$$y = \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \quad (5.21)$$

ve son olarak  $\alpha$  ise

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \left[ -\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \right] \quad (5.22)$$

elde edilir. Böylece optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir. (5.22) denklemini kullanılarak soğurma katsayısı hesaplanıp optik karakterizasyonda kullanılabilir.

## 5.2 Temel Absorpsiyon Olayı

Temel absorpsiyon bir yarıiletkende, valans bandındaki bir elektronun materyale gelen ışıktan bir foton absorplayarak iletim bandına geçmesi olarak tanımlanır (Şekil 5.2). Bunun için yarıiletken üzerine düşen fotonun enerjisinin en az yasak enerji aralığına eşit veya yasak enerji aralığından büyük olması gerekir. Bu durumda gelen fotonun frekansı,  $\nu$

$$\nu \geq E_g / h \quad (5.23)$$

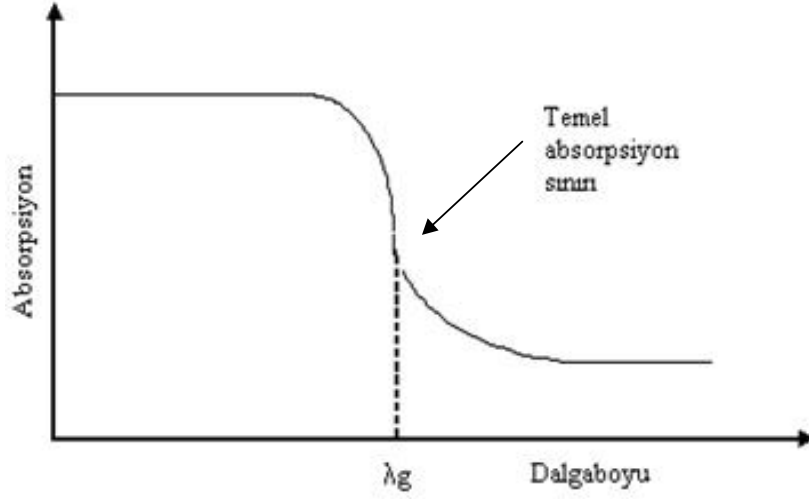
şeklinde yazılabilir. Gelen fotonun dalgaboyu  $\lambda_g$

$$\lambda_g \leq hc / E_g \quad (5.24)$$

dir. Burada, h Planck sabitini, c ise ışık hızını göstermektedir.

Şekil 5.2’de görülen bir yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumunda  $\lambda_g$  dalgaboyuna yakın dalgaboylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış

gözlenir ve  $\lambda_g$  'den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal  $\lambda_g$  dalgaboyundan küçük dalgaboylarında kuvvetli bir absorplayıcı,  $\lambda_g$  dalgaboyundan büyük dalgaboylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.

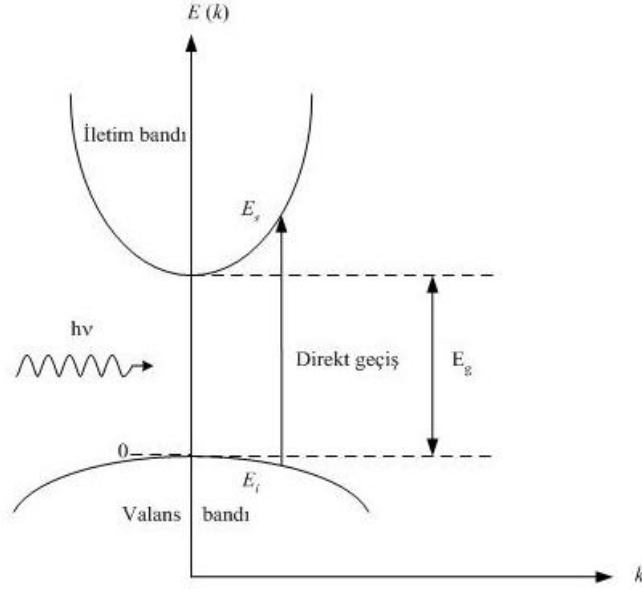


Şekil 5.2. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu

Bir yarıiletkenin temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

### 5.2.1. Direkt bant geçişi

Bir yarıiletken materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı  $\vec{k}$  değerine sahip olabilir ( $\Delta\vec{k} = 0$ ). Bu tür bantlara direkt bant denir. Böyle bir materyalde valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi direkt geçiş olarak adlandırılır. Direkt bant geçişi gelen fotonun enerjisi, yarıiletkenin enerji aralığına eşit veya büyük ise Şekil 5.3'teki geçiş gözlenir.



Şekil 5.3. Bir yarıiletkenkte direkt bant geçişi (Pankove 1971)

$E_{ilk}$  ilk durum,  $E_{son}$  son durum enerji seviyesi ise,

$$E_{son} = hv - E_{ilk} \quad (5.25)$$

olarak ifade edilir. Parabolik bantlarda, son durum enerji seviyesi ile yasak enerji aralığı arasındaki fark alınarak ilk enerji seviyesi elektronlar için,

$$E_{son} - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5.26)$$

holler için

$$E_{ilk} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.27)$$

ile verilir. Burada  $m_e^*$  elektronun etkin kütesini  $m_h^*$  ise holün etkin kütesini göstermektedir.  $E_{son}$  ve  $E_{ilk}$  değerleri (5.24)' te yerine yazıldığında,

$$hv - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.28)$$

bağıntısı elde edilir. Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı  $\alpha$  gelen fotonun enerjisine

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (5.29)$$

eşitliğiyle bağlıdır. Burada  $A^*$ ,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left( 2 \frac{m_h^* m_e^*}{(m_h^* + m_e^*)} \right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (5.30)$$

ifadesiyle verilen bir sabittir. Direkt bant geçişinde absorpsiyon katsayısı ile fotonun enerjisi arasındaki bağıntı

$$n_0 \alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (5.31)$$

ile verilir. Burada  $n$  bir sabit ve  $n_0$  ise kırılma indisidir. Bu denklemde  $n$  izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alır (Mott 1971).

### 5.2.2. İndirekt bant geçişi

Yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı  $\vec{k}$  değerine karşılık gelmiyorlarsa ( $\Delta\vec{k} \neq 0$ ) bu tür bantlara indirekt bant denilmektedir (Şekil 5.4). İndirekt bantlar arasında geçişlere indirekt bant geçişi denir. İndirekt bant geçişlerinde enerji korunur, fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir. Bu iki geçiş

$$h\nu_{em} = E_{son} - E_{ilk} + E_f \quad (\text{fonon emisyonu için}) \quad (5.32)$$

$$h\nu_{abs} = E_s - E_i - E_f \quad (\text{fonon absorpsiyonu için}) \quad (5.33)$$

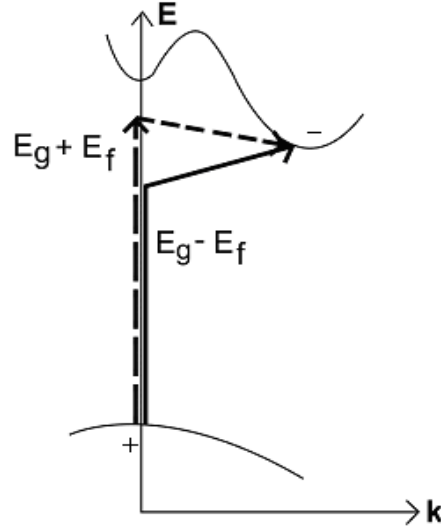
ile verilir. Burada  $E_f$ , fononun enerjisidir. Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı ( $h\nu > E_g - E_f$  için)

$$\alpha_{abs}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) - 1} \quad (5.34)$$

ile verilir. Fonon emisyonlu geçişler için absorpsiyon katsayısı ( $h\nu > E_g + E_f$  için)

$$\alpha_{em}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)} \quad (5.35)$$

ile verilir.



Şekil 5.4. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişi (Pankove 1971)

Burada, indirekt bantlar arası indirekt geçişler (Şekil 5.4) için  $n=2$ , Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonun olması durumunda absorpsiyon katsayısı ( $\alpha$ ) ile frekans ( $\nu$ ) arasındaki bağıntı,

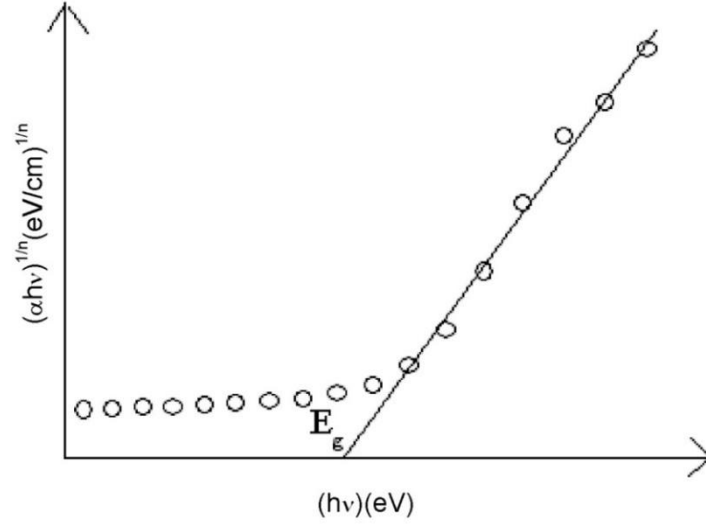
$$n_0 \alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)} \quad (5.36)$$

ile verilir. Burada  $n$ , izinli indirekt geçişler için 2, yasaklı indirekt geçişler için 3 değerlerini alabilen bir sabittir. (Pankove, 1971).

### 5.3. $\text{In}_2\text{S}_3$ Filmlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

$\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Optik absorpsiyon yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra bant yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılır. Absorpsiyon yöntemiyle materyalin yasak enerji aralığını bulmak için  $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$  değişimi grafiği çizilir (Şekil 5.5). Değişimin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun  $h\nu$  eksenini ( $\alpha=0$ ) kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığını verir.





**Şekil 5.5.** Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden yasakenerji aralığının belirlenmesi

#### 5.4. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

SILAR yöntemiyle elde edilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerin temel absorpsiyon spektrumları Shimadzu SolidSpec DUV 3700 UV-VIS-NIR Spectrophotometer cihazı ile 190 - 3300 nm dalgaboyu aralığında oda sıcaklığında ölçülmüştür.

In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin elde edilen temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanarak  $n=1/2, 3/2, 2$  ve  $3$  değerleri için  $(\alpha hv)^{1/n} \sim hv$  değişimi grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafiklerden yararlanılarak In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin direkt bant aralığına sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürde In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin büyütme tekniğine bağlı olarak yasak enerji aralığı 2,0 – 3,7 eV değerine sahip olduğu belirlenmiştir (Barreau ve ark. 2005). Bu çalışmada yasak enerji aralığı farklı SILAR döngüleri için 2,27 – 2,98 eV arasında bulunmuştur.

Şekil 5.6' da 40 SILAR döngüsü sonunda elde edilen ve 400°C de hava ortamında kurutulmuş In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yarıiletken filminin absorpsiyon spektrumu ve oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^{2,1}$  nin foton enerjisinin  $h\nu$ ' ye göre değişimi görülmektedir. Absorpsiyon 700 nm dalgaboyundan başlayarak 300 nm dalgaboyuna doğru

keskin bir artış göstermiştir. Materyal 700 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 300 nm dalgaboylarından küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik göstermiştir. Şekil 5.6 'deki grafiğin lineer kısmının  $h\nu$  eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 2,98 eV olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.7'de 50 SILAR döngüsü sonunda elde edilen 400°C de hava ortamında tavlansarak  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken filminin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Grafiğin lineer kısmının  $h\nu$  eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 2,94 eV olarak hesaplanmıştır.

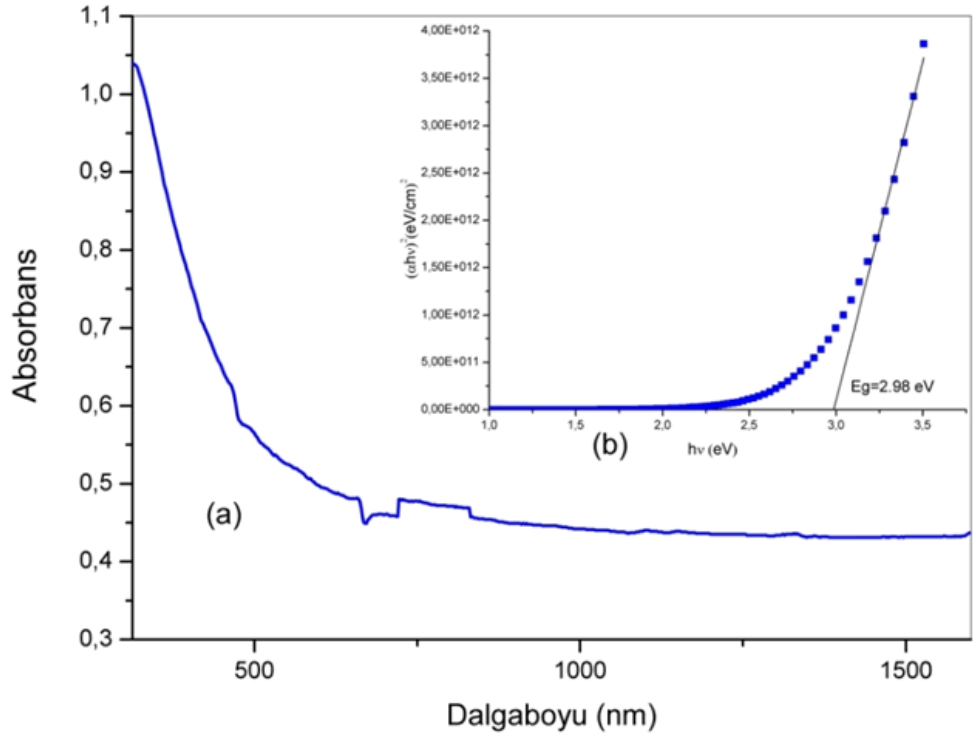
Şekil 5.8'de 60 SILAR döngüsü sonunda elde edilen 400°C de hava ortamında tavlansarak  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken filminin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Grafiğin lineer kısmının  $h\nu$  eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 2,87 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.9' da 80 SILAR döngüsü sonunda elde edilen 400°C de hava ortamında tavlansarak  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken filminin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Grafiğin lineer kısmının  $h\nu$  eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 2,80 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.10' da 100 SILAR döngüsü sonunda elde edilen 400°C de hava ortamında tavlansarak  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken filminin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Grafiğin lineer kısmının  $h\nu$  eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 2,76 eV olarak hesaplanmıştır.

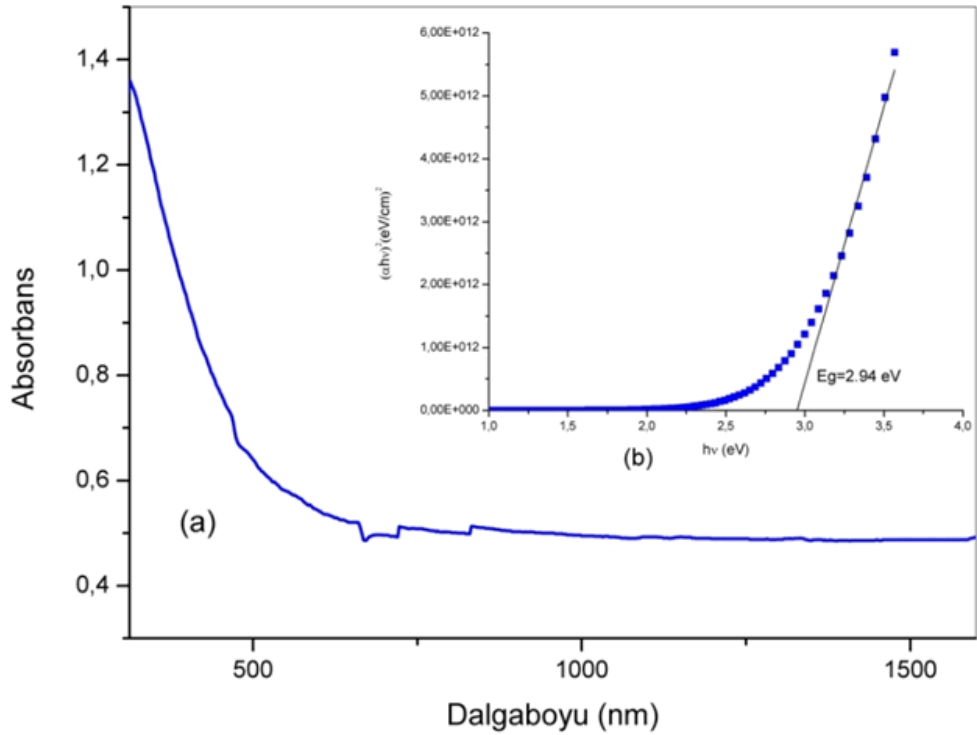
Şekil 5.11' de 150 SILAR döngüsü sonunda elde edilen 400°C de hava ortamında tavlansarak  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken filminin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Grafiğin lineer kısmının  $h\nu$  eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 2,34 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.12' de 200 SILAR döngüsü sonunda elde edilen 400°C de hava ortamında tavlansarak  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken filminin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Grafiğin lineer kısmının  $h\nu$  eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 2,27 eV olarak hesaplanmıştır.



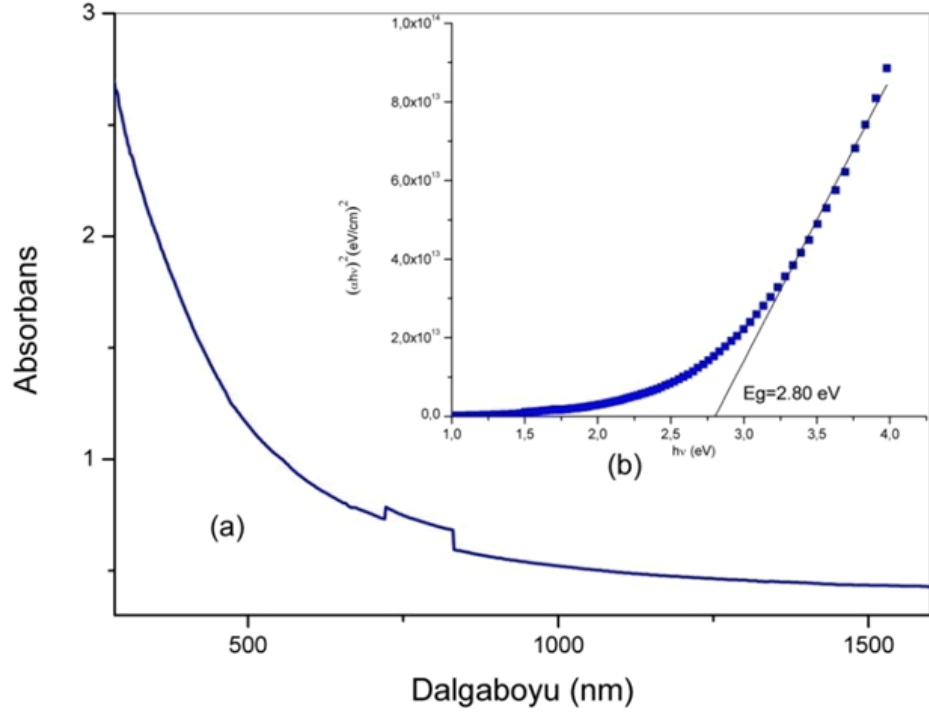
Şekil 5.6. 40 SILAR döngüsünde elde edilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin (a) absorpsiyon spektrumu (b)

$(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi

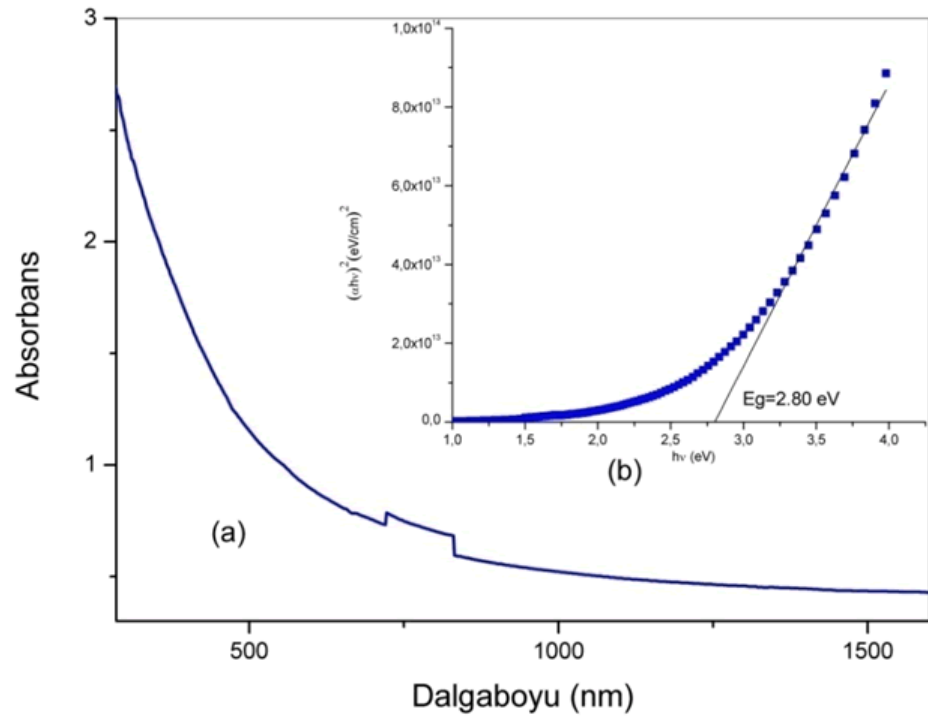


Şekil 5.7 50 SILAR döngüsünde elde edilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin (a) absorpsiyon spektrumu (b)

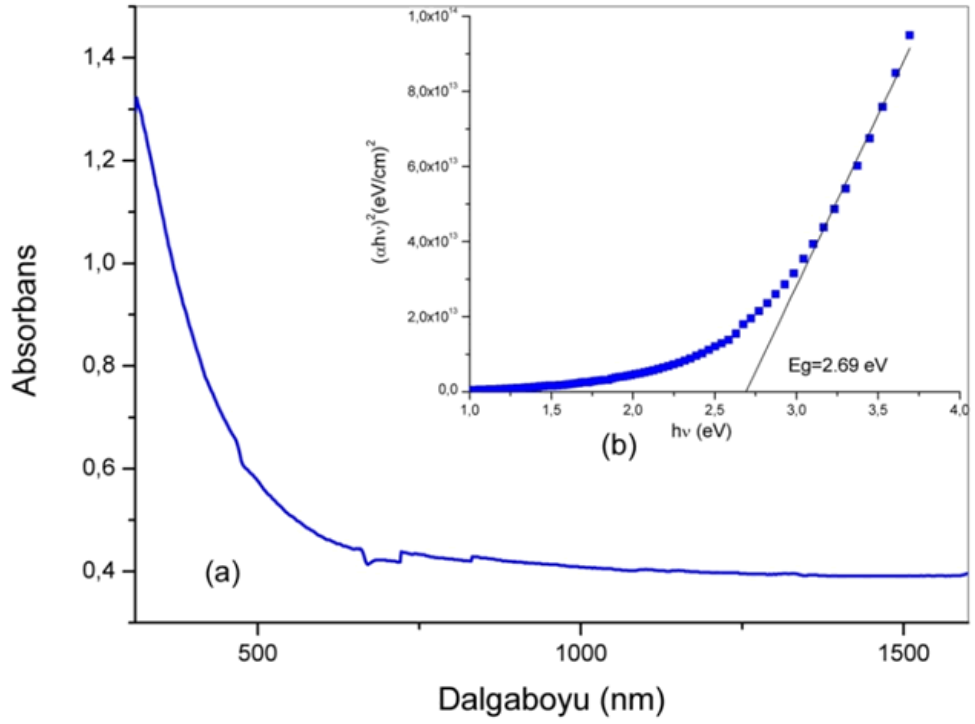
$(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi



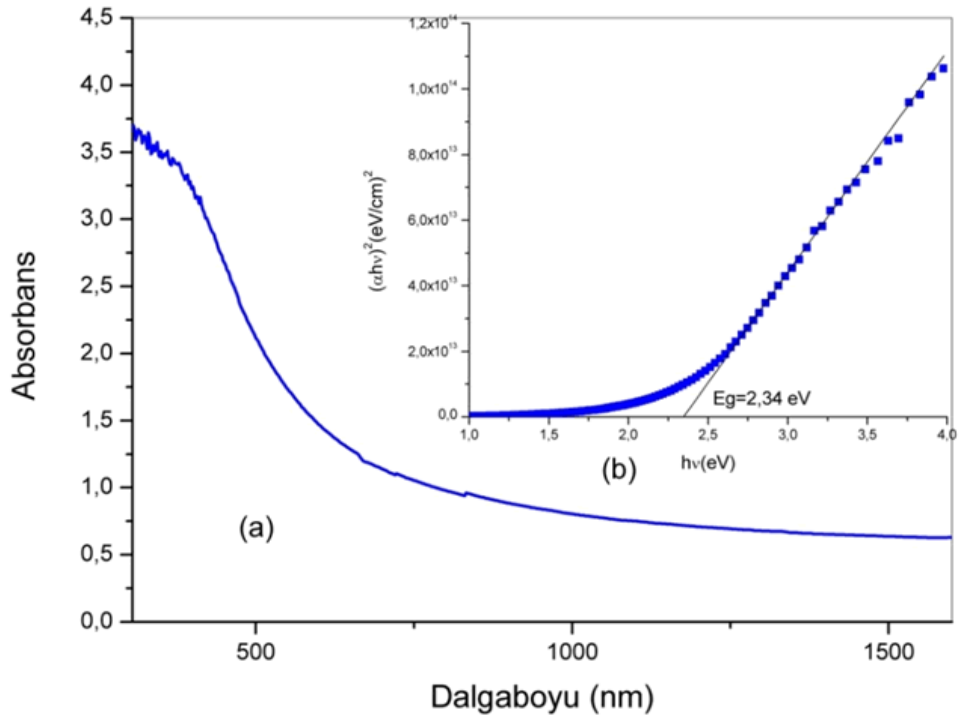
Şekil 5.8. 60 SILAR döngüsünde elde edilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin (a) absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi



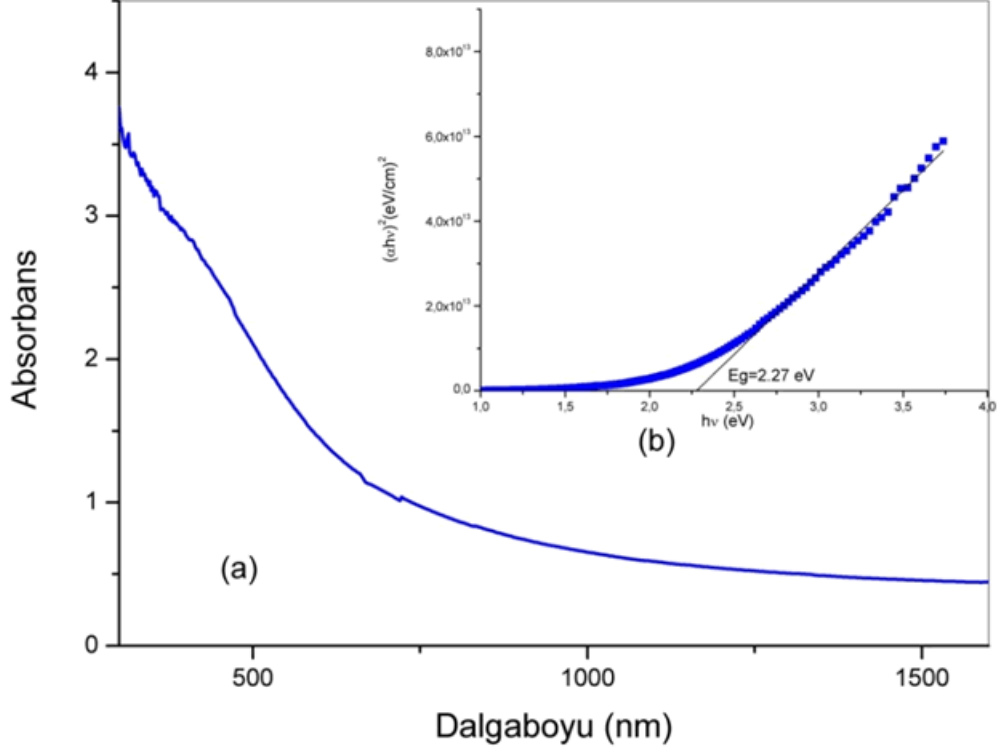
Şekil 5.9. 80 SILAR döngüsünde elde edilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin (a) absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi



Şekil 5.10. 100 SILAR döngüsünde elde edilen  $\text{In}_2\text{S}_3$  filminin (a) absorpsiyon spektrumu  
(b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi



Şekil 5.11. 150 SILAR döngüsünde elde edilen  $\text{In}_2\text{S}_3$  filminin (a) absorpsiyon spektrumu  
(b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi



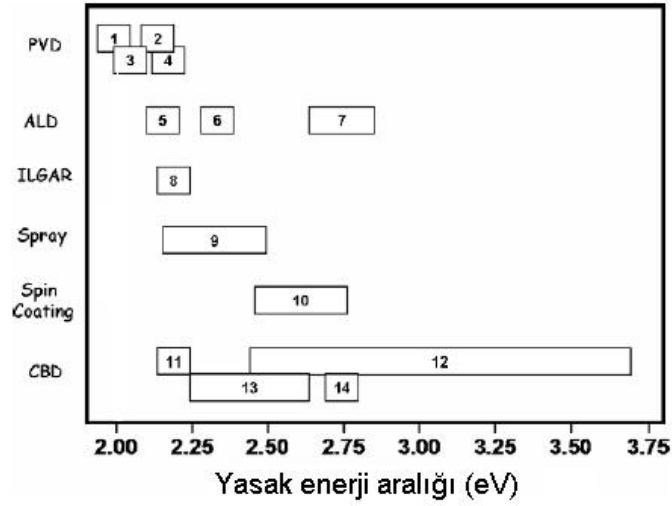
Şekil 5.12. 200 SILAR döngüsünde elde edilen In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin (a) absorpsiyon spektrumu  
(b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi

Çizelge 5.1 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yarıiletken filmler için hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri

Elde Edilen Filmler	Tur Sayısı	Yasak Enerji Aralıkları Eg (eV)
6s/2w	40	2,98
6s/2w	50	2,94
6s/2w	60	2,87
6s/2w	80	2,80
6s/2w	100	2,76
6s/2w	150	2,34
6s/2w	200	2,27

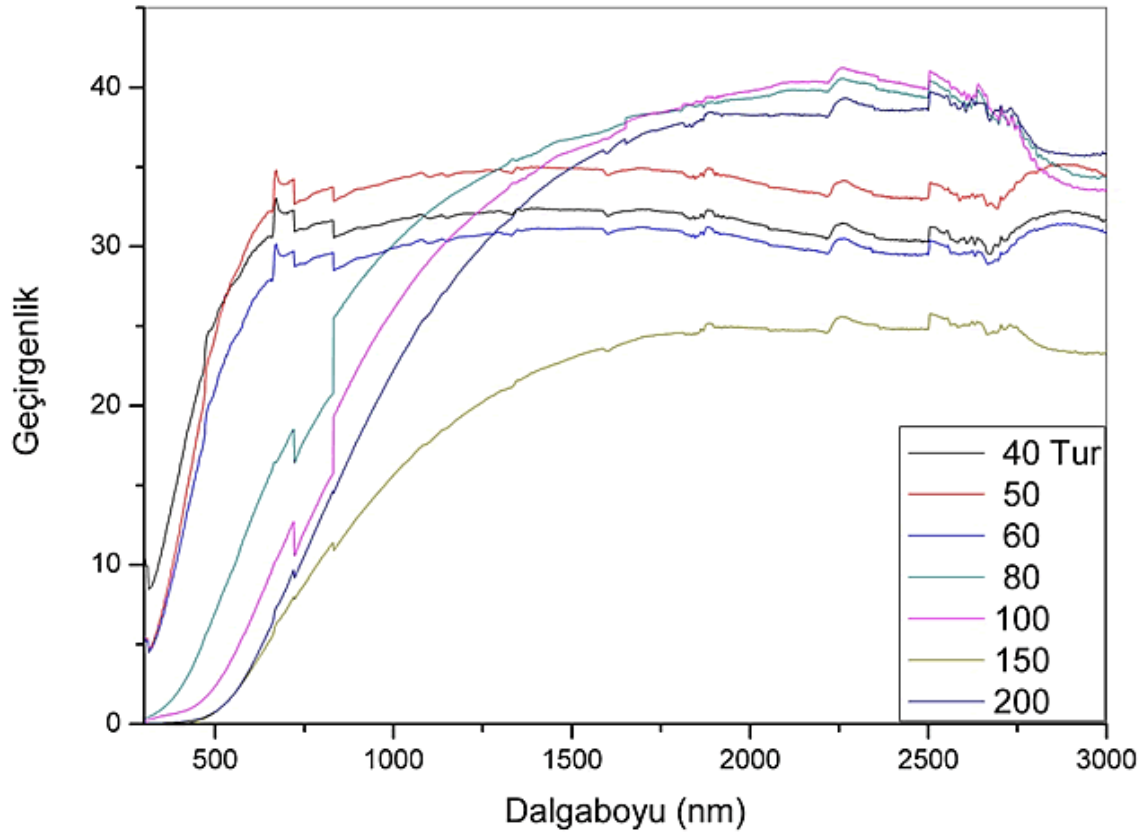
Çizelge 5.1' de farklı SILAR döngüleri sonucunda elde edilen filmlerin hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri verilmiştir. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri 2,27 - 2,98 eV aralığında değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuç

literatürde yer alan değerlerle uyum içindedir. Farklı tekniklerle büyütülmüş  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerinin literatürde belirlenen yasak enerji aralıkları Şekil 5.13’ te verilmektedir. Kimyasal Banyo Depolama (CBD) yöntemiyle  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerinin yasak enerji aralığı 2,1 - 3,7 aralığında değişmektedir (Kaufmann ve ark. 2000; Bayon ve ark. 2000).



**Şekil 5.13.** Farklı tekniklerle büyütülmüş  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerinin rapor edilen yasak enerji aralıkları (1: Hariskos ve ark. (2004); 2:Herrero ve ark. (1988); 3: George ve ark. (1988); 4: Barreau ve ark. (2002); 5:Sterner ve ark. (2005); 6: Asikainen ve ark. (1994); 7: Naghavi ve ark. (2004); 8:Allsop ve ark. (2006); 9: Kim ve Kim (1986); 10: Yasaki ve ark. (1999); 11: Kaufmann ve ark., (2000); 12: Bayon ve ark., (2000); 13: Yoshida ve ark. (1997); 14: Lokhande ve ark. (1999)).

SILAR yöntemiyle elde edilen  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerin geçirgenlik spektrumları 190 - 3300 nm dalgaboyu aralığında oda sıcaklığında ölçülmüştür. Şekil 5.14’te elde edilen filmlerin geçirgenlik spektrumları verilmektedir. SILAR yöntemiyle elde edilen filmlerin %35 civarında geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Geçirgenlik spektrumları değerlendirildiğinde büyük dalgaboylarında girişim dalgalanmalarının (interference fringes) olmadığı görülmektedir. Böylece elde edilen  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerin yüzeylerinin pürüzlü olduğu düşünülmektedir (Pankove 1971).



Şekil 5.14. SILAR yöntemiyle elde edilen  $In_2S_3$  filmlerin geçirgenlik eğrileri



## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada,  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken filmleri ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) yöntemiyle cam tabanlar üzerinde oda sıcaklığında elde edilmiştir. Elde edilen numuneler  $400^\circ\text{C}$ 'de hava ortamında kurutulmuştur. SILAR ile film oluşumunda adsorpsiyon ve reaksiyon olaylarının gerçekleştiği SILAR döngü sayıları değiştirilerek filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen filmlerin kalınlıkları, için tartı yöntemi ve elipsometre cihazı ile belirlenmiştir. Film kalınlıklarının 420-2120 nm aralığında değiştiği saptanmıştır.

Farklı SILAR döngü sayılarında elde edilen  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerinin x ışını kırınım desenleri incelendiğinde 40 tur için film amorf yapıdadır. SILAR döngü sayısı arttıkça kırınım desenlerinde daha şiddetli ve keskin pikler belirlenmiştir. 50 SILAR döngüsü için elde edilen film polikristal hegzagonal (JCSPD 00-033-0624) yapıya sahiptir. 60, 80, 100, 150 ve 200 SILAR tur sayılarıyla elde edilen  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerin tetragonal (JCSPD 00-025-0390) yapıda kristallendiği belirlenmiştir. Numunelerin kurutulma işleminde ortamın kristal yapıya etkisi araştırılmıştır. 100 SILAR döngüsünde elde  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmi için hava ortamında ve argon gazı ortamında kurutulma işlemi yapılmıştır. X-ışını kırınım desenleri karşılaştırıldığında argon gazında kurutulmuş  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmine ait piklerin daha şiddetli ve keskin olduğu gözlenmiştir.

$\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak,  $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$  değişimleri çizilmiştir. Bu değişimlerden filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak elde edilen filmlerin yasak enerji aralığı değerleri hesaplanmıştır. yasak enerji aralıklarının 2,27 – 2,98 eV arasında değiştiği bulunmuştur.  $\text{In}_2\text{S}_3$  filmlerinin optik geçirgenlik spektrumlarından filmlerin %35 civarında geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

SILAR yöntemiyle  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken filmlerin elde edilmesi, bu konuda çalışan araştırmacılara bir kaynak olabileceği düşünülmektedir. Bu yöntemin bilimsel çalışmalara katkılar sağlayacağını ifade edebiliriz. İleride yapacağımız lisansüstü çalışmalarda  $\text{In}_2\text{S}_3$  yarıiletken filmlerinin elektriksel özelliklerinin incelenmesi planlanmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Aboul S., Badawi M.H., Ghali M. and Hassan G., (1998), “*Preparation and Properties of CdS Thin Films Prepared on Cold Substrate as A Window Layer for Solar Cells*”, *Renewable Energy*, **14**, 113–118.
- Allison J., (1990), *Electronic Engineering Semiconductors and Devices*, McGraw-Hill Book Company, UK.
- Allsop N.A., Schönmann A., Belaidi A., Muffler H.-J., Mertesacker, B. Bohne, W. Strub E., Röhrich J. Lux-Steiner M.C., Fisher Ch., (2006), *Thin Solid Films*, **513**, 52.
- Anthony C. Jones, and Michael L. Hitchman, (2008), *Precursors, Processes and applications*.
- Asikainen T., Ritala M., and Leskela M., (1994), *Appl. Surf. Sci.*, **122**, 82-83.
- Astam A., (2006), “*InSe ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütülmesi ve karakterizasyonu*”
- Barron AR., (1995), “*MOCVD of group III chalcogenides*”, *Adv Mater Opt Elect* **5**:245
- Barreau N., Marsillac S., Bernede J.C., Nasrallah T., Belgacem S., (2001), “*Optical properties of wide band gap indium sulphide thin films obtained by physical vapor deposition*”, *Phys. Stat. Sol.*, **1**, 179–186.
- Barreau N., Marsillac S., Bernede J.C., Barreau A., (2000), “*Investigation of  $\beta$ - $In_2S_3$  growth on different transparent conductive oxides*”, *Applied Surface Science*, **161**, 120–126
- Barreau N., (2009), “*Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics*”, *Solar Energy*, **83**, 363–371.
- Barret CS, Massalski TB., (1980), *Structure of metals*. Oxford: Pergamon Press.
- Bayon R., Maffiotte C., Herrero J., (1999), *Thin Solid Films*, **353**, 100.
- Bayon R., Herrero J., (2000), *Appl. Surf. Sci.* **158**, 49.
- Bayon R., Herrero J., (2001), *Thin Solid Films*, **387**, 111
- Bessergenev V.G., Ivanova E.N., Kovalevskaya Y.A., Gromilov S.A., Kirichenko V.N., Larionov S.V., (1996), *Inorg. Mater.* **32**, 592.
- Bouguila N., Bouzouita H., Lacaze E., Belhadj Amara A., Bouchriha H., Dhouib A., (1997), *J. Phys. III (France)*, **7**, 1647.

- Blakemore J.S., (1985), *Solid State Physics*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Bube R.H., (1970), *Photoconductivity of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons Inc., London.
- Calixto-Rodrigueza, A. Tiburcio-Silverb, A. Ortizc, A. Sanchez-Juarez, (2005), *Thin Solid Films*, **480**, 133– 137
- Cullity B.D., (2001), *Elements of X-Ray Diffraction*, 3<sup>rd</sup> Ed., Prentice Hall Inc., New Jersey, USA.
- Cohen Richard E., David R. Lide, George L. Trigg, (2003), *AIP physics desk reference*, Springer Verlag Newyork Inc.
- Dikici M., (1993), *Kathal Fiziğine Giriş*, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, Türkiye.
- El Shazly A.A., Abd Elhady D., Metwally H.S., Seyam M.A.M., (1998), *J. Cond. Matter*, **10**, 5943.
- Ernits K., Bre´maud D., Buecheler S., Hibberd C.J., Kaelin M., Khrypunov G., Müller U., Mellikov E., Tiwari A.N., (2007), *Thin Solid Films*, **515**, 6051.
- G. Ferlat, A. San Miguel, H. Xu, A. Aouizerat, X. Blase, J. Zuñiga and V. Muñoz-Sanjosé, (2004), *Phys. Rev.*, **B69**, 155202.
- George J., Joseph K.S., Pradeep B., Palson T.I., (1988), *Phys. Stat. Sol.*, **106**, 123.
- Guillen C., Garcia T., Herrero J., Gutierrez M.T., Briones F., (2004), *Thin Solid Films*, **112**, 451–452.
- Hariskos D., Menner R., Spiering S., Eicke A., Powalla M., Ellmer K., Oertel, M., Dimmler, B., (2004), In: Proc. 19<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference.
- Hariskos D., Ruckh M., Rühle U., Walter T., Schock.H.W., Hedström J et al.A novel cadmium free buffer layer for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based solar cell, (1996), *Sol Energy Sol Mater Jel Cells* **345**, 41-42.
- Hariskos D., Ruckh M., Rühle U., Walter T., Schock H.W., (1994), In:Proc. of the 1st World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, 91.
- Herrero J., Ortega, J., (1988), *Sol. Energy Mater*, **17**, 357.

- Hodes Gary, (2003), *Chemical solution deposition of semiconductor films*, Marcel Dekker Inc.
- Indra Puspitasari, Gujar T.P., Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, (2008), *Journal of materials processing technology*, **201**,775–779.
- Jayakrishnan R., Teny Theresa John, C Sudha Kartha, K P Vijayakumar, T Abe and Y Kashiwaba, (2005), *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 1162–1167.
- Kaufmann C., Dobson P.J., Neve S., Bohne W., Klaer J., Klenk, R.,Pettenkofer C., Röhrich J., Scheer R., Störkel U., (2000), In: Proc. Of the 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 688.
- Kessler J., Ruckh M., Hariskos D., Rühle, U., Menner R., Schock H.W., (1993), In: Proc. 23<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 447.
- Khitrova V.I., Pinsker Z.G., (1958), *Kristallografiya*, **3**, 545.
- Kim W., Kim C., (1986), *J. Appl. Phys.* **60**, 2631.
- Kittel C., (1996), *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Kundra K.D., Ali S.Z., (1976), *Phys. Stat. Sol.*, **36**, 517.
- Kundakçı M., (2007) “*In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CdS ve In<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S Yarıiletken ince filmlerinin SILAR metodu ile büyütülmesi ve karakterizasyonu*”
- Lokhande C.D., Ennaoui A., Patil P.S., Giersig M., Diesner K.,Müller M., Tributsch H., (1999), *Thin Solid Films*, **18**, 340.
- Mane R.S., Lokhande C.D., (2000), *Thin Solid Films*, **136**, 359.
- Mckelvey J.P., (1966), *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper & Row Pres, New York.
- Mott N.F. ve Davis, E.A., (1971), *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London.
- N. Revathi, P. Prathap and K.T. Ramakrishna Reddy (2009), *Solid State Sciences* Volume **11**, Issue 7, Pages 1288-1296
- Nag B.R., (1980), *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin.
- Naghavi N., Henriquez R., Laptev V., Lincot D., (2004), *Appl. Surf. Sci.* **65**, 222.
- Omar M.A., (1975), *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing, California, ABD.

- O'Brien P., Otway D.J., Walsh J.R., (1998), *Thin Solid Films*, **573**, 15.
- Pathan H.M., Lokhande C.D., Kulkarni S.S., D.P. Amalnerkar, T. Seth and Sung-Hwan Han, (2005), *Materials Research Bulletin* **40**, 1018–1023.
- Pankove J.I., (1971), *Optical Process in Semiconductors*, Princeton Press, New Jersey, USA.
- Ranjitha R., Teny Theresa Johna, C. Sudha Karthaa, Vijayakumara K.P., Abeb T., Kashiwabab Y., (2007), *Materials Science in Semiconductor Processing* **10**, 49–55.
- Rehwald W., Harbeke G., (1965), *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1309.
- Revathi N., Prathap P., Ramakrishna Reddy K.T., (2009), *Thin Solid State Sciences* **11**, 1288–1296.
- Rooymans C.J.M., (1959), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 78.
- Smith W.T., (1990), *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill Inc., USA.
- Spiering S., Eicke A., Hariskos D., Powalla M., Naghavi N., Lincot D., (2004), *Thin Solid Films*, **562**, 451–452.
- Spiering S., Bürkert L., Hariskos D., Powalla M., Dimmler B., Giesen C., Heuken M., (2009), "*Thin Solid Films*, **517**, 2328–2331.
- Steigmann G.A., Sutherland H.H., Goodyear J., (1965), *Acta Cryst.* **19**, 967.
- Streetman B.G., (1980), *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Int., New Jersey.
- Xiangying Chen, Zhongjie Zhang, Xingfa Zhang, Jianwei Liu, Yitai Qian, (2005), *Chemical Physics Letters*, **407**, 482–486.
- Yoosuf Rahana, Jayaraj M.K., (2005), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **89**, 85-92.
- Yamaguchi K., Yoshida T., Minoura H., (2003), *Thin Solid Films*, **354**, 431–432.
- Yasaki Y., Sonoyama N., Sakata T., (1999), *J. Electroanal. Chem.*, **469**, 116.
- Yoshida T., Yamaguchi K., Toyoda H., Akao K., Sugiura T., Minoura H., Nosaka Y., (1997), *Electrochem. Soc. Proc.* **37**, 97–20.