ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülay ALTINDEMİR

GÜNEŞ PİLİ YAPIMINDA KULLANILAN SnS_2 İNCE FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KAREKTERİZASYONU

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜNEŞ PİLİ YAPIMINDA KULLANILAN N-TİPİ SnS_2 İNCE FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KAREKTERİZASYONU

Gülay ALTINDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez …/…/2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

……..... Yrd. Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ DANIŞMAN

…….. Doç. Dr. Ramazan BİLGİN ÜYE

……..... Yrd. Doç. Dr. Mustafa Zeki KURT ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2010YL30

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜNEŞ PİLİ YAPIMINDA KULLANILAN N-TİPİ SnS_2 İNCE FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KAREKTERİZASYONU

Gülay ALTINDEMİR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman :Yrd. Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Yıl: 2011, Sayfa: 93
Jüri :Yrd. Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
:Doç. Dr. Ramazan BİLGİN
:Yrd. Doç. M. Zeki KURT

Bu çalışmada, SnS_2 ince filmleri, kimyasal depolama yöntemi (KDY) kullanılarak 40-80 ^oC de cam alttabanlar üzerinde elde edildi. X-ışını analizi sonucu filmlerin amorf yapıya sahip oldukları görülmüştür. Hall ölçümlerinden filmlerin n-tipi iletkenliğe sahip oldukları, özdirenç değerleri $(3.63\text{-}4.14)\times10^5$ Ω.cm, mobilte değerleri 10-68 $cm^2/V{\cdot}s$ sırasıyla bulunmuştur. Soğurma spektrumu ölçümlerinden filmlerin enerji bant aralığı 2.0-2.40 eV olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: SnS_2, KDY, İnce Film**,** Optiksel Özellikler, Yapısal Özellikler,

ABSTRACT

MSc THESIS

SOLAR CELL USED IN MAKING THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF N-TYPE SnS_2 THIN FILMS

Gülay ALTINDEMİR

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Year: 2011, Pages: 93
Jury : Asst. Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Assoc. Prof. Dr. Ramazan BİLGİN
: Asst. Prof. Dr. M. Zeki KURT

In this study, SnS_2 film thin films were prepared by the chemical bath deposition (CBD) technique onto glass substrates deposited at 40-80 C. X-ray diffraction spectra of the films have shown that the films are amorphous in structure. From the Hall Effect measurement, it was found that SnS_2 thin film exhibits n-type conduction. Its electrical resistivity and mobility were calculated to be $(3.63\text{-}4.14)x10^5$ Ω.cm and 10-68 $cm^2/V.s$ respectively. From the absorption spectra measurements, optical band gap values are calculated to be 2,0-2,40 eV

Key Words: SnS_2, CBD, Thin Film, Optical Properties, Structural Properties,

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, her türlü konuda bana destek veren ve karşılaştığım tüm zorluklarda bana yol gösteren danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında, gösterdikleri ilgi, hoşgörü ve yardımlarından dolayı sayın Dr. Emine GÜNERİ'ye ve Dr. Necdet ERDOĞAN'a tüm içtenliğimle teşekkür ederim. Ayrıca tezim süresince manevi desteğini benden esirgemeyen hocam uzman Güzide ÜNLÜ'ye teşekkür ederim.

Deney sonuçlarını analiz etmek için yararlandığım Plazma Destekli Üretim Laboratuarında desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Ramazan ESEN'e, teşekkür ederim.

Tezim süresince beni destekleyen sevgili arkadaşlarım Birsen KESİK, Öznur SOYLU, Elif GÖREN, Ali ÇETİNKAYA, Doğan KAYA ve Şevket ŞİMŞEK' e çok teşekkür ederim.

Tezim süresince maddi ve manevi yönden hiçbir desteğini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim ve Sevgili kardeşim Mehmet Altındemir'e tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VI
ŞEKİLLER DİZİNİ VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR XII
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 5
3. MATERYAL VE METOD 13
3.1. Yarıiletkenler 13
3.1.1. Saf Yarıiletkenler 15
3.2. Kristaller 17
3.3. Kristal Yapısı ve Birim Hücreler 18
3.4. Miller İndisleri 22
3.5. X-Işınları 23
3.6. Bragg Yasası 25
3.7. Difraksiyon Metotları 27
3.7.1. Laue Metodu 27
3.7.2. Döner Kristal Metodu. 28
3.7.3. Toz Kırınım Metodu 30
3.8. Işığın Yarıiletkenlerle Etkileşmesi 31
3.9. Işığın Soğrulması 33
3.9.1. Doğrudan Bant Aralıklı Yarıiletkenler 33
3.9.2. Dolaylı Bant Aralıklı Yarıiletkenler 35
3.10. Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi 36
3.11. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri 40
3.12. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı 42
3.13. Kimyasal Depolamaya Genel Giriş 45

3.13.1. Kimyasal Depolama Mekanizması 46
3.13.2. İyon-İyon Mekanizması 47
3.13.3. Hidroksit Küme Mekanizması 47
3.13.4. Kompleks-Çözünme Mekanizması 48
3.13.5. Çekirdekleşme, Yapışma ve Film Büyütme 48
3.13.6. İyon-İyon Büyütme 49
3.13.7. Hidroksit Mekanizması 50
3.13.8. Depolanma Kinetikleri 50
3.13.9. Alttabanlar 52
3.14. Alttabanların Hazırlanması 52
3.15. Kimyasal Depolama Yöntemiyle SnS_2 Filmlerinin Hazırlanması 53
3.16. Kimyasal Reaksiyon 53
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 55
4.1. SnS_2 İnce Filmlerin X-Işını Çalışmaları 55
4.1.1. SnS_2' nin Örgü Parametreleri Hesabı 57
4.1.2. Çözeltideki Tampon Miktarının Filmlerin Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisi 58
4.1.3. Depolama sıcaklığının SnS_2 İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisi 60
4.2. SnS_2 İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri 63
4.3. SnS_2 İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri 69
4.4. SnS_2 İnce Filmlerin Oda Sıcaklığındaki Optik Özellikleri 70
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 87
5.1. Öneriler 88
KAYNAKLAR 89
ÖZGEÇMİŞ 93

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Kristal sistemleri ve birim hücreleri..... 38
Çizelge 4.1. 40 ^{o}C de 20 saatte 2 ml tampon kullanılarak elde edilen SnS_2 ince filmin ‘d’ değerleri ve düzlemleri 56
Çizelge 4.2. 40 ^{o}C de 20 saatte 2 ml tampon kullanılarak elde edilen SnS_2 ince filmin örgü parametreleri..... 57

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 3.1. a) Saf yarıiletkenin enerji bantlarının ve b) Enerji bant diyagramının şematik gösterimi 14
Şekil 3.2. Elmas tipli kristal örgü 16
Şekil 3.3. Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi: a)T=0 b)T>0 17
Şekil 3.4. Amorf, moleküller ve kristal yapı türleri 18
Şekil 3.5. x, y, z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücrenin, kafes parametrelerinin (kenar uzunlukları ve eksenler arası açıları) gösterilmesi 19
Şekil 3.6. Birim hücre 19
Şekil 3.7. Kristal örgüleri 20
Şekil 3.8. (1/2 1 2) karşılık gelen miller indisleri 22
Şekil 3.9. Elektronun yavaşlaması ile x-ışınının elde edilmesi 24
Şekil 3.10. Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması 25
Şekil 3.11. Laue yöntemi için deneysel düzenek 28
Şekil 3.12. Döner kristal metodu 29
Şekil 3.13. Döner kristal metodunda film üzerine çizgilerin oluşumu 29
Şekil 3.14. Debye Scherrer toz metodu: (a) filmin gelen demet ve cisme nazaran durumu (b) açıldığında filmin görünüşü 31
Şekil 3.15. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım 32
Şekil 3.16. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken bir fotonun soğrulması 34
Şekil 3.17. (a) Saf yalıtkanların mutlak sıfır için dolaylı aralıklı kristalde optik soğurma (b) Dolaylı bant yapısı 36
Şekil 3.18. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (0 K) ve (b) oda sıcaklığında (300 K) iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve deşikler 43
Şekil 3.19. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu 44
Şekil 4.1. 40 ^{o}C de 20 saatte 2 ml tampon kullanılarak depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni 56

Şekil 4.2. 40 ^{o}C de 20 saatte 3 ml tampon kullanılarak depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni 58
Şekil 4.3. 40 ^{o}C de 20 saatte 4 ml tampon kullanılarak depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni 59
Şekil 4.4. 50 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni 60
Şekil 4.5. 60 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni 61
Şekil 4.6. 70 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni 62
Şekil 4.7. 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni 63
Şekil 4.8. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanmış 3 ml tampon miktarıyla hazırlanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü 64
Şekil 4.9. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanmış 4 ml tampon miktarıyla hazırlanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü 65
Şekil 4.10. 50 ^{o}C de 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü 66
Şekil 4.11. 60 ^{o}C de 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü 67
Şekil 4.12. 70 ^{o}C de 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü 68
Şekil 4.13. 80 ^{o}C de 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü 69
Şekil 4.14. Farklı tampon değerlerinde depolanan SnS_2 ince filmlerin direnç ve mobilite değerlerinin değişimi 70
Şekil 4.15. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin optik geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi 71
Şekil 4.16. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin optik yansımalarının oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi 72
Şekil 4.17. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin optik soğurmalarının oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi 73
Şekil 4.18. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin sönüm katsayısının (k) foton enerjisine (hν) göre değişimi 74

Şekil 4.19. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin kırılma indisinin (n) foton enerjisine (hν) göre değişimi 75
Şekil 4.20. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin real dielektrik sabitinin (ε_1) foton enerjisine (hν) göre değişimi 76
Şekil 4.21. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin imajiner dielektrik sabitinin (ε_2) foton enerjisine (hν) göre değişimi 77
Şekil 4.22. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ ifadesinin foton enerjisine (hν) göre değişimi 79
Şekil 4.23. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin optik geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi..... 80
Şekil 4.24. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin optik yansımalarının oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi 81
Şekil 4.25. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan ince filmlerin optik soğurmalarının oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi 82
Şekil 4.26. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin sönüm katsayısının (k) foton enerjisine (hν) göre değişimi 83
Şekil 4.27. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin kırılma indisinin (n) foton enerjisine (hν) göre değişimi 84
Şekil 4.28. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan depolanan SnS_2 ince filmlerin real dielektrik sabitinin (ε_1) foton enerjisine (hν) göre değişimi 85
Şekil 4.29. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan depolanan SnS_2 ince filmlerin imajiner dielektrik sabitinin (ε_2) foton enerjisine (hν) değişimi 85

Şekil 4.30. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ ifadesinin foton enerjisine ($h\nu$) göre değişimi 86

SİMGELER VE KISALTMALAR

E_c : İletim bandı enerji seviyesi

E_v : Valans bandı enerji seviyesi

E_g : Yasak enerji aralığı

a : Kristalografik örgü parametresi

(hkl) : Miller indisleri

n : Tam sayı

d : Kristal düzlemleri arası uzaklık

λ : Dalgaboyu

θ : Bragg açısı

T : Geçirgenlik katsayısı

h : Planck sabiti

υ : Işığın frekansı

R : Yansıma katsayısı

n : Kırılma İndisi

k : Sönüm Katsayısı

Φ : Foton Akısı

α : Soğurma Katsayısı

T : Sıcaklık

F : Kuvvet

v : Işığın yayılma hızı

c : Işık hızı

p : Momentum

k : Foton dalga vektörü

k_c : İletim bant kenarı dalga vektörü

K : Dalga vektörü

$\hbar$: Planck sabiti (h bar)

Ω : Fonon frekansı

I : Işık şiddeti

I_o : Başlangıçtaki ışık şiddeti

φ : Hacimsel yük yoğunluğu

J : Sürüklenme akım yoğunluğu

J_p : Deşiklerin sürüklenme akım yoğunluğu

J_e : Elektronların sürüklenme akım yoğunluğu

v_d : Ortalama sürüklenme hızı

v_{dp} : Deşiklerin ortalama sürüklenme hızı

v_{de} : Elektronların ortalama sürüklenme hızı

m_p : Deşiklerin etkin kütlesi

m_e : Elektronların etkin kütlesi

μ_p : Deşiklerin mobilitesi

μ_e : Elektronların mobilitesi

e : Elektron yükü

p : Deşik yükü

E : Elektrik alan

n : Elektron yoğunluğu

p : Proton yoğunluğu

ρ : Özdirenç

σ : İletkenlik

A : Soğurma

K : Sabit sayı

ρ : Filmin yoğunluğu

m_s : Cam altabanla birlikte filmin ağırlığı

m_i : Cam altabanın ağırlığı

t : Filmin kalınlığı

A : Filmin yüzey alanı

ε_r : Dielektrik geçirgenlik

μ_r : Magnetik geçirgenlik

CBD : Kimyasal depolama metodu

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

EDAX : X-ışını analizi

AFM : Atomik kuvvet mikroskobu

PL : Fotolüminesans

SILAR : Ardışık iyonik katmanlı soğurma ve reaksiyon metodu

TEP : Termoelektrik güç özellikleri

TA : Akustik fonon

XRD : X-ışını kırınımı

PECVD : Plazma destekli kimyasal buhar depolama

1. GİRİŞ

19. yüzyılın son çeyreğinde bilim adamlarının aynı malzemeden hem iletken hem de yalıtkan özellik gösteren malzeme elde etmeleri, teknoloji devriminin başlamasında büyük yer sahibi olmuştur. Alessandro Volta'nın 1872 yılında yarıiletken diye isimlendirdiği bu yeni malzemeler ile günümüz teknolojisinin vazgeçilmez elektronik devreleri üretilmeye başlanmıştır. Uzay mekiklerinden bilgisayar işlemcilerine, ışık kaynağı olarak kullanılan LED lambalardan güneş pillerine kadar geniş bir kullanım alanına sahip bu malzemeler ile ilgili yapılan temel araştırmaların önemi gün geçtikçe artmaktadır. Fizikçilerin bulacağı farklı özelliklerde yeni malzemeler veya bulunan malzemelerin optiksel, elektriksel veya yapısal özelliklerinin geliştirilmesi için uygulanacak yeni üretim teknikleri ve mühendislerin bu malzemeleri alıp yeni teknolojik aletlere dönüştürmesi günümüz teknolojisindeki ivmeli gelişmenin en büyük sebeplerinden biri olmuştur. Temel bilimlerde bu alanda yapılan ve yapılacak yeni çalışmalar, gelecekte çok daha farklı özellikteki malzemeler ve teknolojik ürünlerle bizi tanıştırmaya devam edecektir.

Yarıiletken fiziğindeki bu hızlı ilerleyişte bazı dönüm noktaları vardır. Bunlar sıralanacak olunursa: yarıiletken etkisini ilk gözlemleyen 1833 yılında Micheal Faraday'dır ve gümüş sülfürün (CuS) direncinin sıcaklık etkisiyle azaldığını fark etmiştir ve metal de gözlemlenenden farklı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Metal yarıiletken kontaklar 1874'de Braun'un ilk çalışmalarından daha önce yapılmış olup, Braun, metal ve yarıiletken kontaklar (mesela bakır, demir ve kurşun sülfür gibi) arasındaki elektriksel iletkenliğin asimetrik doğasını açığa çıkarmıştır. N tipi ve p tipi diye daha sonra sınıflandırılan bu yarıiletkenlerin farklı şekilde birleştirilmesiyle elde edilen yeni elektronik devre elemanları üzerine çalışılmaya başlanmıştır. Bu devre elemanları ilk radyo deneylerin de dedektör olarak kullanıldı. 1906'da Pickard Silisyum (Si) kullanarak yapmış olduğu nokta kontak dedektörü için patent aldı, 1907 de Pierce, bir tür yarıiletken üzerine metallerin püskürtülmesiyle elde edilen diyotların doğrultucu karakteristiklerini yayınlamıştır. Radyo dedektörleri olarak selenyum (Se) doğrultucu ve silisyum nokta kontak diyotlar 1935' den günümüze kadar kullanılmıştır. Radar'ın gelişmesiyle, dedektör diyotların gereksinimi artmıştır.

Bu süre içerisinde yüksek saflıkta silisyum ve germanyum (Ge) elde etmek amacıyla yeni metotlar geliştirilmiştir. Metal-yarıiletken kontakların anlaşılmasına ve yarıiletken fiziğinin gelişmesine yardımcı olmuştur. Bu dönemdeki en önemli olay 1942 de Bethe'in termo iyonik emisyon teorisidir. Bu teoriye göre akım sürüklenme ve difüzyondan ziyade, metal içerisindeki elektronların emisyonuyla meydana gelmektedir. Başka bir büyük gelişme 1947 de yaşanmış, ilk transistor üretilmiştir ve William Shockly, Jhon Bardeen ve Walter Brattain tarafından Bell telefon laboratuarında test edilmiştir. Bu ilk transistor, nokta devre elemanıydı ve polikristal germanyum kullanılarak elde edilmişti. 1949'un sonunda tek kristal malzemeler üretilebilmiştir (Sağlam, 2007).

Son yüzyılda bulunan yarıiletken malzemeler sayesinde elektronik devre elemanlarının boyutları küçülmüş ve daha verimli hale getirilmiştir. Teknolojinin birçok dalında yer alan yarıiletken malzemelerin üretim tekniklerinin geliştirilmesi veya istenen özelliklerde yeni malzemeler bulunması yeni teknolojik ürünlerin geliştirilmesinde veya mevcut ürünlerin verimlerinin arttırılmasında büyük önem taşımaktadır.

SnS_2 teknolojik ve endüstüriyel uygulamaları açısından önemli bir bileşiktir. Bu bileşik fotodedektörlerde, ince film transistörlerde, gösterim cihazlarında, güneş pillerinde, fotodirençlerde, ledlerde, gaz sensörlerinde vs. gibi birçok alanda kullanılmaktadır. SnS_2 ince filmleri birçok yöntemle elde edilebilmektedir bu yöntemler arasında püskürtme, kimyasal buhar depolama, iyon ekme, sol-jel, atomik tabaka büyütme ve kimyasal depolama yöntemleri sayılabilir. Bu çalışmada kimyasal depolama yöntemi kullanılmıştır. Kimyasal depolama yöntemi basit olarak çözelti içindeki filmi oluşturacak iyonların kontrolü bir şekilde bir alttaban üzerine uygun sıcaklık, pH da birikmesi işlemidir, maliyeti düşük ve uygulanabilirliği kolay bir yöntemdir.

Kimyasal depolama yöntemi kullanılarak SnS_2 ince filmleri cam alttabanlar üzerine $SnCl_2$, trietanolamin, tiyoasetamid, trisodyumsitrat, amonyak/amonyum klorür ve saf sudan oluşan çözeltilerden uygun miktarlarda alınarak manyetik karıştırıcı ile homojen olana kadar karıştırıldıktan sonra uygun bir şekilde temizlenmiş cam alttabanlar, çözelti içine daldırılmıştır. Elde edilen SnS_2 ince

filmlerin yapısal özellikleri, X-ışını kırınım aleti ile (λ=1,5405 A^o $CuK\alpha_1$) yapılmıştır. Optik geçirgenlik değeri laboratuarda bulanan Lambada 2S UV/VIS spektrofotometre ile bulunmuştur. Filmlerin özdirenç değerlerini bulmak için gümüş boyası ile eş düzlemsel bağlantılar yapılmıştır. Çözelti miktarlarının değiştirilmesi, sıcaklık, karıştırma süresi gibi faktörlerin değiştirilmesiyle elde edilen SnS_2 ince filmlerinin optiksel, elektriksel ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. SnS_2 filmlerini yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 2,0-2,40 eV değerleri arasında bulunmuştur.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Altın sarısı ince filmler (yaklaşık olarak 10 nm kalınlıklı), 1000°C civarındaki sıcaklıklarda başlangıç materyalleri olarak SnO_2 tozu, sülfür ve iyodu içeren bir silika ampulünün merkez bölgesinde buhar fazda oluşturulmuştur; onların 2H-tipi SnS_2 tek kristalleri oldukları tespit edilmiştir. SnS_2'nin (001) düzlemlerine ait tercihli yöneliminin ince filmlerin yüzeyine paralel olduğu gözlemlenmiştir. İnce filmlerin direnci oda sıcaklığında yaklaşık 6×10^4 Ωcm dir. Bu taşıma reaksiyonu termodinamik faktörlerle sunulmuştur (Matsumoto ve ark, 1984).

Katmanlı kristaller, alışılmadık elektron kırınım desenleri sergileyen $Sn_3Ta_2S_6$ alaşımı şeklinde elde edilmişlerdir. Örnekler, $SnTaS_2$ tabakaları, epitaksiyel olarak deforme olmuş SnS_2' ye dayandırılarak açıklanmıştır.SnS_2, a=15.78 Å b=5.67 Å ve β = 95° ile birlikte monokilinik yapıya sahiptir. Aynı zamanda Ta yerine Nb temelli benzer kristaller elde edilmiştir (Prodan ve ark, 1980).

SnS_2 ince filmler ardışık iyonik katmanlı soğurma ve reaksiyon methodu (SILAR) tekniği kullanılarak depolanılmıştır. Depolama parametreleri olan SILAR devirleri (60), daldırma zamanı (20 s), durulma zamanı (10 s) ve depolama sıcaklığı (27 ^oC) kaliteli filmler elde etmek için optimize edilmiştir. Fiziksel araştırmalar, yapısal, optiksel, elektriksel özellikler çalışmak için yapılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) örnekleri, depolanan SnS_2 ince filmleri hekzegonal kristal yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDAX), kalay disülfit için ($SnS_{(2.02)}$) yaklaşık elemental oranını göstermiştir. Cam alttaban üzerine uniform depolanan materyal, taramalı elektron mikroskobu (SEM) tarafından açığa çıkarılmıştır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), filmlerin aynı olduğunu ve alttaban yüzeyine, taneler bir birlerine karışmış halde küçük küresel taneler şeklinde, iyice kaplanılmış olduğunu göstermiştir. Direkt bant aralığı 2.22 eV elde edilmiştir. Fotolüminesans (PL) yeşil ve kırmızı emisyonları için iki güçlü pik göstermiştir. Ag/SnS_2 eklem, Schottky diyota ki karakteristikleri benzerlik göstermiştir. Hesaplanan bariyer yüksekliği 0.22 eV dir. Termoelektrik güç özellikleri (TEP) kalay disülfürün n-tipi iletkenlik sergilemiş olduğunu göstermiştir (Deshpande ve ark, 2007).

2H-SnS_2 tek kristalleri 450°C de kimyasal buhar taşıma yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Oda sıcaklığında elde edilen van der Pauw iletim ölçümlerine göre, elde edilen örneklerin, ρ = 7.30 ohm cm direnç, $\mu_H = 18.3 cm^2V^{-1}s^{-1}$ mobilite ve $n = 5.21 \times 10^{16}$ cm^{-3} taşıyıcı yoğunluğuyla birlikte n-tipi yarıiletkenler oldukları belirlenmiştir. Mobilite 200 K'nin altında azalmakta ve 65 K civarında bir pik göstermektedir. μ_H, enjeksiyon akımıyla lineer olmayan bir davranış sergilemekte ve 1 mA' de bir pik göstermektedir (Shibata ve ark, 1991).

Gelen iyon demetine normal basit yarılma düzlemiyle birleştirilmiş Kalay sülfür (SnS_2, trigonal) tek kristal taneciklerine, 100 K de 150-350 KeV O^+ iyon enerjisiyle toplam 2.5×10^{17} cm^{-2} doz ile iyon implantasyonu yapılmıştır. Daha sonra örnekler ^{119}Sn Mossbauer spektrometresi ile incelendi. 300 Å yarıçaplı sıcak bir bölge iyon izinin bitimine yakın bir yerde oluşmasına rağmen, Isısal olarak iyi sıkıştırılmış örnekler için, SnS_2'nin SnS + S' ye ısısal ayrışmasına ait hiçbir kanıta rastlanmamıştır. Oksijen implantasyonu yapılmış SnS_2' nin örgü sıcaklıklarına ait parametreleri, ışıma yapılmamış tek kristal ve rastgele yönelimli toz örnekleriyle kıyaslanmıştır (Herbe ve ark, 1984).

SnS_2' nin 4H ve 18 R politiplerinin raman saçılma spektrumu ölçülmüştür. C doğrultusu boyunca yayılan shear tipi akustik fonon (TA) için elde edilen dağınım eğrisi, katı tabaka modlarının frekanslarıdır. Bu dağınım eğrisi bir boyutlu uzay modeli uygulanarak hesaplananlarla uyuşmaktadır. Hidrostatik basıncın katman içi ve ara katman modları üzerindeki etkisi ölçülmüştür. Örnekler için örnek-Grüneisen parametresi kayda değer farkı tabakalı bileşiklerin karakteristik olduğunu gösterir (Nakashima ve ark, 1981).

SnS_2 tek kristallerinin dielektrik özellikleri ilk kez çalışılmıştır. SnS_2 tek kristaller fiziksel buhar iletim metodu ile elde edildi. Dielekrik sabitinin incelenen değişimi ε ve dağılım faktörü (katsayısı) tan δ, 300-520 K değişen sıcaklık fonksiyonu ve frekans değişimi 10^2–10^5 Hz olarak, var olan teoriler açık bir şekilde değerlendirilmiştir (Arora ve ark, 1996).

XPS araştırmaları, sülfür difüzyon yüzeyinin düşük sıcaklıklarda kimyasal buhar iletim yöntemi ile Ag_2S bağlı olarak sentezlenilen 2H-SnS_2 tek kristali oda sıcaklığında Ag üzerine yapışarak oluştuğunu gösterdi (Shibata ve ark, 1990).

SnS2 filmleri 10- 40 saatte, 180-200 ^{o}C arasındaki sıcaklarda, organokalay öncüsü (tetrabuyltin, $(CH_2CH_2CH_2CH_3)_4Sn$) ve n-heksanlı karbon disülfür arasındaki reaksiyonlar sonucunda cam ve alüminyum alttabanları üzerine depolanmışlardır. Reaksiyon yöntemi oksijensiz ortamda ve yeterli sıcaklıkta uygulanmıştır. Hazırlanılan filmler, X-ışınımı kırınım tekniği, taramalı elektron mikroskobu ve Raman ve Mossbauer spektroskopisi ile karakterize edilmişlerdir. Hem cam hem de alüminyum üzerine depolanan filmler ortalama 30 µm kalınlıktadırlar, fakat kristallerin anizotropik büyütülmesi ve farklı alttaban yapılarının her ikisinden de etkilenen farklı gül-benzeri morfolojiye sahiptirler. Fotolüminesans ölçümleri, filmlerin yaklaşık 590 nm' de bir yayınım pikine sahip olduğunu göstermektedir (Yanga ve ark, 2003).

Sn-S bileşiklerine dayalı heterojunction elde etmek amacıyla, plazma destekli kimyasal buhar depolama (PECVD) ile SnS ve SnS2 hazırlanmıştır. SnS ve SnS2 yarıiletken maddeler, sığsal-birleştirilmiş RF plazma-depolama odası içindeki $SnCl_4$ ve H_2S öncül gazlarının ayrıştırılması ile elde edilmişlerdir. Geçirgen bir iletken oksit (TCO) ince film ile kaplanan corning cam, alttaban olarak kullanıldı. Diyotun yapısı, cam /TCO/n-tipi SnS2/p-tipi SnS/Al' dır. N-tipi ve p-tipi Sn-S bileşikleri arasındaki kontağın doğrultucu olduğu bulunmuştur. Ters doyum akım yoğunluğu yaklaşık olarak 1.2×10^{-5} A/cm belirlenmiştir. -1 V tan 1 V' a kadar uygulanan voltaj aralığında, ileri akımın ters akıma oranının 300' ü aştığı belirlenmiş ve diyot ideallik katsayısı da 2.7 olarak tahmin edilmiştir. 0.35 V' luk bir açık devre gerilimi uygulanmasıyla, aydınlatma altında bir fotovoltajik etki gözlendiği belirlenmiş ve 1.5 mA/cm^2 değerinde bir kısa devre akım yoğunluğu tespit edilmiştir (Sánchez-Juárez ve ark**,** 2005).

SnS_2 nanotabakaları sentezlemek için eriyik tuz metodu kullanılmıştır. Kullanılan bütün kimyasal reaktantların analitik olarak saf olduğu belirtilmiştir. Tipik bir süreçte; 0.005 mol $SnCl_2\cdot2H_2O$ ve 0.01 mol tiyoüre tozları ilk olarak karıştırılmış ve akik havan içerisinde öğütülmüş, sonra korindon potaya aktarılmıştır. Reaktantları içeren pota elektrikli bir fırın içerisinde 0–5 saatte ve 250–280 °C da ısıtılmış ve daha sonrada oda sıcaklığında doğal olarak soğutulmasına izin verilmiştir. Meydana gelen tozlar, içerisindeki küçük safsızlıkların uzaklaştırılması

amacıyla iyonize suyla yıkanılmış ve sonra 60 ^{o}C kurutulmuş ve nihayet; sarı SnS2 ürünleri elde edilmiştir. X ışını kırınımı, Raman spekturumu ve alan ışıma taramalı elektron mikroskobu görüntüsü elde edilen ürünleri 20-70 nm kalınlıklı fazı saf hekzagonal SnS_2 nanotabakası olduğunu açığa çıkardı (Xiao ve ark, 2009).

Kalay sülfür (SnxSy) filmler sprey piroliz kullanarak antimon katkılı kalay oksit-kaplı cam alttabanlar üzerine depolanıldı. Depolamalar 100–450 ^{o}C kadar değişen farklı alttaban sıcaklıklarında 0.1 M kalay klorür ve tiyoüre eşmolar çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Filmlerin fiziksel özellikleri EDAX, XRD, SEM, AFM, van der Pauw metot ve spektrofotometresi kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, fotovoltaik aygıtların üretimi için, SnS filmlerinin bir soğurucu olarak uygunluğunu test etmek açısından tartışılmıştır. 300-375 ^{o}C de oluşturulmuş filmler neredeyse (Sn/S= 1.03) stokiyometrik, tek fazlı (SnS) ve ortalama 0.37 µm tanecik büyüklüğüyle beraber güçlü bir (1 1 1) pik yönelimi sergilemiştir. Bu tek-fazlı filmler ortalama 30 Ωcm lik bir elektriksel direnç ve 2 10^{15} cm^{-3} lik net bir taşıyıcı konsantrasyonuyla birlikte p-tipi iletkenlik sergilemişlerdir. Bu filmlerin temel soğurma kenarı üzerinde 10^{5} cm^{-2} soğurma katsayısıyla birlikte 1,32 eV luk direkt bir bant aralığına sahip oldukları belirlenmiştir. < 300 ^{o}C ve 375 ^{o}C > sıcaklıklar da depolanan filmlerin stokiyometriden saptıkları belirlenmiş ve ayrıca başka fazlar bulunmuştur (Koteeswara Reddy ve ark, 2005).

Van der waals epitaksi yöntemiyle yarıiletken heterojuntion yapımında materyal bileşiklerin tüm yeni çeşitleri için önerilmiştir. Bu yayında çeşitli katmanlı tek kristal alttaban materyaller (yüksek uyarılmış pirolitik grafit, MoTe2, MoS2, WSe2, GaSe, SnS2 ve SnSe2) üzerine $SnSe_2$ (Eg=1.03 eV) ve SnS2 katmanlı yarıiletkenlerin büyüme biçimleri (yapıları) ve morfoloji araştırılmıştır. Büyüme yapıları düşük enerjili elektron difraksiyonu, Işılsalım spektroskopisi ve taramalı tünelleme mikroskobu ile araştırılmıştır. Her iki materyalin iki boyutlu tabakalı tabakalı ile üç boyutlu çekirdekleşme halinde büyütülmüş olduğu bulunmuştur. Fakat sonuçta materyallerin her ikisi de güçlü benzerlikler göstermesine rağmen SnS_2, $SnSe_2$ göre daha ideal tabakalı tabakalı bir biçimde büyütülmüş olduğu belirlenmiştir. SnS_2 ve $SnSe_2$'de ki bu farklılık, farklı büyütme sıcaklıklarda farklı yüzeydeki difüzyon oranlarına bağlıdır. Bu farklılık deneysel olarak belirtilen

standart büyütme sıcaklıklarında materyallerin farklı ısısal kararlılıklarıyla açıklanılmıştır (Schlaf ve ark, 1996).

Basit bir kimyasal (banyo) depolama yaklaşımı, SnS_2 nanowall dizilimlerinin doğrudan bakır folyolar üzerinde üretilmesi için seçilmiştir. Lityum iyon bataryalar için bir anot materyali olarak, NW dizilimlerinin geliştirilmiş iyon depolama özellikleri sergiledikleri belirlenmiştir. 0.3 C de NW dizilimlerinin 40 devirden sonra yaklaşık 700 mA h g^{-1} lik bir kapasiteyi devam ettirdiği gözlenmiştir. 1.2 C gibi yüksek bir değerde bile NW dizilimlerinin hala 400 mA h g^{-1} luk kalıcı kapasiteye sahip oldukları belirlenmiştir. Yüksek elektrokimyasal performans, SnS_2 nanoyapıların iletken bir bakır akım toplayıcısı üzerinde düzgün olarak büyütülmesiyle ilişkilidir. Buda, SnS_2 NW dizilerinin bakır üzerine kuvvetli bir şekilde elektron iletkenliğine, geliştirilmiş lityum iyon iletimine ve sürekli ses titreşimlerine yol açmaktadır (Liu ve ark, 2010).

Kalay sülfür (SnS_2) nanokristal/amorf karışık fazlı olarak yavaşlatılmış kimyasal reaksiyon sonucu üretilmiştir. X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskop ölçümleri, sentezlenmiş parçacıkların çok küçük boyutta yani sadece birkaç nanometre çaplı olduklarını göstermiştir. Fotolüminesans (PL) spektrumu poli [2-Methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV) filmleri içinde foto üretilmiş eksitonların etkili bir biçimde yarıldığını desteklemektedir. MDMO-PPV ve SnS_2 den oluşan organik /inorganik hibrid güneş pilleri yapılmıştır, fotovoltaj, fotoakım, dolma faktörü ve etki değeri sırasıyla 0.702 V, 0.549 mA/cm^2, % 0.385 ve % 0.148 dir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, karma fazlı bu inorganik yarıiletkenlerin güneş enerji materyali olarak gelecek vaat ettiği öngörülmüştür **(**Tan ve ark, 2010**).**

SnS ve SnS_2 nanotanecikleri kalay sülfürlü bileşikler mikrodalga destekli polyol sentetik metoduyla hazırlanılmıştır. Elde edilen Nanoboyutlu parçacıklar X-ışınımı kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, seçilmiş bölge elektron difraksiyonu, X ışını fotoelektron spektrometresi ve Raman spektrumu ile karakterize edildi. Çözücüler ve mikrodalga ışınımının ürünlerin oluşumu üzerindeki etkileri çalışılmıştır (Chen ve ark,2004).

Bu çalışmada, ince katmanlı yarıiletken Sn_xS_y kalay sülfür bileşikleri yarıiletken cam alttaban üzerine SnO_2 kalay oksitin sulfrisation hazırlanılmıştır. Yapısal çalışmalar, sülfür miktarının yoğunluğuna bağlı olarak, 2 saat için 550 °C deki tavlama sıcaklığında SnS_2 ve Sn_2S_3 in bir karışımının elde edildiğini göstermiştir. Geçirgenlik ve yansıma spektrumunda, sönüm katsayısı ve kırılma katsayısı kristal büyütme kinetiklerini anlamak için bir yol göstergesi olarak hesaplanılmıştır. Diğer bir taraftan, optotermal araştırmalarla birlikte optiksel ölçümlerin en iyi şekilde değerlendirilmesi bu tabakalardaki elektronik geçişlerin direkt izinli geçiş tipine sahip olduklarını göstermiştir. Ayrıca, bu tabakaların iki farklı optik bant aralığına sahip oldukları anlaşılmış ve bunun da karışık fazlı SnS_2 ve Sn_2S_3 varlığını işaret ettiği tespit edilmiştir (Khelia ve ark, 2011).

Basit ve çok yönlü, ardışık iyonik katmanlı soğurma ve reaksiyon metodu (SILAR) depolama şartların göre optimize edilerek yaklaşık 1.0 µm kalınlıklı SnS2 filmlerin büyük bir alana (;10 cm^2) hazırlanılması için kullanılmıştır. Filmler, amorf cam ve Si (111) tek kristal levha üzerine filmlerin mikroyapıları üstüne alttaban etkisi çalışmak amacıyla büyütülmüşlerdir. Nanokristal tane büyümesi, tek kristal Si (111) alttaban üzerindeki filmler gözlemlenilmiştir. Cam alttaban üzerindeki SnS_2 filmler amorf veya ince tanecikler şeklinde oluşmuştur. Cam alttaban üstündeki SnS filmlerin yüzey morfolojisi kısmen düz ve homojen görüntüsüne taramalı elektron mikroskopu (SEM) tarafından bakılmıştır. SnS_2 filmleri n tipi elektriksel iletkenlik sergilemiştir ve optiksel bant aralığı 2.6 eV olduğu tespit edilmiştir. Oda sıcaklığındaki elektriksel direnci yaklaşık 10^3 Ωcm dir (Sankapal ve ark, 2000).

Bu yeni metot 0-10 saat de 200-240 ^oC sıcaklıkta $SnCl_2_2H_2O$ karışımı ısıtılmasına dayanır ve hava ortamındaki fazla S tozları (sıcaklık planlanılan dereceye geldiğinde reaktanın ısıtılması hemen durdurulmuştur.) SnS_2 nanotanecikleri sentezlenmesi için önerilir. X- ışını kırınımı, transmisyon elektron mikroskobu, seçili bölge elektron difraksiyonu ve Raman spektrumu SnS2 nanoflakes hacimsel-saf hekzogonal fazlı yapılarını ortaya çıkarmıştır. UV–vis difüze reflektans spektrumu, sentezlenilmiş SnS_2 nanotaneciklerin yaklaşık olarak 2.21–2.25 eV optiksel bant aralığının sahip olduğunu göstermiştir. Yanı sıra, SnS_2 nanotaneciklerin fotovoltaik performansları hem görünür ışık hem de gerçek güneş

ışığı radyasyonunu (λ> 420 nm) altında saf su içinde metil oranj indirgenerek değerlendirilmiştir. Sonuçlar, bütün SnS_2 ürünlerinin yüksek görünür ışık fotokatalitiğe sahip olduğunu göstermiştir ve onların arasından yüksek verimli fotokalitilik 200 ^oC de t=0 saat sentezlenmiş olanlarıdır. Güneş ışığı altında tutulan en iyi örnekler, ticari Degussa P25 TiO_2 photocatalyst göre daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahipti (Zhang ve ark, 2010).

Kalay disülfür (SnS_2) ince tabakalar cam plakalar üzerine kimyasal olarak depolanmıştır. Oda sıcaklığındaki optiksel araştırma sonucunda, SnS_2'nin 2.54 eV' da direkt izinli bir geçiş yaptığı ortaya çıkarılmıştır. Aynı zamanda 2.28 eV enerji aralıklı ve 0.05 eV fonon yardımlı indirket izinli geçiş gözlenmiştir. Kimyasal depolama ile hazırlanan SnS_2 katmanlarının, yüksek vakum buhar tekniği ile hazırlananlarla benzer optiksel özellikler gösterdiği belirtilmiştir (Abass ve ark, 1986).

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Yarıiletkenler

İletkenler, elektronik geçişli ve iyonik geçişli iletkenler olarak ikiye ayrılabilirler. Fakat yarıiletken malzemeler hem elektron hem de iyon iletkenliğine sahip olabilirler. Metallerde elektrik akımı taşıyıcıları elektronlardır. Bu yüzdende metaller elektronsal iletkenlerdir. İyonik iletkenlerde elektrik akımı malzemenin iyonlarıyla taşınır. İyonik iletkenin kompozisyonu akımın geçtiği zamanla değişim göstermektedir. Elektrolitler iyon iletkenler grubundan olabilirler. Yarıiletkenlerin birçoğu elektron iletkenliğine sahiptir. Örnek olarak bunlara; silisyum Si, germanyum Ge, selenyum Se, telluryum Te ve bileşik yarıiletkenler GaAs, GaP, InSb, InP, CdS, CdTe vb. verilebilir.

Isı enerjisi, ışık, elektrik alan, basınç, gama ışınları, hızlı parçacıkların (elektronların, protonların, nötronların, iyonların vb bombardımanı) etkiler yoluyla yarıiletken malzemede serbest yük taşıyıcılarının (elektronların ve deşiklerin) yoğunluğu artmaktadır. Isı etkisiyle meydana gelen yük taşıyıcılarına ısısal veya dengeleyici yük taşıyıcıları denir.

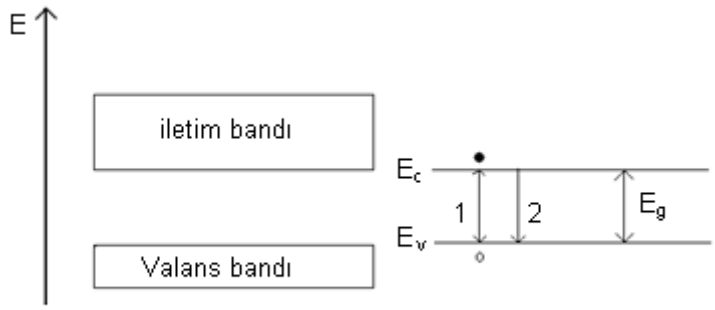
Metallerde serbest elektronların yoğunluğu ($n=10^{22}$ cm^{-3}) atomların yoğunluğuna eşittir. Yani atomlar tam olarak iyonlaşmış durumdadırlar. Bu yüzden dış etkenlerde dolayı metallerin özellikleri çok az değişmektedir. Saf yarıiletkenlerde ise serbest elektronların yoğunluğu ($n=10^{13}$-10^{15} cm^{-3}) ana atomların yoğunluğundan ($n=10^{5}$ cm^{-3}) çok azdır. Dış etkilerle (ışık, elektrik alan, basınç, hızlı parçacıklarla bombardıman vb) yarıiletken atomların iyonlaşması ve serbest elektron yoğunluğu keskin bir şekilde değiştirilebilir. Buna bağlı olarak da yarıiletkenin özellikleri de keskin değişebilmektedir.

Serbest yük taşıyıcılarının oluşma şekilleri yarıiletkenin kristal yapısına, kompozisyonuna ve katkı atomlarının bulunmasıyla ilişkilidir. Çok az miktardaki (%10^{-3}-10^{-8}) katkı atomları yarıiletkenin iletkenliğini keskin (10^{-8} kata kadar) değiştirebilir.

Böylece yarıiletkenin özdirenci oda sıcaklığında $\rho=10^{-4}$-10^{10} Ω.cm (veya iletkenliği $\sigma=10^{-10}$-10^{4} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$) olabilir. Özdirencin katkılıma veya dış etkilerle

(ısı, ışınlama, elektrik ve manyetik alanlar, basınç, gama ışınları, hızlı parçacıklarla bombardıman vb) sıkı bir bağımlılığı olması yarıiletkenin temel bir özelliğidir.

Kuantum teorisine göre izole edilmiş atomda elektronların enerjisi kesikli olarak değişebilir. Yarıiletken malzeme oluşumunda, yani atomlar birbirine çok yaklaştığında (yaklaşık 10^{-8} cm), kuvvetli elektrik alanı etkisiyle komşu atomlarda ki valans elektronları bu durumdan etkilenir ve bu elektronların enerji düzeyi banda ayrılır. Valans elektronlarından oluşmuş enerji bandına valans bandı denir. Atomlardaki valans elektronlarının uyarılmasıyla oluşan bant iletim bantdıdır (Şekil 3.1.). İletim bandı ve valans bandı arasında yasak bant meydana gelir. İletim bandındaki elektronların en düşük enerjisi E_c olarak gösterilir ve buna enerji seviyesine iletim bandının dibi denir. Valans bandındaki elektronların en yüksek enerjisi E_v dir ve valans bandının tavanı olarak isimlendirilir. İletim bandının dip



Şekil 3.1. a) Saf yarıiletkenin enerji bantlarının ve b) Enerji bant diyagramının şematik gösterimi (Caferov, 1998)

ve valans bandının tavan enerjilerinin farkı E_c-E_v=E_g yarıiletkenin yasak enerji bant genişliğini karakterize eder. Saf yarıiletkenlerde elektronların enerjisi yasak bant enerjileri içinde bulunmaz. Yasak bant genişliği yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. Yasak bant genişliği farklı farklı yarıiletkenler için 0,1 eV'dan 5 eV'a kadar değişebilir.

Yarıiletkenlerin yasak bant genişliği sıcaklık artıkça değişir. Bunun nedenleri;

a) Kristaldeki atomların ısısal titreşim genliğinin değişmesi

b) Atomlar arası uzaklığın sıcaklıkla değişimidir.

Sıcaklık artıkça yarıiletkenlerin çoğunda yasak bant genişliği küçülmektedir.

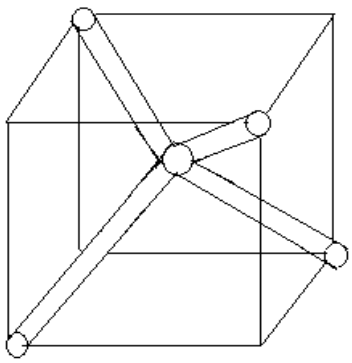
Isı enerjisinin etkisiyle kristaldeki atomlar arası bağlar kopabilir ve bu bağın elektronu serbest kalabilir. Atomlar arası bağdan kopan elektronun yerinde boşluk meydana gelir ve bu boşluğa deşik (delik) denir. Bu olay elektron-deşik çiftlerinin oluşması (veya jenerasyonu) olarak tanımlanır. Bu olayın sonucunda iletim bandında serbest elektronlar ve valans bandında serbest deşik meydana gelir. Aynı zamanda yarıiletkende bu olayın ters olayını da gözlemek mümkündür. Bu olaya elektron-deşik çiftlerinin birleşmesi (veya rekombinasyonu) denir. Şekil 3.1. de bu iki olay, elektron-deşik çiftlerinin oluşması ve birleşmesi, şematik olarak 1 ve 2 geçişleriyle gösterilmektedir. Termodinamik denge durumunda yük taşıyıcılarının (elektronların ve deşiklerin) oluşma ve birleşme olayları karşılıklı denkleştirilmiştir. Bu durumda yarıiletkende dengeleyici elektronlar (n_0) ve deşikler (p_0 konsantrasyonlu) gözlenmektedir. Isısal olmayan etkiyle de (ışık, elektrik alanı, basınç, hızlı iyonlar, protonlar ve elektronlarla bombardıman vb) yarıiletkende yeni yük taşıyıcıları meydana getirilebilir. Bu durumda elektronların (n) ve deşiklerin (deliklerin) (p) dengeleyici olmayan yoğunluğunu, onların dengeleyici yoğunluğundan (n_0 ve p_0) daha fazladır. Yani $\Delta n = n - n_0$ ve $\Delta p = p - p_0$ (Caferov, 1998).

3.1.1. Saf Yarıiletkenler

Saf (yani katkısız ve kusursuz) silisyum yarıiletken örneğinde saf yük taşıyıcılarının üretimini göz önüne alalım. Silisyum atomu periyodik cetvelin dördüncü grubunda yer alır. Si atom kabuğundaki dağılımı $_{14}Si$ ($1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^2$) şeklindedir. Silisyum atomunun dış (valans) kabuğunda dört elektron ($3s^2$ $3p^2$) yerleşmektedir. Silisyum kristali oluştuğunda, her silisyum atomunun dört valans elektronları ($3s^2$ $3p^2$) durumundan (sp^3) durumuna geçmektedirler. Silisyum örgüsünde her atom tetraedrin merkezinde yerleşir ve onun etrafında ki dört komşu atoma bağlanmaktadır. Yarıiletken silisyumun yapısı elmas (C) kristalin yapısına benzemektedir. Elmas yapıyla aynı olan tipteki silisyum

kristallinin örgüsü kübik yapıya sahiptir. Bu yapıda her silisyum atomunun dört valans elektronu komşu atomlarla kovalent bağlarla bir araya gelirler (Şekil 3.2.). Silisyumun her kovalent bağında iki elektron vardır (Şekil 3.2'de kovalent bağlar çift çizgilerle işaretlenmektedir).

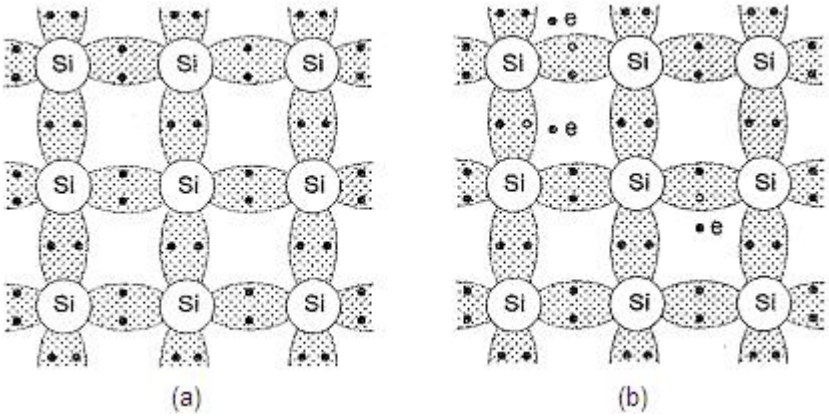
Silisyum örgüsündeki kovalent bağların iki-boyutta gösterimi Şekil 3.3.'de verilmektedir. Burada +4 yüklü silisyum iyonları örgü düğümlerine yerleşir. Her silisyum iyonu dört valans elektronuna sahiptir. Kovalent bağın oluşmasını sağlayan valans elektronları (her bağda iki elektron) Şekil 3.3.' da koyu noktalarla gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Elmas tipli kristal örgü (Caferov, 1998)

Mutlak sıfırda kovalent bağlarda elektronlar eksiksiz olarak yerleşir (Şekil 3.3.a.). Isı enerjisinin etkisiyle bazı kovalent bağlarda kopma oluşabilir. Bunun sonucu olarak ta kristal örgüsündeki atomlardan elektron kopar ve serbest elektron olarak adlandırılır. Bu elektronlar iletkenliğe katkısı olan elektronlardır. Ayrıca elektronun yer değiştirmesiyle arkasında boşluk meydana gelir ve oluşan bu boşluğa deşik denir (Şekil 3.3.(b)). Böylece ısının etkisiyle silisyumda elektron ve deşik çifti oluşur. Saf yarıiletkenler, valans bağların kopması nedeniyle, eşit sayılı serbest elektronlar ve deşikler oluşur. Saf yarıiletkende yasak bant genişliği (E_g) ana atomlar arası bağların kopma enerjisinin veya elektron-deşik çiftlerin aktivasyon enerjisini karakterize eder. Eğer bir yarıiletkende elektrik akımı oluşturulacaksa dışarıdan bir elektik alan uygulanır. Bu nedenle de elektron ve deşikler bir yöne doğru yönelmesi gerçekleşir.

Saf yarıiletkende iletkenliğe katkı atomlarının etkisi göz ardı edilir. Mutlak sıfır sıcaklığında saf yarıiletkende serbest yük taşıyıcıları bulunmaz, yani valans bandı elektronlarla tam doludur (deşikler yok) ve iletim bandında serbest elektronlar yoktur. Sıcaklık arttıkça kopmuş valans bağların sayısı artar. Bu nedenle serbest elektronların ve deşiklerin konsantrasyonu artar. Saf yarıiletkenin bant diyagramında serbest elektron ve deşiklerin sayısının ısısal yöntemle oluşturulması, elektronların valans bandından iletim bandına geçişlerle ve deşiklerin valans bandında oluşması ile şematik olarak gösterilebilir (Şekil 3.1.b). (Caferov, 1998).



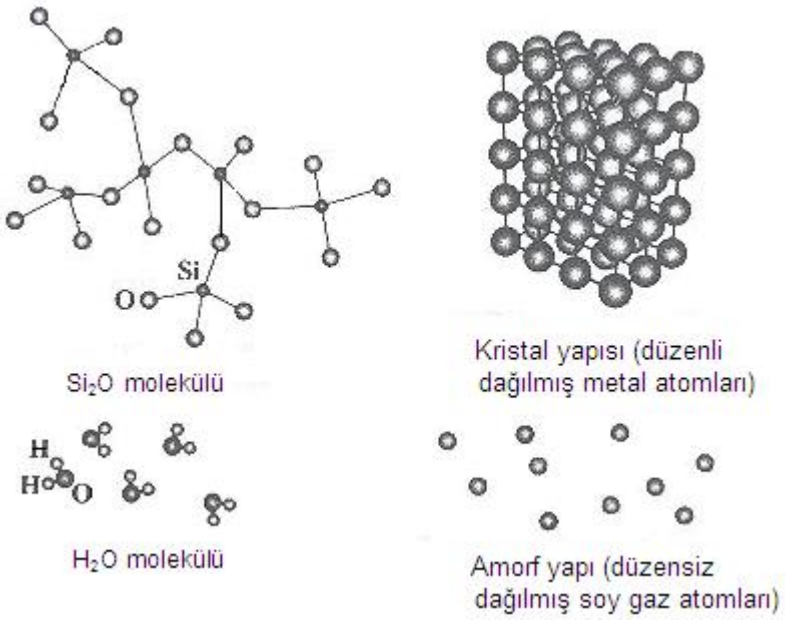
Şekil 3.3. Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi: a) T=0 b) T›0 (Caferov, 1998)

3.2. Kristaller

Atomların dizilme şekillerine bağlı olarak, malzemelerin özellikleri ve mikro yapıları değişmektedir. Atomların diziliş şekillerini amorf, moleküller ve kristal yapı olmak üzere üç grupta incelenebilir.

Atomların düzensiz bir şekilde dizilerek oluşturduğu böyle yapıya amorf yapı (düzensiz yapı) adı verilir. Katı madde olarak cam, gazlar ve sıvılar amorf yapılı maddelere örnek verilebilir. Moleküller, kuvvetli bağlarla bağlanmış atomlardan oluşur ve bu moleküller birbirleriyle zayıf bağlar sayesinde bir arada iseler bu tür yapılara da moleküller yapı denir. Moleküller yapıya sahip maddeler, molekül içerisinde düzenli bir şekilde dizilime sahipken moleküller kendi

aralarında rastgele bir dizilim meydana getirirler. Su (H_2O), karbon dioksit (C_2O), O_2, N_2 ve birçok polimer malzemeler moleküller yapıya sahiptirler. Atom veya atom gruplarının üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzene göre dizilmeleri sonucu oluşan yapıya kristal yapı denir. Bütün metaller, çoğu seramik malzemeler ve bazı polimerler kristal yapıya sahiptirler. Şekil 3.4'de amorf, moleküller ve kristal yapı türleri gösterilmektedir (Uzun, 2003).

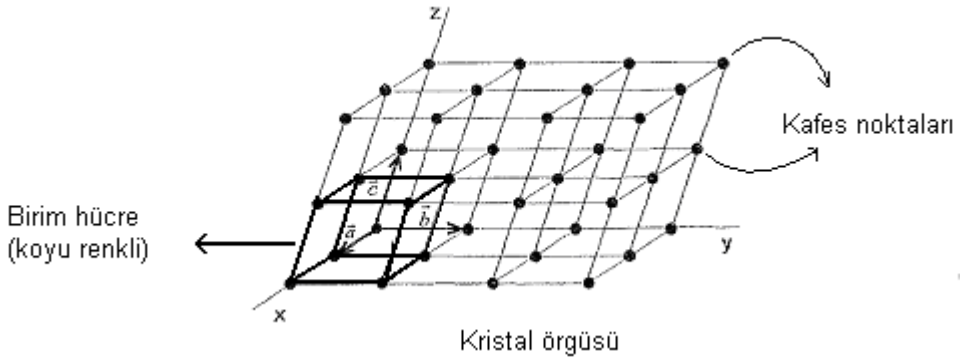


Şekil 3.4. Amorf, moleküller ve kristal yapı türleri (Uzun, 2003)

3.3. Kristal Yapısı ve Birim Hücreler

Atomların üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzene göre dizilmeleri sonucu oluşan yapıya kristal yapı veya kristal örgüsü (kafesi) denir. Kristal örgüsü uzaysal ağ gibi gösterilir ve bu ağın düğümlerinde atomlar veya iyonlar bulunmaktadır.

Birim hücre kristal yapının tekrarlanan en küçük hacimsel birimi olarak tanımlanır. Birim hücreler yan yana gelerek kristal örgüsünü meydana getirirler. Birim hücre kristal örgüsünün bütün geometrik özelliklerini taşıdığı için, eğer birim hücrenin yapı düzenini bilirsek, kristal örgünün de yapı düzenini kolayca tarif edilebilir. Şekil 3.5'de bir kristal örgüsü ve birim hücresi gösterilmektedir.



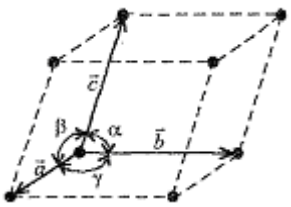
Şekil 3.5. x, y, z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücrenin, kafes parametrelerinin (kenar uzunlukları ve eksenler arası açıları) gösterilmesi (Kırmızıgül, 2008)

Kristal örgüsü içerisinde atomların bulunduğu yerlere örgü noktaları adı verilir. Atomlar birim hücrenin köşelerinde, merkezinde, her bir yüzeyinde veya yüzey kenarlarında bulunabilir. Bundan dolayı da atomların bulundukları bu yerler kafes örgü noktaları olarak adlandırılırlar. Bir birim hücrenin geometrisi iki temel parametreye ayrılabilir. Bunlar;

a) x, y, z eksenleri veya birim hücre kenarları arasındaki α, β, γ açılarıdır.

b) a, b, c harfleri gösterilen birim hücre kenarlarının uzunluğudur.

Birim hücrenin boyut ve şeklinin bulunmasını sağlayan bu parametrelere birim hücrenin örgü parametreleri denir. Şekil 3.6'de bir birim hücrenin örgü parametreleri gösterilmektedir (Uzun, 2003).



Şekil 3.6. Birim hücre (Kırmızıgül, 2008)

Belirlenen bir geometri noktasından, yani kristal örgü içinde seçilen özdeş örgü noktalarından bir tanesi referans noktası seçilip sonra bu referans noktasının başlangıcından çıkan ve aynı doğrultu üzerinde bulunmayan üç komşu örgü noktasına giden a, b, c uzunluk parametreleri ile ifade edilir. Bu uzunluklara örgü

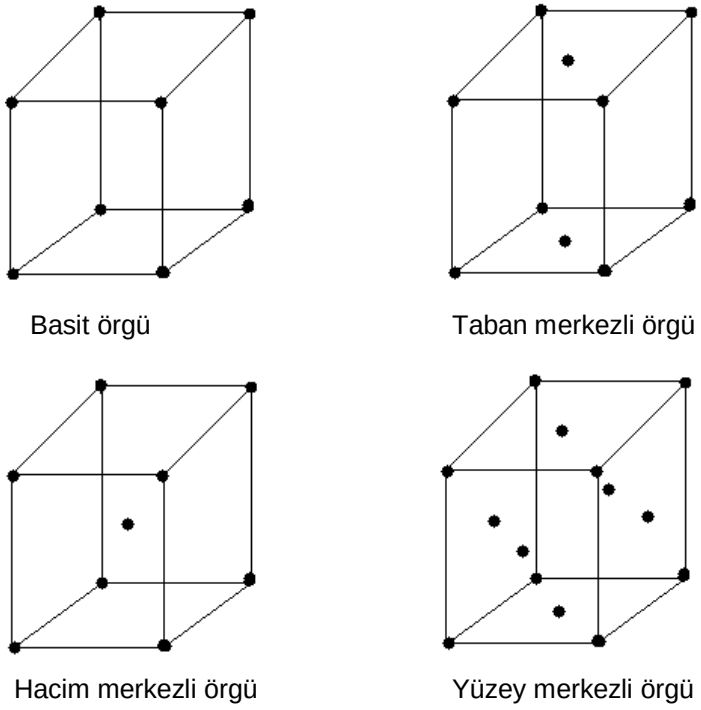
öteleme vektörleri denir (Dikici, 1993). Kristal Örgüsündeki her hangi bir atomun yeri

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \qquad (3.1.)$$

$\vec{r}$ vektörü ile hesaplanır.

Kristal sistemlerinin farklı farklı geometrik yapıya sahip olmasının nedeni örgü parametreleri olan uzunluk ve açıların farklı kombinasyonlarla bir araya gelerek farklı kristal geometrisine sahip kristal sistemlerini oluşturmasıdır. Bu kristal sistemleri; kübik, hegzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik, triklinik olarak yedi guruba ayrılırlar.

Kristal sistemleri atomların yerleşim durumlarına göre 4 ana kristal örgüsüne ayrılırlar. Bunlar; basit örgü, taban merkezli örgü, hacim merkezli örgü ve yüzey merkezli örgüdür.

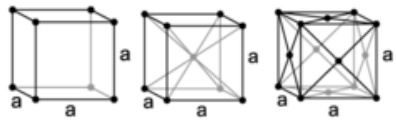
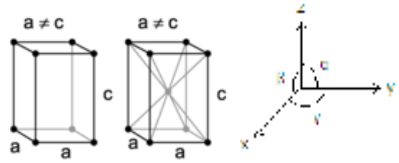
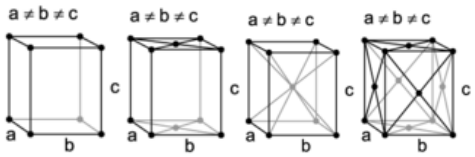
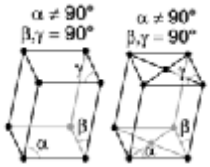
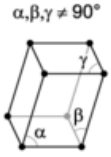
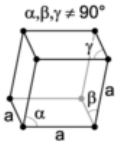
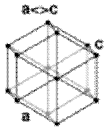


Şekil 3.7. Kristal örgüleri

Bu yedi kristal sisteminden bazılarının farklı kristal örgü tipleri olması nedeniyle, metallerde karşılaşılan toplam 14 adet farklı kristal örgüsü vardır. Kübik kristal sistemin basit kübik, yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik

olmak üzere üç farklı tipi vardır. Tetragonal kristal sistemin basit tetragonal ve hacim merkezli tetragonal olmak üzere iki farklı tipi mevcuttur. Ortorombik kristal sistemin basit ortorombik, hacim merkezli ortorombik, taban merkezli ortorombik ve yüzey merkezli ortorombik olmak üzere dört farklı tipi vardır. Monoklinik kristal sistemin basit monoklinik ve taban merkezli monoklinik olmak üzere iki farklı tipi vardır (Uzun, 2003).

Taplo 3.1. Kristal Sistemleri ve Birim Hücreleri

Birim hücreler	Kristal örnekleri	Kristal yapıları
	Bakır (Cu), Gümüş (Ag)	Kübik
	Kalay(Sn), (TiO_2)	Tetragonal
	Galyum (Ga)	Ortorombik
	Kalsiyum sülfat ($CaSO4.\ 2H_2O$)	Monoklinik
	Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$)	Rombohedral (trigonal)
	Potasyum kromat (K_2CrO_7)	Triklinik
	Çinko(Zn) Kadmiyum (Cd)	Hegzagonal

3.4. Miller İndisleri

Kristallerin doğrultularını ve düzlemleri göstermek için bazı özel gösterimler kullanılır. Başlangıçtan noktasından çıkan herhangi doğrultuyu ele alırsak ve bu doğrultunun koordinatları uvw ise, [ ] şeklinde bir köşeli parantez içerisine değerler yazılarak [uvw] doğrultusu şeklinde gösterilir. Kristalin birçok özelliği kristalografik doğrultulara bağlı olarak değişmektedir. Doğrultuları belirlemek için miller indisleri kullanılmaktadır (Mansur, 2007). Aynı şekilde bir düzlemin indisi de (hkl) şeklinde gösterilir. Miller indisleri başlangıç noktasına en yakın düzlemin kristal eksenleri üzerindeki kesim noktalarından türetilir.

Düzlemin miller indisleri hesaplanması:

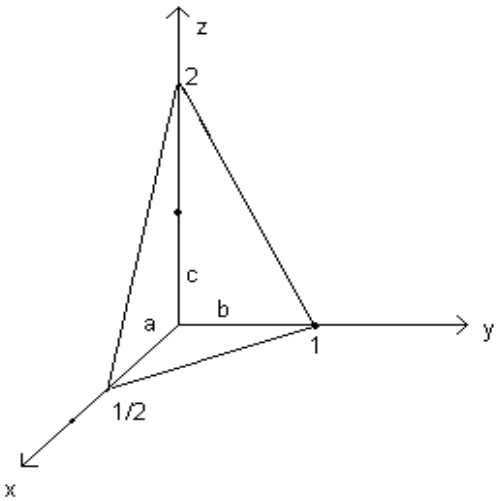
a) Düzlemin x, y, z eksenlerini kestiği noktaların koordinatları belirlenir ve bu noktalar a, b, c seçersek

b) x/a, y/b, z/c oranları şeklinde ele alınır.

c) a/x, b/y, c/z şeklinde her bir koordinatın tersi alınır.

d) Tersi alınan her bir değer uygun bir ortak çarpanla çarpılarak en küçük tam sayılar grubu haline getirilir.

e) Miller indisine göre (hkl) düzlemi olarak yazılır ve eğer (–) değere sahip bir sayı varsa o değerin üzerinde (–) işretiyle gösterilir.



Şekil 3.8. (1/2 1 2) karşılık gelen miller indisleri

x, y, z eksenlerini x=1a/2, y=1b, z=2c noktalarında kesen bir düzlemin miller indisi:

a) (x/a, y/b, z/c) yerleştirilirse ($\frac{1a}{2}/a$, $1b/b$, $1c/c$)= (1/2, 1, 2)

b) çarpmaya göre tersi (2, 1, 1/2)

c) 2.(2, 1, 1/2)= (4, 2, 1)

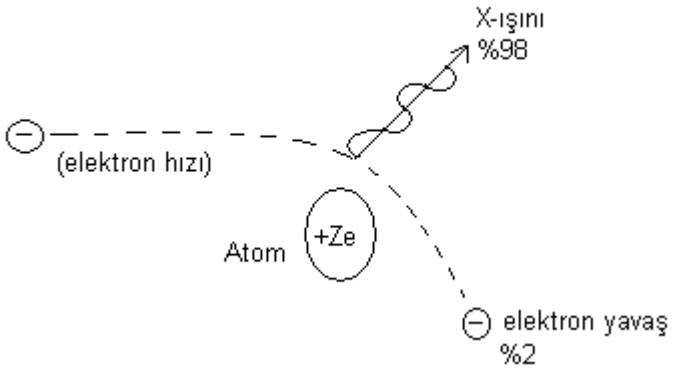
bu düzlemlerin miller indisi (4 2 1) olarak gösterilir.

(hkl) Miller indisleri, bir tek düzlemi temsil ettiği, gibi paralel düzlemlerin bütün takımında temsil eder. hkl indisleri, dönme simetrisine sahip (hkl) düzlemine eşdeğer bütün düzlemleri temsil eder. Kübik sistemde 100 indisleri; 100 010 001 düzlemleri ile bunların eksi işaretli olanlarından oluşan 6 düzlemi hepsini birden temsil eder (Dikici, 1993).

3.5. X-Işınları

X-ışınları alman fizikçisi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları kısa dalga boylu elektromagnetık dalgalar olup ayrıca her hangi bir ortamda doğrusal bir şekilde ilerlerler. Bu ışınlar elektik alan ve magnetik alan içerisinden etkilenmeden geçerler. X-ışınları havası boşaltılmış tüp içindeki metal hedeflerin hızlı elektronlarla bombardıman edilmesiyle elde edilirler. Yani ivmeli bir elektrik yükünün (elektronların) metal atomları tarafından yavaşlatılması ve kor elektronlarının uyarılmasıyla meydana gelirler. Bundan dolayı, X-ışınlarının oluşumu ikiye ayrılır. Bunlar sürekli ve karakteristik spektrumlar olmak üzere ikiye ayrılırlar:

a) Sürekli spektrum (beyaz ışınım): İvmeli elektronların metal atomları tarafından yavaşlatılması yoluyla meydana gelir yani hızlandırılmış elektronların bu yavaşlama sonucu enerjilerinin büyük bir kısmının x-ışınlarına dönüşmesi olayıdır. Enerjisi, hedef metalin atom ağırlığı ile elektronları hızlandırmada kullanılan yüksek gerilimin büyüklüğünün karesi ile orantılı olarak artar.



Şekil 3.9. Elektronun yavaşlaması ile x-ışınının elde edilmesi (Kabak, 2004)

b) Karakteristik spektrum: Hedef metalin karakteristiğini ortaya koyan ışınım ancak belirli hızlandırma gerilimleri aşıldığında meydana gelir. Bunun için hızlandırma gerilimi, atomun iç yörünge elektronlarından birisini yerinden sökecek kadar yüksek olmalıdır. Bu yola oluşan ışınıma karakteristik spektrum denir (Durlu, 1992).

X-ışınları dalgaboyu 0.1 A^o şle 100 A^o arasındadır ve gama ışınlarıyla, morötesi ışık (ultraviyole) arasında yer alırlar. X-ışınları az girici (dalgaboyu büyük) ve çok girici (dalgaboyu küçük) olarak iki gruba ayrılırlar. Fakat klasik X-ışınları spektroskopisi yaklaşık 0.1 ile 25 arasındaki bölgeyi kapsar. Elektronlar ilk çarpışmada hedef metali içerisinde ardışık birçok çarpışmaya uğrayabilirler. Buda beyaz ışınımı meydana getirir ve bu tür ışınımın minimum dalgaboyu aşağıdaki formül ile hesaplanabilir:

X-ışınlarının elde edilmesi aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

1) Yüksek enerjili elektronların, bir hedefe (Cu, Mo, Fe, Cr…) çarptırılması,

2) İkincil x-ışını floresansı için bir maddenin birincil x-ışınına maruz bırakılması.

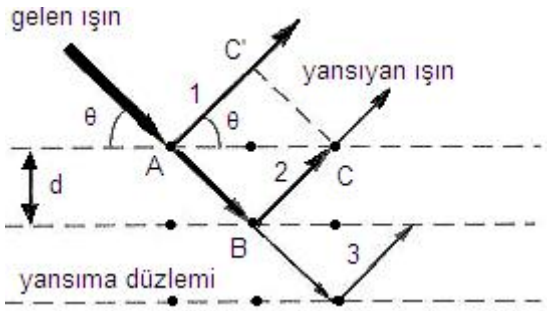
3) X-ışınları emisyonu oluşturan bir radyoaktif kaynağın kullanılması.

4) Bir sinkroton radyoaktif kaynağın kullanılması.

(Kabak, 2004).

3.6. Bragg Yasası

Tek renkli bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine gönderildiğinde, kristal atomlarının paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem, X-ışınının çok az bir miktarını yansıtır. Ayrıca yansıma sadece gelme açısına uygun değerler aldığında gerçekleşir. Bu değerler, ışının dalgaboyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur.



Şekil 3.10. Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması (Dikici, 1993)

Şekil 3.10 de gösterilen d aralıklı paralel örgü düzlemleri üzerine gönderilen X-ışını demeti, düz ayna gibi paralel düzlemlerin her biri tarafından yansıtılır. Yansıyan bu ışınlar yeteri kadar uzakta üst üste geldiklerinde, aralarındaki yol farkı X-ışınının dalgaboyunun tam katı olduğunda, kuvvetlendirici girişim meydana gelir.

$$\text{yolfarkı} = n\lambda \quad (n=1, 2, 3, \ldots) \tag{3.2.}$$

olmalıdır. Buna göre şekil 1 ve 2 ışınları arasındaki yol farkı,

$$\text{yolfarkı} = AB + BC - AC' = 2AB - AC' \tag{3.3.}$$

Burada gelme açısının yansıma açısına eşit olduğu kabul edilir, AB=BC alınır. Düzlemler arası uzaklık d olduğuna göre;

$$AB = \frac{d}{\sin q} \tag{3.4.}$$

$$AC = AC\cos q \tag{3.5.}$$

$$AC = \frac{2d}{\tan q}\cos q \tag{3.6.}$$

bulunur. (3.4), (3.5) ve (3.6) eşitlikleri kullanılarak, (3.3) den; kuvvetlendirici girişim için

$$yolfarkı = 2d\sin q = nl \quad (n=1, 2, 3, \ldots) \tag{3.7.}$$

bu Bragg yansımasıdır. Şekildeki 1 ve 2 ışınları yeteri kadar uzakta alıcıya ulaştıkları için, bu ışınlar paralel kabul edilir. θ ve λ bağlı olarak belli açılarda yansıma meydana gelir. Diğer açılarda yansıyan ışınlar birbirleriyle yıkıcı girişim oluşturacak şekilde üst üste gelirler ve sonuçta yansımış ışın görülmez. Yani, gelen demet kristalden yansımadan geçer. n, yansımanın mertebesidir. Yansıyan ışının şiddeti, mertebe büyüdükçe azalır.

n=1 için Bragg yasasından; $yolfarkı = 2d\sin q = nl$ veya

$$\sin q = \frac{l}{2d}$$

olur. sinθ, 1 den büyük olamayacağından, kırınım deneyinde kullanılabilen X-ışınlarının dalgaboyları; $\lambda \leq 2d$ ile sınırlıdır. Bu ise görünen ışığın kristalde kırınıma uğramamsının nedenini açıklar. Yani X-ışınlarının dalgaboyu atomlar arası uzaklıkla aynı büyüklüğe yakın veya eşit olduğunda Bragg yansıması gerçekleşir (Dikici, 1993).

3.7. Difraksiyon Metotları

Burada X-ışınları kristalografisi incelemelerinde en çok kullanılan metotların neler olduğu ve bu metotların açı ve dalga boyuna bağlı olarak nasıl değiştiği belirlenir. $\lambda=2d\sin\theta$ Bragg kanunu meydana geldiğinde difraksiyon oluşur. Bu denklem, verilen herhangi bir kristal için λ ve θ bağlı olarak değişir. Monokromatik bir radyasyonla, bir monokristalin bir x-ışını demeti içine keyfi bir şekilde konulması halinde, genel olarak hiç difraksiyon demeti oluşmaz. Bragg kanununun oluşması için bir yol bulunmalıdır ve bu deney devamınca ya λ ya da θ sürekli olarak değiştirmekle yapılabilir. Bunların değiştirilme tarzına göre üç esas difraksiyon metoduna varılır:

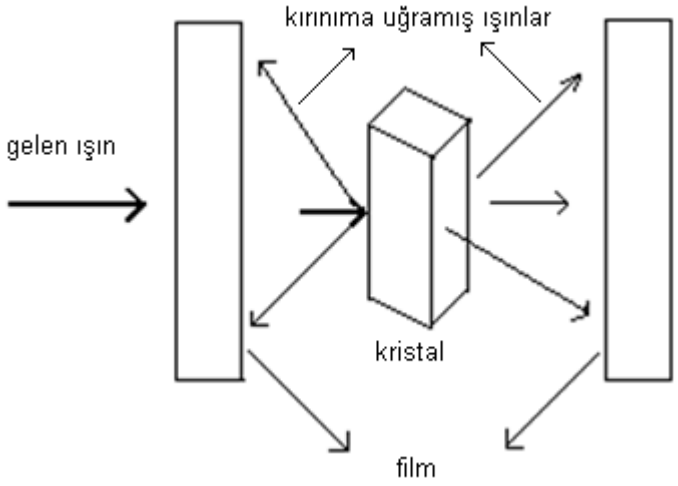
	λ	θ
Laue metodu	Değişken	Sabit
Döner kristal metodu	Sabit	Değişken (kısmen)
Toz metodu	Sabit	Değişken

(Cullty, 1966).

3.7.1. Laue Metodu

Laue metodunda, ince, silindirik bir kolimatörden geçirilirerek, küçük bir çap ile elde edilen x-ışını demeti, örnek kristal üstüne nötron veya x-ışının yoluyla oluşturulan sürekli spektrum gönderilir (Durlu, 1992, Dikici, 1993). Gelen ışın demeti sürekli spektruma sahip olduğu için bütün dalga boylarına sahiptir. Yani x-ışını demeti heterojendir. Bu yüzden de kristal, aralarında d uzaklığı bulunan ve gelen ışınla q açısı yapan her düzlem takımı için (d ve q Bragg yasasını sağlayacak şekilde) uygun bir dalgaboyu seçer ve bu dalgaboyu ışını kırınıma uğratır. Her demet kırınıma uğradıktan sonra film düzlemi üzerinde bir kırınım noktası oluşturur. Film üzerindeki her kırınım noktasına gelen ışının dalgaboyu ölçülemez. Dalgaboyu ölçülemediği için, düzlemler arası uzaklıkların gerçek değerleri bulunamaz sadece bunların oranları elde edilir. Bundan dolayı da birim

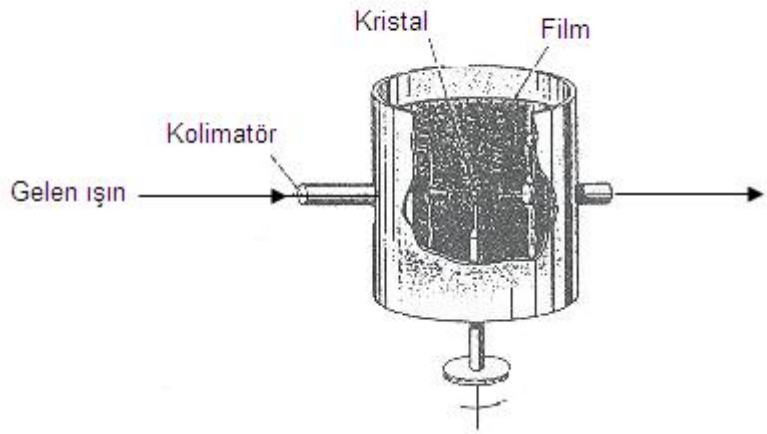
hücrenin şekli ve simetrisi belirlenir fakat mutlak büyüklüğü hesaplanamaz. Bu yöntemde kullanılan x-ışını kaynağı 0.2-2 angstrom arasında yer alan dalgaboylarını oluşturur. Bu yöntemle ölçülecek kristalin boyutu 1mm den büyük olmalıdır (Dikici, 1993).



Şekil 3.11. Laue yöntemi için deneysel düzenek (Dikici, 1993)

3.7.2. Döner Kristal Metodu

En kullanışlı teknik döner kristal metodudur. Çünkü bu yöntemle herhangi bir özel yansımanın ayırt edilebilmesi ve şiddetinin ölçümü yapılabilmektedir. Bu metot kristal yapı analizlerinde yaygın olarak kullanılır. Döner kristal metodunu sahip olduğu sistemin kullanımı çok basittir; X-ışınları bir kolimatör yardımı ile inceltilir daha sonra da döner bir eksen üzerinde takılı olan örnek kristalin üzerine düşürülür ve kırınıma uğrayarak kristalden çıkan demet kristali saran bir fotoğraf filmi üzerinde kayıt edilir (Şekil 3.12). Bu metotta dikkat edilecek en önemli şey, kristalin belirli düzlemlerinden birisinin dönme eksenine paralel olarak yerleştirilmesidir. Budan dolayı da kristal bir gonyometre üzerine yerleştirilir. Metodun sağladığı en büyük kolaylık, ortaya çıkan yansımada kristalin farklı düzlemler takımına ait yansımaların birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir. Bu metot ile bazı yansımaların üst üste binmesi engellenir ve oluşan noktaların kolayca indisleşmesine yardımcı olur. Oluşan sıfır tabaka çizgisi, dönme eksenine paralel olan tüm düzlemlere karşılık gelir.

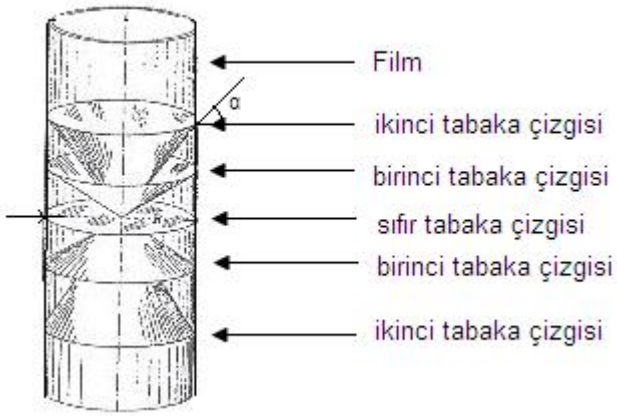


Şekil 3.12. Döner kristal metodu (Durlu, 1992)

Kristaldeki a ekseni dönme eksenine paralel ise, söz konusu çizgi (Okl) düzlemlerine karşıt gelecektir. Benzer şekilde (1kl) düzlemlerini gösteren çizgi, birinci çizgi olacak ve sıfır çizgisinin üzerinde yer alacaktır. Basit şekilde, genelleştirerek tanımlarsak: n. ci çizgideki yansımaların hkl indisleri; uvw kristalde dönme eksenine paralel olan eksenin indisleri olmak üzere,

$$hu + kv + lw = n \qquad (3.8.)$$

denklemini sağlamalıdır (Durlu, 1992).



Şekil 3.13. Döner kristal metodunda film üzerine çizgilerin oluşumu (Durlu, 1992)

3.7.3 Toz Kırınım Metodu

Bu yöntem, gelen tek dalgaboylu x-ışınları ile Bragg yasasını sağlayacak şekilde açılar yapan örgü düzlem takımlarının var olması durumunda uygulanabilir. Bur da kullanılan örnekler kristal yapılı olmalıdır yani çok sayıda kristal yapılı tanelerin bir araya gelmesiyle oluşmalıdır (Başaran, 1999). Toz haline getirilmiş kristallerin x-ışını kırınım verilerinden kristal hakkında aşağıdaki bilgiler toplanabilir:

1) Kristal malzemeyi oluşturan atomlar belirlenir,

2) Kırınım deseninin indislenmesi ile kristal yapı tanımlanabilir,

3) İndislenmiş kırınım deseninden ve düzlemler arası uzaklıktan örgü parametreleri bulunabilir,

4) Scherrer formülü kullanılarak toz taneciklerinin büyüklükleri hakkında bilgi edinilebilir,

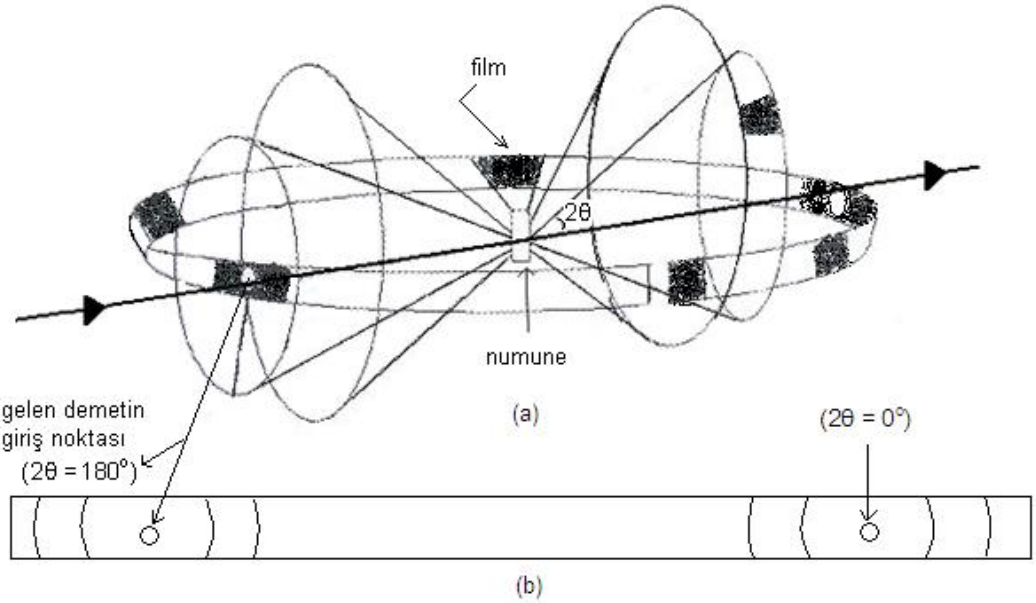
5) Malzemede bir yönelimin olup olmadığı başka düzlemlerden gelen yansımalarla kıyaslanarak öğrenilebilir,

6) Karışımın bağıl miktarlarının hesaplanması (fazların sayısal analizi) yapılabilir,

7) Yapıdaki safsızlıklar ortaya çıkarılabilir (Kabak, 2004).

Tanelerin yönelmesi rastgele ise, örgü düzlemlerinin herhangi bir takımı için, tanelerin bazıları gelen x-ışını ile θ Bragg açısı yapacak şekilde yönlenmişlerdir. Farklı tanelerdeki aynı düzlem takımlarından yansıyan demetlerin yeri, şekil 3.14(a)'da görüldüğü gibi, gelen ışının eksen kabul edilmesi halinde yarı tepe açısı 2θ olan bir koni olacaktır; x-ışını konisinin film ile kesişmesi fotoğraf üzerinde bir çizgi oluşturur. Toz fotoğrafının tipik bir örneği şekil 3.14(b)'de gösterilmiştir; her çizgi örgü düzlemlerinin farklı takımlarından oluşan kırınımı temsil eder. Yapı, ölçülen θ değerlerinden ve yansımalarının bağıl şiddetlerinden belirlenir. Toz yönteminin diğer bir uygulaması, şekil 3.14(b)'de Cok_{α} dubletinin çözülmesiyle kanıtlanan, hemen hemen geri-yansımış ışınım içinde elde edilen çok büyük bir çözme yeteneğinden kaynaklanır. Bragg denklemi $2d\sin q = nl$ göre θ açısı 90°'ye yakın olduğu zaman, d'nin kesin değerine çok duyarlıdır. Bu sebeple birim hücre boyutlarının çok kesin değerleri

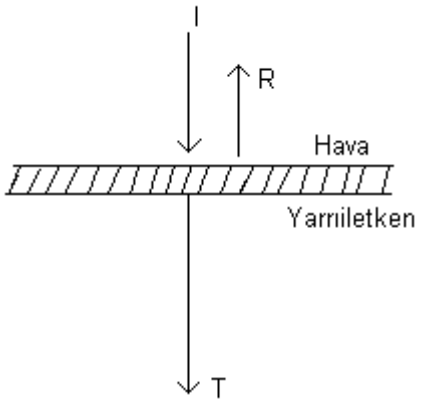
hemen hemen geri-yansımış ışınımdan elde edilebilir ve bu işlem önemli bir ısıl genleşme ölçüm yöntemini oluşturur (Başaran, 1999).



Şekil 3.14. Debye Scherrer toz metodu: (a) filmin gelen demet ve cisme nazaran durumu (b) açıldığında filmin görünüşü (Cullity, 1966)

3.8. Işığın Yarıiletkenlerle Etkileşmesi

Bir yarıiletken üzerine gelen monokromatik bir ışınım şekil 3.15' deki gibi güneş ışınları yatay duran bir yarıiletken üzerine normal olarak gelsin. Gelen ışınımların R kadarı geriye yansır, geri kalanı (T) ise yarıiletken içine girer. Yarıiletken içine giren ışınım, eğer ışınım enerjisi yasak enerji aralığından büyük ise ($h\upsilon > E_g$), elektron-deşik çiftleri oluşturarak yarıiletken tarafından soğurulur. Eğer $h\upsilon < E_g$ ise ışınım enerjisini yarıiletken atomlarına aktararak yarıiletkenin ısınmasına neden olarak yok olur.



Şekil 3.15. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım (Engin, 1995)

Bu soğurucu malzemenin kırılma indisi n_c=n-ik olarak verilir. k'ya sönüm katsayısı denilmektedir ve buradan (3.9) eşitliği sonucuna varılır.

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{3.9.}$$

Yarıiletken içine giren ışınımın şiddeti soğurulmalar nedeniyle azalır. Belli bir dalga boyunda ışığın soğurulması, ışığın şiddeti (foton akısı=birim yüzeye birim zamanda gelen foton sayısı) ile orantılıdır ve yarıiletkende foton akısının (Φ) azalışı

$$f(x) = f(x_0)e^{-a(x-x_0)} \tag{3.10.}$$

ile verilir. Dalga boyuna bağlı olan α'ya soğurma katsayısı denilmektedir. α, foton akısının ne kadar malzeme içine gireceği ile ilgili bir parametre olduğundan güneş pili tasarımında önemlidir.

$$E = E_0 e^{i2\Pi\nu(t-\frac{x}{v})} \tag{3.11.}$$

ile gösterilir. Dalganın yayılma hızı v ile ışık hızı c ve kırılma indisi n_c arasında

$$v = \frac{c}{n_c} \quad \text{veya} \quad \frac{1}{v} = \frac{n}{c} - \frac{ik}{c} \tag{3.12.}$$

$$E = E_0 e^{i2pvt} e^{-\frac{i2pxnv}{c}} e^{\frac{2pvkx}{c}} \tag{3.13.}$$

olur. (3.13) eşitliğindeki son terim sönüm çarpanıdır. Işınımın gücü, elektrik alanın karesiyle azaldığından (3.13) eşitliğinin karesi alınarak

$$E^2 = E_0^2 e^{-\frac{4pvk}{c}x} \tag{3.14.}$$

$$a = \frac{4pvk}{c} \tag{3.15.}$$

elde edilir. *v* ışınım frekansıdır (Engin, 1995).

3.9. Işığın Soğrulması

3.9.1. Doğrudan Bant Aralıklı Yarıiletkenler

Elektronun bir vadiden (değerlik bandından) diğer vadiye (iletim bandına) geçişinde h*v* enerjili fotonun soğrulmasıyla

$$E_f - E_i = hv \tag{3.16.}$$

İki vadi arasındaki soğurma geçişleri değerlendirildiğinde bu iki tepe arasında momentum-korunumlu geçişler meydana gelir. Yani elektronun bu geçişinde momentum veya dalga vektörü de korunur. Elektronun bantlardaki enerjisi:

$$E_f - E_c = \frac{p^2}{2m_e} \tag{3.17.}$$

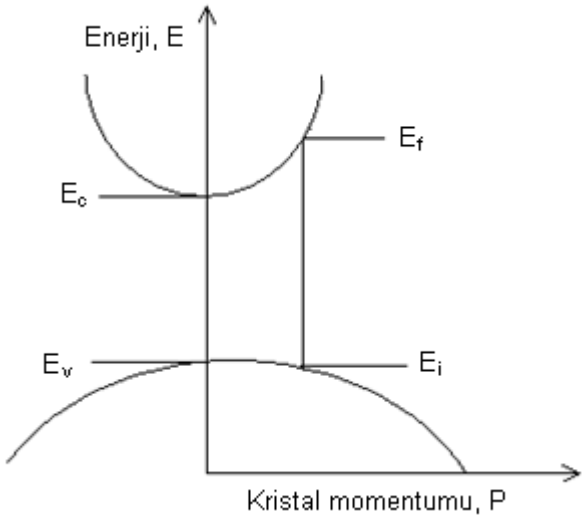
Deşiğin bandaki enerjisi:

$$E_v - E_i = \frac{p^2}{2m_h} \tag{3.18.}$$

Dolaysıyla doğrudan soğurma yukarıdaki iki denklemin taraf tafra toplanmasıyla aşağıdaki denklem elde edilir.

$$h\nu - E_g = \frac{p^2}{2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) \tag{3.19.}$$

Ayrıca doğrudan soğurma (3.19) eşitliği ile verilen kristal momentumunun özel bir değerinde olmaktadır.



Şekil 3.16. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken bir fotonun soğrulması (Engin, 1995)

Bir fotonun soğrulması hem fotonun enerjisine hem de elektronların bantlardaki yoğunluğuna bağlıdır. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken için soğrulma katsayısı teorik

$$a(h\nu) \cong A^*(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \tag{3.20.}$$

eşitliği ile verilmektedir. (3.20) eşitliğinde $\alpha(cm^{-1})$ olarak alındığında, $A^*=2.10^4$ $cm^{-1}(eV)^{-1/2}$ olan bir sabit olup hν ve E_g eV olarak alınır (Engin, 1995).

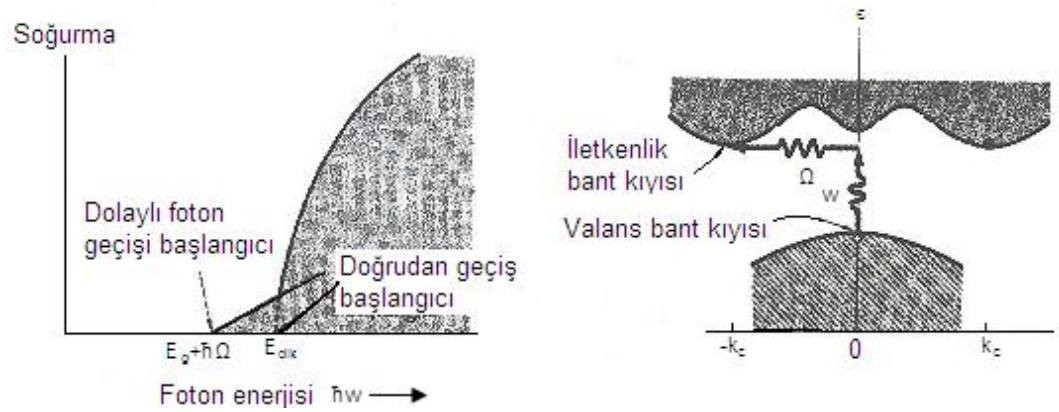
3.9.2. Dolaylı Bant Aralıklı Yarıiletkenler

Dolaylı soğurma olayındaki minimum enerji aralığı hesabı, aralarında büyük bir $\vec{k}_c$ dalga vektörü farkı olan elektron ve deşik durumlarını içerir. Burada, $\vec{k}_c$ iletim bandı kenarına karşılık gelen dalga vektörüdür. Dolaylı soğurma olayında, minimum enerji aralığında doğrudan bir foton geçişi, dalga vektörü korunumu koşuluyla sağlanamaz, çünkü bu enerji aralığında foton momentumu çok küçüktür. Ancak, bu olayda dalga vektörü $\vec{K}$ ve frekansı Ω olan bir fonon yaratılmışsa, korunum yasalarına göre

$$\vec{k}(foton) = \vec{k}_c + \vec{K} \approx 0 \qquad \hbar w = E_g + \hbar\Omega \tag{3.21.}$$

olmak zorundadır. Fonon enerjisi $\hbar\Omega$ genellikle E_g bant aralığından çok küçük olacaktır: çok büyük dalga vektörlü bir fonon bile kristal momentumu kaynağı olabilir, çünkü buna karşılık gelen enerjiler 0.01 ile 0.03 eV olup enerji aralığına kıyasla küçüktür. Sıcaklık yeterince yüksekse, gerekli foton kristalin ısısal çalkantısı ile zaten uyarılmış olur. Ayrıca, foton soğrulması ile aynı anda bir de fonon soğrulabilir. Optik ölçümler enerji aralığının doğrudan veya dolaylı olup olmadığını belirler. Şekil.3.17(a) Eşik enerjisi yakınında optik soğurma daha zayıf olur: $\hbar w=E_g+\hbar\Omega$ değerinde bir foton soğrulduğunda üç parçacık yaratılır: serbest bir elektron, serbest bir boşluk ve $\hbar\Omega$ enerjili bir fonon. E_{dik} enerjisi, fonon olmadan serbest bir elektron ve serbest bir boşluk yaratılması için eşik enerjisidir. Şekil 3.17(b) deki dolaylı geçiş hem foton ve hem de fononla olur, çünkü $\vec{k}$ uzayında valans ve iletkenlik bantları arasında geniş bir aralık vardır. Dolaylı geçişin eşik enerjisi gerçek bant aralığından daha büyük olur. Bant kıyıları arasındaki soğrulma için eşik enerjisi $\hbar w=E_g+\hbar\Omega$ olup, Ω frekansı $\vec{K} \approx -\vec{k}_c$ dalga vektörlü fononun frekansıdır. Diğer taraftan, yüksek sıcaklıklarda, ortam da zaten

var olan fononlar bir fotonla birlikte soğrulabilirler ve bu geçişin eşik enerjisi $\hbar w = E_g - \hbar\Omega$ olur (Kıttel, 1996).



Şekil 3.17. (a) saf yalıtkanların mutlak sıfır için dolaylı aralıklı kristalde optik soğurma (b) dolaylı bant yapısı (Kıttel, 1996)

3.10. Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Optik soğurma için Beer-Lambert,

$$a = \frac{1}{I(l)} \frac{dI(l)}{dx} \tag{3.22.}$$

şeklinde yazılabilir. Burada I(λ) ışık şiddetini, x ortam içinde alınan yolu, α ise soğurma katsayısını göstermektedir. Dik açı ile gelme halinde yansıma katsayısı

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \tag{3.23.}$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_2 ve n_1 ikinci ve birinci ortamların kırılma indislerinin gerçel kısmı, k ise sanal kısımı, R yansıma katsayısıdır. Görünür bölgede n, k dan çok büyük olduğu için k^2 terimi ihmal edilebilir. Böylece (3.23) eşitliği

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{3.24.}$$

halinde basitleşmiş olur. Örneğin üzerinde oluşturduğu camdan gelen soğurma teriminin etkisi, ölçüm sırasında fark ölçüm tekniği ile kaldırıldığından tabanın soğurması için düzeltme yapmaya gerek yoktur.

Girişim ihmal edildiği zaman d kalınlığındaki bir ince filme I_o şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içerisinde giren ışık miktarı I,

$$I = (1 - R)I_0 \tag{3.25.}$$

şeklinde yazılabilir. Film sonuna ulaşan ışık şiddeti ise

$$I = I_0(1 - R)e^{-ad} \tag{3.26.}$$

dir. Filmden geçen ışık miktarı

$$I = I_0(1 - R)^2 e^{-ad} \tag{3.27.}$$

ve geriye yansıyan ışık miktarı ise

$$I = R(1 - R)I_0 e^{-ad} \tag{3.28.}$$

dir. Bu şekilde iç yansımalar şekil de görüldüğü gibi devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir

$$I = R^{2n}(1 - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)ad} \tag{3.29.}$$

terimi kadar arttığı görülür. Bu katkılar göz önüne alınarak filmin toplam ışık geçirgenliğinin

$$I = (1-R)^2 I_0 e^{-ad} (\sum_n R^{2n} e^{-2nad} \quad (3.30.)$$

olduğu görülür ki bu ise geometrik bir seridir. Böylece toplam geçirgenlik

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-ad}}{1-R^2 e^{-2ad}} \quad (3.31.)$$

şekline indirgenir.
Optik yoğunluk aşağıdaki formülle tanımlanır.

$$\text{Optik yoğunluk} = \text{O.D.} = \log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.32.)$$

Aynı eşitlik geçirgenlik T cinsinden

$$T = 10^{-O.D.} \quad (3.33.)$$

şeklinde yazılabilir. (3.31) eşitliğinde içler dışlar çarpımı ile

$$TR^2 e^{-2ad} + (1-R)^2 e^{-ad} - T = 0 \quad (3.34.)$$

haline gelir. Burada $e^{-ad} = y$ tanımı yaparsak $e^{-2ad} = y^2$ olur ve (3.34) eşitliği

$$TR^2 y^2 + (1-R)^2 y - T = 0 \quad (3.35.)$$

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

$$y = \frac{-(1-R) + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \quad (3.36.)$$

Soğurma katsayısı bulunur. Böylece optik yoğunluktan geçirgenlik belirlenince (3.36) eşitliği kullanılarak soğurma katsayısı hesaplanabilir (Gümüş, 1998).

Bir dielektrik veya optiksel ortamın kırılma indisi, ışığın boşluktaki c ve ortamdaki hızı v'ye oranıdır: n=c/v. Bu denklem ve Maxwel denklemleri kullanılarak, bir örneğin kırılma indisi $n = \varepsilon_r \mu_r$ elde edilir. ε_r statik sabit (göreli dielektrik geçirgenlik) ve μ_r magnetik geçirgenliktir. Magnetik olmayan malzemenin $\mu_r = 1$ dir. Böyle malzemelerin kırılma indisi formülü $n = \sqrt{\varepsilon_r}$, olur. Belirli bir frekansta materyalin optiksel özellikleri dielektrik özelliklerine bağlı olduğundan önemli bir kavramdır. ε_r ışığın dalgaboyuna bağlıdır dolayısıyla kırılma indisi de ışığın dalgaboyuna bağlıdır ki bu dispersiyon olarak adlandırılır. Dispersiyona ek olarak, elektromagnetik dalga soğurucu veya saçıcı bir ortamdan geçerken kendi enerjisini kaybeder. Dalganın enerjisini kaybetme şekli farklı şekillerde olur örneğin fonon üretimi (örgü dalgası), photogeneration, serbest taşıyıcı soğurulması ve saçılması. Böyle materyallerde, kırılma indisi ışığın dalga frekansının kompleks bir fonksiyondur.

Reel parçası n ve imajiner parçası k (sönüm katsayısı olarak ifade edilir) olan N kompleks kırılma indisi kompleks göreli dielektrik geçirgenlik ile ilişkilidir,

$$e_r = e_r^{'} - ie_r^{''} \tag{3.37.}$$

$$N = n - ik = \sqrt{e_r} = \sqrt{e_r^{'} - ie_r^{''}} \tag{3.38.}$$

Dielektrik sabitinin (ε_r) imajiner kısmı ve real kısmı sırasıyla $e_r^{'}$, $e_r^{''}$dir ve yukarıdaki (1) denklemi aşağıdaki denklemi verir.

$$n^2 - k^2 = e_r^{'} \quad 2nk = e_r^{''} \tag{3.39.}$$

(Kasap, 2006)

3.11. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri

Bir maddenin elektriksel iletkenliği ve özdirenci, o madde için karakteristiktir. Eğer bir v_d ortalama sürüklenme hızı ile hareket eden bir pozitif hacimsel yük yoğunluna (j) ise, sürüklenme akım yoğunluğu

$$J = j v_d \tag{3.40.}$$

bağıntısıyla verilir. Burada J, C/cm^{2}s veya amper/cm^2 birimindedir. Burada pozitif yüklü deşiklerin oluşturduğu hacimsel yük yoğunluğunu,

$$J_p = j v_{dp} \tag{3.41.}$$

denklemi şeklinde yazılır. Burada J_p deşiklerden dolayı sürüklenme akım yoğunluğu ve v_p deşiklerin ortalama sürüklenme hızıdır. Bir yarıiletken malzemeye elektrik alan uygulandığında bir deşiğin (pozitif yüklü) hareket denklemi

$$F = m_p a = eE \tag{3.42.}$$

bağıntısıyla verilir. Burada; e: elektronun yükü, a: ivme, E elektrik alan, m_p: deşiğin etkin kütlesidir.

Eğer elektrik alan sabit ise, hızın zamanla lineer olarak artmasını bekleriz. Bununla birlikte, bir yarıiletkendeki yüklü parçacıklar, termal olarak titreşen örgü atomlarıyla ve iyonize olmuş kirlilik atomlarıyla çarpışırlar. Bu çarpışmalar veya saçılma olayları parçacığın hızının değişmesine yol açar.

Elektrik alandan dolayı kristal içerisindeki deşik ivmelenerek hızı artar. Eğer yüklü bir parçacık kristal içinde ki bir atomla çarpışırsa, bu parçacık enerjisinin tümünü veya büyük bir kısmını kaybeder. Yeni bir saçılmaya kadar bu parçacık tekrardan enerji kazanacak ve ivmelenmeye başlayacaktır. Bu işlem döngüsel bir şekilde devam edecektir. Bu işlem boyunca, parçacık düşük elektrik

alanlar için elektrik alanla direkt orantılı olan bir ortalama sürüklenme hızı kazanacaktır. Bu nedenle

$$v_p = m_p E \tag{3.43.}$$

bağıntısını elde edilir. Burada μ_p deşik mobilitesidir. Mobilite, bir elektrik alan içinde bir parçacığın sürüklenme hızının büyüklüdür. Mobilitenin birimi genellikle $cm^2/V.s$ olarak ifade edilir. (3.41) ve (3.43) denklemlerini bir araya getirilerek, deşikler için sürüklenme akım yoğunluğunu

$$J_p = j v_p = (ep)v_p = epm_p E \tag{3.44.}$$

Şeklinde yazabiliriz. Uygulanan elektrik alan ile deşiklerin sürüklenme akımı aynı yöndedir. Deşiklerin Sürüklenmesi ile ilgili yaklaşım aynı şekilde elektronlara da uygulanır. Elektronlar için

$$J_n = j v_n = (-ep)v_n \tag{3.45.}$$

bağıntısı yazılabilir. Burada J_n elektronlardan dolayı oluşan sürüklenme akım yoğunludur ve v_n elektronların ortalama sürüklenme hızıdır. Elektronların net yük yoğunluğu negatiftir. Bir elektronun ortalama sürüklenme hızı da küçük alanlar için elektrik alanla orantılıdır. Bununla birlikte, elektron negatif yüklü olduğundan dolayı, elektronun net hareketi elektrik alan yönüne zıttır. Bu nedenle

$$v_n = -m_n E \tag{3.46.}$$

Bağıntısı ile yazılır. Burada μ_n elektron mobilitesidir ve pozitif bir niceliktir.

$$J_n = (-en)(-m_n E) = em_n nE \tag{3.47.}$$

Şeklinde yazılabilir. Elektronlar için sürüklenme akımı, elektron hareketine zıt yöndedir. Fakat uygulanan elektrik alanla aynı yöndedir.

Elektronların ve deşiklerin her ikisi de Sürüklenme akımını oluştururlar. Bu yüzden de toplam sürüklenme akım yoğunluğu her bir elektron ve deşik sürüklenme akım yoğunluklarının toplamıdır.

$$J = e(m_n n + m_p p)E \tag{3.48.}$$

bağıntısıyla elde edilir. Saf yarıiletkenlerde serbest elektron sayısı kadar deşik oluştuğundan saf yarıiletken içindeki serbest taşıyıcı sayısı n=p dir. Akım yoğunluğu aşağıdaki denklem halini alır.

$$J = en(m_n + m_p) = sE \tag{3.49.}$$

Burada (3.49) denklemi ohm yasasdır ve σ yarıiletken maddenin iletkenliğidir. İletkenlik $(\Omega\text{-cm})^{-1}$ birimidir ve mobilite, elektron ve deşik konsantrasyonlarının bir fonksiyonudur. İletkenliğin tersi özdirençtir 'ρ' ile gösterilir. Birimi Ω.cm olarak gösterilir. Özdirenç denklemi;

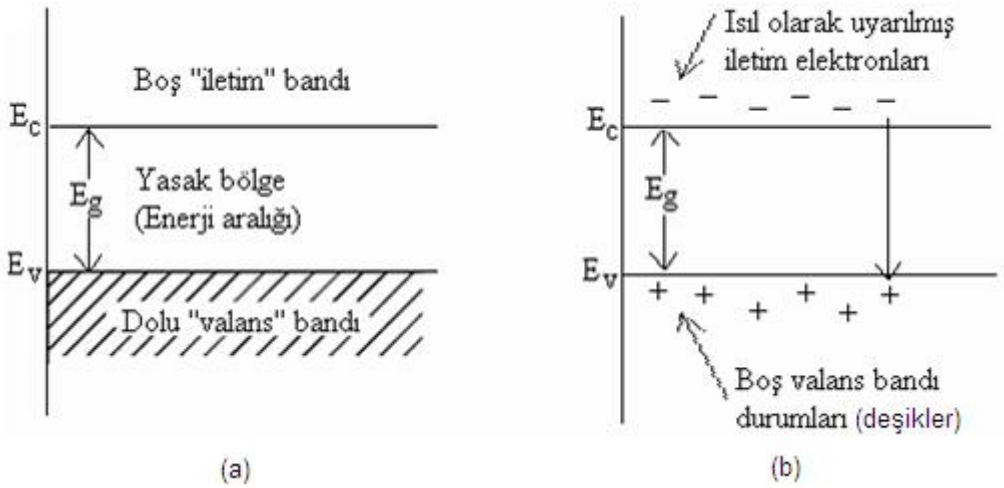
$$r = \frac{1}{s} = \frac{1}{e(m_n n + m_p p)} \tag{3.50.}$$

elde edilir (Sağlam, 2007).

3.12. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

Mutlak sıfır sıcaklığında bir yarıiletkenin elektronla tamamen dolu bir valans bandı ve tamamen boş bir iletim bandından oluşur. Ayrıca bu iki bant arasında dar bir yasak enerji aralığı (bandı) vardır (Şekil 3.18. (a)). Yarıiletken, mutlak sıfır sıcaklığında kısmen dolu bandı bulunmadığı için mükemmel bir yalıtkandır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda, valans bandından birkaç

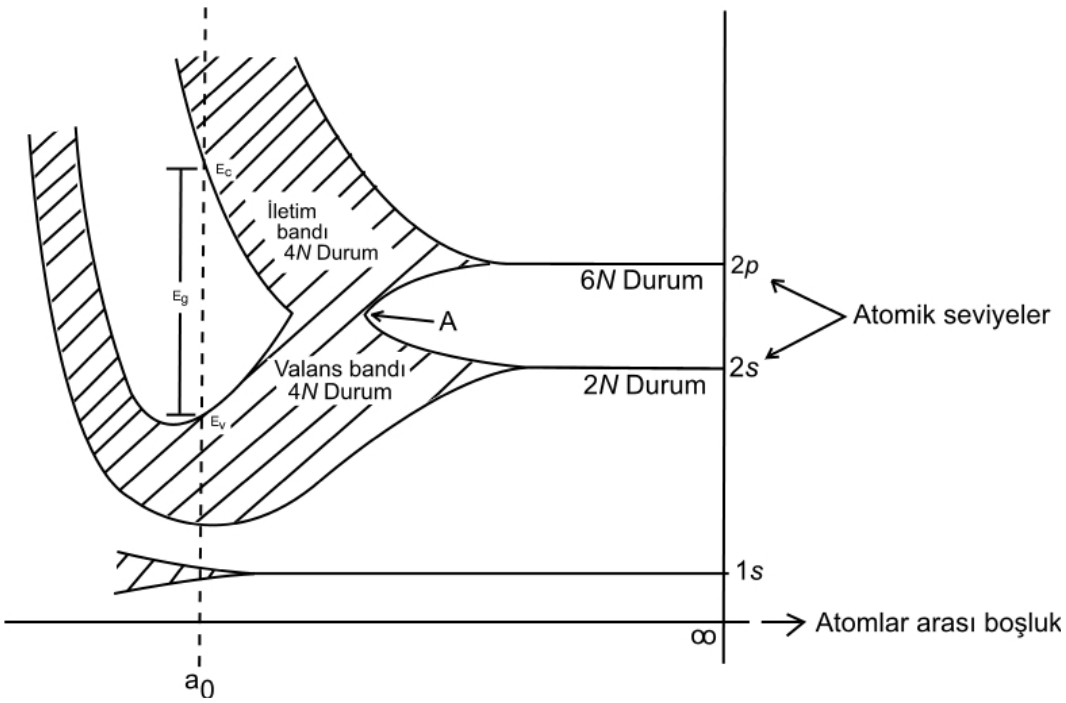
elektron yeterli ısıl enerjiyi soğurarak yasak banttan boş olan iletim bandına iletim elektronu olarak geçebilir. Valans bandında bu elektronlar arkalarında deşik (boşluk) bırakırlar. Sıcaklık iletime katkıda bulunan elektronların ve deşiklerin sayısını artırır. Bundan dolayı da elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olur.



Şekil. 3.18. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (0 K) ve (b) oda sıcaklığında (300 K) iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve deşikler (Göde, 2007)

Yarıiletkenlerin bant yapısını daha iyi kavramak için, benzer atomlarda oluşan bir kristal düşünüldüğünde, bu atomların elektronik seviyelerinin nasıl davranacağını bilmek gerekir. Bir kristalin Periyodik şekilde dizilmiş N tane atomu varsa ve bu atomlar birbirinden ayrıyken aralarında bir etkileşim meydana gelmez. Bunun sonucu olarak da bu sistemin izinli durumlarının uzayda N kez tekrar edilen tek bir atomun durumları gibi olacağı söylenebilir.

İki benzer atom birbirlerine yaklaşırken bunların elektronlarının dalga fonksiyonları üst üste gelmeye başlar. Pauli'nin dışarlama ilkesini sağlamak için, tüm spin-çiftlenimli elektronların durumları izole atomdaki değerlerinden biraz farklı enerjiler elde ederler. Böylece eğer N atom bir etkileşim menzilinde bir araya gelirse, aynı orbitalin 2N elektronu 2N farklı durumu işgal edebilir. Bunlar izole atomdaki gibi ayrı bir enerji seviyesi yerine, durumların bir bandını oluşturur.



Şekil 3.19. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu (Göde, 2007)

Durumların enerji dağılımı atomlar arası uzaklıkla kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Elmas yapıda kristalleşen karbon (elmas), germanyum ve silisyum gibi kovalent bağlı yarıiletkenlerde elektron ve deşik iletiminin fiziksel gösterimi Şekil 3.19 verilmiştir. Bu şekil elmasın hesaplanmış enerji bant yapısının atomlar arası uzaklığına karşı çizilir. 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 ve atomlar arası mesafe azaldığında için bu bantlar daha da genişler ve sonunda üst üste gelirler. Atomlar arası uzaklık azaldıkça, 2s ve 2p olan durumların sürekliliği bir kez daha 2 banda yarılır. Bu iki bandın her biri, şimdi tam olarak 4N durum içerirler. Atomlar arası denge uzaklığında (a_0), bu bantlar Eg genişliğinde bir "yasak enerji aralığı" 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 bandın daha alçak olanını doldurarak kristalin valans bandını oluşturur. Durumların elektron bulundurmayan üstteki bandına ise iletim bandı denir.

Normal şartlar, altında yasak enerji bölgesi elmasta 7 eV, silisyumda 1,2

eV, germanyumda 0.7 eV'luk genişliğe sahiptir. Yasak enerji aralığı sıcaklıkla çok az etkilenmesine rağmen sıcaklık etkisiyle kristal genleşirken enerji aralığının küçüleceği şekilde açıkça görülmektedir. Bu diyagramdan ayrıca, Eg yasak enerji aralığının basınç uygulanarak atomlar arası mesafe azaltılırken, E_g yasak enerji aralığının daha büyük olacağı ortadadır. Şekil 3.19'de A noktasından sonra 1s ve 2s bantlarının üst üste gelerek elektronik durumların s ve p karakterleri yok olmuştur. Bu nedenle de yarıiletkenin valans bandında, elektron dalga fonksiyonları s ve p dalga fonksiyonları iç içe girmiştir (Göde, 2007).

3.13. Kimyasal Depolamaya Genel Giriş

Kimyasal depolama; hazırlanılan bir çözelti içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu katı bir alttaban üzerine film depolama tekniğidir. Bu yöntem; ucuz, hazırlanması kolay ve gerekli aletleri herhangi bir kimya laboratuarında bulunmasından dolayı diğer tekniklerden daha avantajlı bir tekniktir. Kimyasal depolama yöntemiyle bir bileşik oluşturmak için dört temel unsur vardır. Bunlar;

1) Bileşik basit çökelmeyle oluşabilir. Bu genellikle iyonik reaksiyonla oluşturulan bir stoikometrik bileşiğin oluşumunu temsil eder,

2) Kullanılan çözeltide ki bileşik hemen hemen kararlı olmalıdır,

3) Bileşik çözeltide kimyasal olarak kararlı olmalıdır,

4) Çözeltideki reaksiyon serbest anyonlar tarafından gerçekleşiyorsa, bu anyonunun ani çökelmesini önlemek için yavaşlatılması gerekir. Eğer reaksiyon tipi kompleks-bozunma tipinde ise; metal kompleksinin çözülmesi de benzer şekilde yavaş meydana getirilmelidir.

Bunlar dışında daha birçok faktör alttaban üzerine filmin oluşup oluşmamasına etkiler.

Sülfitler oluşturulması için bir kimyasal depolama süreci; sülfür anyon kaynağı, metal iyonu ve baz içerikli alkali çözelti gerektirir. Kimyasal depolama sürecindeki en önemli etkenlerden biri reaksiyon hızını kontrol edebilmektir. Örneğin alttaban özerine CdS film üretebilmek için kimyasal reaksiyon yeterince

yavaş olmalıdır ayrıca bu yavaşlama, çözeltide büyük parçacıkların oluşmasını önler.

Kimyasal depolama tekniğiyle elde edilen filmlerdeki kristal boyutları çok küçüktür. Bundan dolayı da nanokristaller üretmek için mükemmel bir yöntemdir. Ayrıca nanokristaller ne kadar küçük olursa kuantizasyon boyut sergiler ki buda kristal boyutundaki azalmayla birlikte optik bant aralığındaki artıştır. Nanokristal boyutundaki filmlerin optik spektrumundaki değişmeler, depolama sürecinin farklı mekanizmaları üzerine bilgi elde edebilmek için kullanılır.

Örneğin CdS bileşiği ele alınırsa; çözeltide ki Cd tuzundan CdS elde etmek için H_2S ve Na_2S çözeltiye eklenerek sülfüt iyonları elde edilir. Çözelti çok seyreltilmezse hemen çökelme gerçekleşir. CdS oluşturmak için başka bir yolda Cd-thiocomplex'in çözünmesidir ve bu çözeltide serbest sülfit iyonlarına gerek duyulmaz. Ayrıca Cd-thiocomplexin bir sülfür atomu aracılığıyla Cd'a bağlanan bir bileşiktir. Kimyasal depolamada, kullanılan maddelerden biri tepkimenin yavaş oluşabilmesi için kullanılır. Yani çözelti içerisinde oluşan CdS molekülerinin alttaban üzerine yapışabilecek kadar yavaş oluşması içindir.

Depolama hızı, çözeltideki sülfütleri yavaşça oluşturulmasıyla yapılabilir. Sülfütlerin depolanma hızı, çözelti içindeki sülfit öncülleri yoğunluğuna, pH, çözelti sıcaklığı gibi birçok faktör tarafından kontrol edilebilir.

Kimyasal depolama asidik ya da alkali çözeltide meydana gelebilir. Fakat çoğu reaksiyon alkali çözeltide gerçekleşir. Çözeltideki metal iyonları kompleks olmalıdır. Eğer kompleks değilse, depolama çözeltisinde metal hidroksitin çökelmesine neden olur (Güneri, 2009).

3.13.1 Kimyasal Depolama Mekanizmaları

Metal kompleksin çözünmesi ve iyonik reaksiyonlar sonucu istenilen bileşiklerin oluşturulması olarak kimyasal depolama mekanizması ikiye ayrılabilir. Bunlarda kendi içlerinde iki ayrı sürece bölünebilir; izole edilmiş tek molekülün oluşumu yani bir parçacık veya kristal oluşumudur. Diğeri ise bir katı fazın arabuluculuğu, çoğunlukla metal hidroksittir.

Kimyasal depolama temelde basit bir çökelme reaksiyonu olarak düşünebilir. Birçok katyon sülfitünde çökelebilen H_2S, Cd tuzunun sulu bir çözeltisine eklenirse, sarı Cds aniden çökelir. Alkali sülfitler suda çözünebilirler. Böyle bir çökelme reaksiyon kabı ve alttaban üzerinde film oluşturmaz. Eğer oluşsa bile çok incedir. Cds filminin elde edilebilmesi için şartlar uygun hale getirilmelidir. Bunlardan en önemlisi bulk çözülmesi azaltılmalı veya yavaşlatılmalıdır. Bu chalcogenide öncülerinin amacıdır. Onlar metal chalgenidenin yavaş oluşumunu sağlayan chalcogenideyi üretir.

Chalcogenide iyonları oluşumuyla elde edilen filmler, genel olarak farklı süreçler aracığıyla meydana gelir (Güneri,2009).

3.13.2. İyon-İyon Mekanizması

İyon-iyon mekanizması sıralı iyonik reaksiyonlar sonucu meydana gelir ve en basit mekanizmadır. CdS bileşiği için $[Cd^{+2}][S^{-2}]$ CdS çözelti ürünü K_{sp} yi aşarsa (10^{-28}) o zaman çekirdekleşmenin kinetik problemleri ihmal edilebilir ve CdS katı faz olarak oluşur. Ancak tepkime alkali çözeltide meydana gelirse çözeltideki metal iyonları tutmak ve hidroksit çökelmesini engellemek için bir kompleks gereklidir. Chalcogenide öncülünün çözülmesini etkileyen başlıca faktörler; pH, sıcaklık, konsantrasyondur. Bu faktörler yoluyla CdS'ün oluşum hızı daha iyi kontrol edilebilir (Güneri, 2009).

3.13.3. Hidroksit Küme Mekanizması

Cd kompleksinin, $Cd(OH)_2$'in çökelmesini önlemesi gerekir. Eğer kompleks yoğunluğu, $Cd(OH)_2$ oluşumunu önleyecek kadar çok yüksek değilse bundan dolayı çok çok az $Cd(OH)_2$ oluşabilir. S^{-2} iyonuyla $Cd(OH)_2$'nin reaksiyona girmesi sonucu CdS oluşur.

$$Cd(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 \qquad (3.51.)$$

Sonrasında

$$Cd(OH)_2 + S^{-2} \rightarrow CdS + 2OH^- \quad (3.52.)$$

(3.53) deki reaksiyon, CdS (10^{-28}) K_{sp} $Cd(OH)_2$ ($2x10^{-14}$) kinden daha küçük olduğundan dolayı meydana gelir. Ayrıca farkı bir bakış açısıyla bakıldığında; CdS'ün oluşum enerjisi $Cd(OH)_2$ den daha negatiftir. Ek olarak thiourea çözünmesi için hidroksit kümesinin bir kataliz görevi yaptığı söylenebilir. Bu yüzden de sülfit oluşumu çözeltide ayrı olarak çekirdekleşmezler ve hidroksit yüzeyinde tercihli olarak gerçekleşecektir.

Mekanizma depolama sırasında değişebilir. Metal çözeltide azaldığı zaman kompleks/metal oranı artar ve katı hidroksit fazın çözeltide olmadığı bir noktaya geçebilir. Bundan dolayı da, eğer şartlar uygunsa iyon-iyon süreci meydana gelebilir (Güneri, 2009).

3.13.4. Kompleks-Çözünme Mekanizması

Chalcogenide öncülleri iyonlar oluşturmak dışında metal iyonlarıyla bile kompleks oluşturabilirler. Bölümün başında, iyon-iyon ve hidroksit küme mekanizmaları arasındaki fark göz ardı edilmiştir. Kimyasal depolama süreci iki temel mekanizmaya ayrılabilir; serbest sülfür iyonlarını katılımı ve serbest sülfitlerin meydana gelmeden bir metal/chalcogeni içeren kompleksin çözünmesi. Ayrıca bu iki sürecin arasındaki farkı tartışmak çok zordur.

Serbest chalcogenide sürecinde ise kompleks-çözünme mekanizması ya iyon-iyon (veya molekül-molekül olabilir eğer serbest iyonlara gerek duyulmazsa) yada katı- faz aralığı (Güneri, 2009).

3.13.5 Çekirdekleşme, Yapışma ve Film Büyütme

Alttaban üzerine çekirdekleşme ve film büyütme parametreleri kimyasal depolama sürecinin en az bilenen yönleridir. Kimyasal depolama bu açıdan

incelenecek olursa, iyon-iyon mekanizmasına ve hidroksit küme mekanizmaları üzerinde ayrı ayrı durulmalıdır. Bu mekanizmaların ortak birçok özelliği vardır. Fakat tartışılan prensipler chalcogenide ve kompleks-çözünme mekanizmaları için farklı incelenmelidir (Güneri, 2009).

3.13.6 İyon-İyon Büyütme

İyon- iyon sürecinde; çözelti içerisinde parçacık serbesttir ve bu çözeltide homojen bir şekilde çekirdekleşme olması için genellikle süper doyum gereklidir. Alttaban ve reaksiyon kabının duvarına çekirdekleşmeyi kolaylaştıran heterojenliğin seviyesini belirtir. Bu yüzden iyon-iyon süreciyle oluşan depolanmalar, alttabana veya diğer yüzeyler üzerinde tutunma eğilimi gösterirler. Çekirdekleşme için, yüzeyin bir katalizör görevi üstlendiği düşünülebilir

Van der waals çekici kuvveti bir alttaban üzerine depozit yapışmasıyla ilgili en önemli kuvvettir. Depolamanın başlangıcında depozit ve alttaban arasında özel kimyasal etkileşmeler gerçekleşebilir. Örneğin altın, bir alttaban olarak kullanıldığında S, Cd ve onların bileşikleri S(Cd)-Au bağlarını oluşturmak için altınla kimyasal olarak etkileşirler. Bu etkileşme altına depozitin iyi yapışmasına yardımcı olur. Tek tek kristalin yüzeyleri arasında elektrostatik ve kimyasal etkileşmeler dahi gerçekleşebilir. Mesela, polar kristallerin pozitif S(Cd) yüzeyinin ilgili yönelimleri uygunsa yanındaki kristalin negatif metal yüzeyiyle bağ kurabilir. Yinede güçlü iyonik çözeltilerde oluşturulan kristallerin birbirine yapışması için van der waals etkileşmesi genelde yeterlidir.

Çekirdekleşme alttaban üzerinde oluşur oluşmaz filmin büyümesi kolaylaşır. Bunun nedeni, depolanmanın temiz bir yüzey üzerinde daha hızlı meydana gelmesidir. Kristallerin birbirine temas etmesi sonucu oluşan engeller veya çözeltiden yüzey aktif maddesinin soğurulması gibi durumlar nedeniyle bloke olana kadar kristaller büyümeye devam eder. Birbirine yakın kristallerin etkileşmesi büyümenin bitmesine yol açan en büyük sebeptir (Güneri, 2009).

3.13.7. Hidroksit Mekanizması

Chalcogenidenin çekirdekleşmesinde katı bir faz yani metal hidroksit katı fazı zaten vardır. Süreç katı faz nedeniyle üzerinde bir yerdeğiştirme reaksiyonuyla meydana gelmesi nedeniyle bu süreç daha basittir. Bu hidroksit reaksiyonun ileri safalarında $Cd(OH)_2$, CdS ve özellikle dönüştürülen hidroksit alttabanına diffüze olur ve yapışır. Burada alttaban, depolanmanın ilk aşamasında kaplanmamış ya da zaten kaplı materyal olup yapışkan olabilir. Bu temelde kümeleşmeyle benzer bir süreçtir. CdS homojen olarak oluşur. Bunun nedeni hidroksitin başlangıç çekirdekleşmesi çözelti içerisinde homojen olarak oluşmasından kaynaklanır. Çökelme, izole edilmiş kristallerin yeterli bir şekilde genişleyerek kümeleşmesiyle oluşur.

Film oluşumu büyük kümelerin çökelmesinden önce, yüzey enerjileri yüksek olan parçacıklar yani tek nanokristaller veya küçük kümeleşmelerin alttabanın yüzeyine ulaştığında meydana gelir.

Optimize edilmiş deney parametresi ile bu kümeleşme ve homojen çökelme minumuma düşürülebilir veya uygun şartlarda tamamen durdurulabilir. Bu nedenle büyük çökelme bir hidroksit mekanizmasıyla durdurulur. Ayrıca bazı çökelmeler iyon-iyon sürecinde gerçekleşebilir (Güneri, 2009).

3.13.8. Depolanma Kinetikleri

Kimyasal depolamada parametreler depolanmadan depolanmaya farklılık gösterir. Bazı parametreler için depolanma süresi birkaç dakika iken bazıları içinde birkaç gün sürebilir.

Kimyasal depolama yöntemiyle oluşturulan filmlerin büyütülmesiyle ilgili çalışmalar depolanma sürecini üçe ayırmıştır. Bunlar sırasıyla;

a) Net bir şekilde büyümenin gözlenmediği sürecin başlangıcındaki giriş periyodu,

b) Çekirdekleşmenin başlamasıyla gerçekleşen yaklaşık olarak bir lineer büyüme,

c) Öncüllerin bitmesinden dolayı büyümenin olmadığı son basamaktır.

Bu tip bir büyüme, depolama mekanizmasında kendiliğinden gerçekleşir. İyon-iyon büyümesi için, bu süreci açıklamak daha kolaydır. Depolama, chalcogenide yoğunluğunun çekirdekleşmesine izin verecek kadar yüksek olduğunda başlar. Yeni çekirdekleşme oluşuncaya kadar büyüme yaklaşık olarak lineer bölgededir. Sınırlı öncüllerin tükenmeye başlamasıyla büyüme yavaşlayacak ve sonunda öncüllerin bitmesiyle büyüme duracaktır.

Yığılma mekanizması için, büyüme ve bitiş benzerdir. Ama başlangıç periyodu için kesin bir şey söylenemez. Depolanma çözelti içerisine alttaban daldırılmasıyla, alttaban üzerinde emilimin başlamasıyla hidroksit oluşumu başlar. Fakat deneyler bazen film büyümesinin bir müddet oluşmadığını göstermiştir. Film oluşumu, metal chalcogenide meydana getiren tepkime oluştuğunda başlar. Bunun belirli bir sebebi olmamasına rağmen, hidroksit parçacıklarının kendi aralarında bir film oluşturamamasından kaynaklanabilir. Metal cholcogenideyi oluşturan reaksiyon gerçekleştiği zaman film oluşumu başlar. Bu durumda, cholcogenide iyonun minimum bir yoğunluğuna tekrar ihtiyaç duyulabilir. Bazı çalışmalarda depolanma hızıyla ilgili olarak, hız sınır basamağının difüzyon değil de kimyasal bir süreç olduğu önerilmiştir, bu da alttaban yığılma türlerinin difüzyonundan ziyade sınırlanan basamak olarak chalcogenidenin oluşumuna yardımcı olur.

Çözelti içerisinde metal hidroksit elde edilemeyebilir. Ancak alttaban üzerine metal hidroksit depo edilebilir. Bu depolama için yüzey tabakasına, metal hidroksitin tutması gerekir.

Reaksiyon son aşamaya kadar sürdürülecek olursa, filmin kalınlığı birkaç 100 nm olur. Buda depolama parametrelerine bağlı olarak gerçekleşir. Cd iyonları içeren bir çözeltiye sülfit eklenerek CdS'ün birden çökelmesine neden olur ki bu yüzdende çözelti kabının ve alttaban duvarının yüzeyinde CdS filmi oluşmaz, oluşsa bile çok çok incedir. Eğer çözeltide çökelme homojen bir şekilde gerçekleşirse, o zaman çökelme son kalınlıktaki azalmayla birlikte filmi depolamak için tükenir. Böylece de iyon-iyon süreciyle, yığılma sürecine göre daha kalın bir film oluşturur. Eğer bu film daha kalın hale getirilmek istenirse, tekrar tekrar üzerine depolama yapılabilir. Kalınlık sınırlı olmalıdır. Çünkü kalın filmler alttaban tarafından soğrulma eğilimindedirler (Güneri, 2009).

3.13.9. Alttabanlar

Kimyasal depolama yöntemiyle, depolanacak filmler herhangi bir yüzey üzerine artı düzensiz bir şekle sahip alttaban üzerine rahatça depolanabilir. Yani alttaban genellikle önemsizdir. Bunlar kimyasal depolama için birer avantaj sağlar. Ama alttaban kararsızlığı ve kirliliği ise depolanacak filmi olumsuz yönde etkiler. Yapışkan bir film depolaya bilmek için alttaban doğası önemli bir faktördür. Çünkü farklı alttabanlara depolanacak bir film her alttaban üzerinde farklı yapışma etkisi ve bazı alttabanlara daha iyi bir yapışma gösterir. Pürüzlü yüzeyler, kontak için yüzey alan genişliği ve sahip oldukları yüzey deliklerine bağlı olarak depolanmanın ilk gerçekleştiği yerler olması ihtimalinin yüksekliğinden dolayı tercih edilirler. Oksitler (ITO ve kuarz) soğurma özelliklerinden dolayı oldukça reaktiftir. Bunun nedeni hidroksil yüzey gruplarının meydana getirdiği güçlü hidrojen bağlarıdır. Yapışmalar, farklı camlar için farlılık gösterir. Cam ve kuarz alttabana depozitlerin yapışmaları kıyaslanacak olursa kuarzın ki camdakinden daha fazladır. Kimyasal depolama sürecinin başında, camın metal iyonlarıyla çözelti içerisindeki iyonlar arasındaki değişime olasılığı, alttaban üzerine film oluşumu için önemli bir etkendir. En iyi alttabanlar metallerdir. Asil metaller tarafından altın chalcogenideleri güçlü bir şekilde soğrulurlar. Fakat asil olmayan metaller oksit tabakayla rahatça kaplanabilirler.

Filmin kristografik özellikleri genelde ortaya çıkmasa bile bazen alttabanının doğasına bağlıdır. Kristografik düzenli alttaban üzerine epitaksiyel büyütme yapıldığında, depolama epitaksiyel olmasa da filmlerin farklı yapılanması gerçekleşebilir.

Yığılmalar, alttaban örgüsüyle birlikte artı birbirleriyle de birleşme meydana getirirler. Bundan dolayı da bir epitaksiyel film iyon-iyon büyümesiyle büyüdüğü kabul edilir (Güneri, 2009).

3.14. Alttabanların Hazırlanması

Cam alttabanların temizliği önemlidir çünkü elde edilecek filmin özellikleri cam alttabanların temizlenme durumuna sıkı bir şekilde bağlıdır

(Gümüş, 1998). 76 mm x 26 mm boyutlarında cam alttabanlar kullanılmıştır. Cam alttabanların temizleniş sırası aşağıdaki gibi yapılmıştır.

a) Önce deterjanlı ılık suda yıkanıp daha sonra çeşme suyu ile durulandı

b)Seyreltilmiş nitrik asitte kısa bir süre bekletildikten sonra tekrar durulandı

b) İzopropil alkolde 3 dakika bekletilip ardında iyonize su ile durulandı

c) En son olarak ta etüde 100 ^{0}C de kurutuldu.

3.15. Kimyasal Depolama Yöntemiyle SnS_2 Filmlerinin Hazırlanması

$SnCl_2.2H_2O$, tampon (NH_3/NH_4Cl), triethonlamine (TEA), thioacetamide (TA), trisodyum sitrat tuzu ve saf suyun belirli oranlarda alınıp sürekli karıştırılmasıyla elde edilen çözelti, SnS_2 ince filmi oluşturmak için kullanıldı. Seyreltik nitrik asitte bekletilip sonra çeşme suyu ile durulanıp daha sonra da diyonize sudan geçirilip kurutulan banyolar içine temizlenilen 76-26 mm cam alttabanlar dik bir şekilde yerleştirilmiştir. Dik yerleştirilmesinin nedeni, cam alttabanın her iki yüzeyinde de homojen bir şekilde filmin oluşmasını sağlamaktır. Üzerine film depolanan alttabanların bir yüzeyi nitrik asitle temizlenip saf sudan geçirildikten sonra kurutulmaya bırakıldı. Oluşan filmlerin kahverengi olduğu görüldü.

Filmlerin; depolama süresi, sıcaklık, çözelti karıştırma süresi ve öncül madde oranları değiştirilerek elde edildi ve film kalitesinin neyin belirdiği tespit edilmeye çalışıldı (Güneri, 2009).

3.16. Kimyasal Reaksiyon

SnS_2 üretimi için kullanılan öncü maddelerden biri olan $SnCl_2.2H_2O$ bileşiği Sn kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu bileşik $SnCl_4.5H_2O$ ya göre daha ucuz ve $SnCl_4.5H_2O$ %33.9 Sn içerirken $SnCl_2.2H_2O$ % 52.9 Sn içermesidir. Aynı zamanda $SnCl_2.2H_2O$ genelde iyonikken $SnCl_4.5H_2O$ kovalent olup tuz değildir. TEA, Sn'nin çözeltide yavaş oluşmasını sağlayarak tepkimeyi yavaşlatılıyor ve çökelmenin hemen olmasını engelliyor. Kimyasal depolamanın

temel prensibine göre eğer çökelme çok hızlı olursa alttaban üzerinde film oluşmaz oluşsa bile oldukça ince olur. (TSS) trisodyumsitrat bileşiği metal bağların düzenlenmesi için kullanıldı. pH değerini sabitlemek içinde tampon kullanıldı ve tüm deneysel çalışma boyunca pH değeri 10.7 de tutuldu. $SnCl_2.2H_2O$, tampon (NH_3/NH_4Cl), triethonlamine (TEA), thioacetamide (TA), trisodyumsitrat tuzu ve saf su karışımı sürekli karıştırıldıktan sonra 25' lik banyolar içine boşaltılmıştır. Banyolar içine boşaltılan çözeltinin süt beyazından kahverengine doğru renk aldığı ayrıca alttabanların ve banyolarında yüzeyinde kahverengi film depolandığı gözlenilmiştir (Güneri, 2009)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. SnS_2 İnce Filmlerin X-Işını Çalışmaları

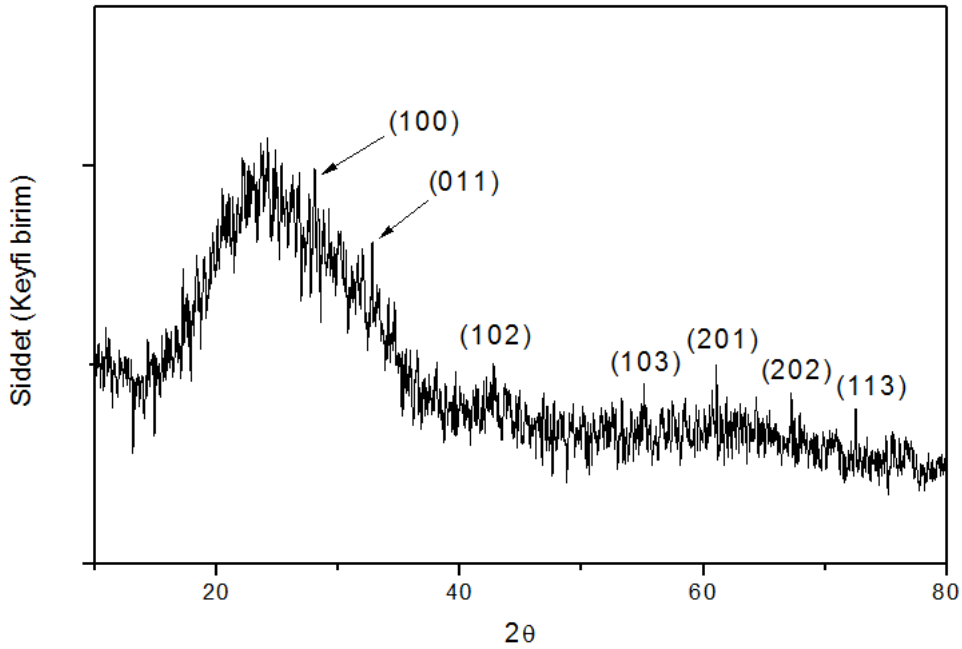
Kimyasal depolama metodu ile elde edilen filmlerin X-ışını analizleri İnönü Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Rigaku RadB difraktometre sistemi ($CuK\alpha_1$, 1.5405 Å, 30 kV, 15 mA, tarama hızı 6 derece/dakika) ile otomatik veri hafızası kullanılarak 2θ=10°-80° aralığında yapıldı. X-ışını analizleri sonucunda elde edilen kırınım deseninden yararlanarak ince filmlerin yapısal özellikleri belirlendi. Dikey eksen kırınım sinyal şiddetini, yatay eksen q Bragg kırılma açısı olmak üzere $2q$ 'yı göstermektedir.

Depolama sıcaklığı 40 ^oC 'de ve depolama süresi 20 saat olarak sabitlenen SnS_2 ince filmler 1 M $SnCl_2 \cdot 2H O$ den 5 ml, 1 M thioacetamideden 5 ml, 3.75 M trietholamineden 10 ml ve 0.66 M trisodyum sitrat tuzundan 0.5 ml kullanılarak depolama banyosu hazırlandı. Bu banyoya filmin oluşumunda tamponun etkisini belirlemek için değişik oranlarda (2 ml, 3 ml ve 4 ml) pH=10.38 olarak ayarlanan tampon (NH_3/NH_4Cl) eklendi. Depolama banyosunda 2 ml tampon olan filmin x-ışını kırınımı (XRD) spektrumu Şekil 4.1.'de gösterildi. Şekilden görüldüğü gibi geniş tepe yaklaşık $2q$ =10° ve $2q$ =40° arasında ve filmin amorf doku içinde küçük polikristallerden oluştuğu görülmektedir. $2q$ = 40° - 80° arasında $2q$ =28.02^o, $2q$ =32.76^o, $2q$ =42.74^o, $2q$ =55.1^o, $2q$ =61.06^o $2q$ =67.26^o ve $2q$ =72.52^o de küçük pikler görülmektedir. Bu açılar yardımı ve Bragg eşitliği,

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (4.1.)$$

kullanılarak bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralıkları bulundu. Bulunan, $2q$ ve d değerleri SnS_2 nin PDF 83–1706 ve PDF 83-1705 standart kartlarındaki değerler ile karşılaştırıldı bu değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görüldü. SnS_2 ince filmin hegzagonal fazda küçük polikristallerden oluştuğu söylenebilir. 40 ^oC de 20 saatte 2 ml tampon kullanılarak elde edilen SnS_2 ince filmin

bulunan d (düzlemler arası uzaklık) değerleri ve atom düzlemleri Çizelge 4.1 de görülmektedir.



Şekil 4.1. 40 ^{o}C de 20 saatte 2 ml tampon kullanılarak depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni.

Çizelge 4.1. 40 ^{o}C de 20 saatte 2 ml tampon kullanılarak elde edilen SnS_2 ince filmin 'd' değerleri ve düzlemleri.

2θ (^{o})	Standart 'd'değerleri (Å)	Hesaplanan 'd' değerleri (Å)	(hkl) düzlemleri
28.02	3.13	3.18	(100)
32.76	2.74	2.73	(011)
42.74	2.10	2.11	(102)
55.10	1.62	1.66	(103)
61.06	1.50	1.51	(201)
67.26	1.38	1.39	(202)
72.52	1.30	1.30	(113)

4.1.1. SnS_2' nin Örgü Parametreleri Hesabı

Yapılan X-ışını ölçümlerinden elde edilen sonuçlar SnS_2 filmlerinin küçük polikristallerden ve hegzagonal fazda kristalleştiği bulundu. Hegzagonal kristal yapının birim hücreleri a=b≠c gibi iki değişken parametre ve düzlemler arası uzaklığı,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (4.2.)$$

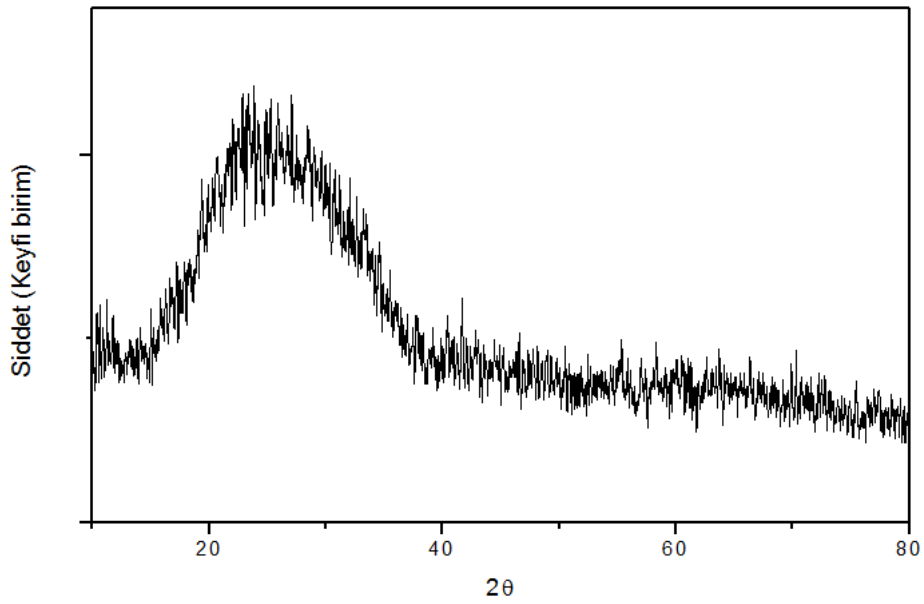
eşitliği ile karakterize edilir (Cullty,1966). 40 ^oC de 20 saatte 2 ml tampon kullanılarak elde edilen SnS_2 ince filminin X-ışını kırınım deseninden bulunan (hkl) düzlemleri ve d değerleri yukarıdaki denklemde yerine yazılarak a=b ve c örgü parametreleri bulundu**.** Hesaplanan bu değerin SnS_2 nin PDF 83–1706 ve PDF 83-1705 kartlarındaki verilen standart a=b ve c değeri ile uyum içinde oldukları görüldü.

Çizelge 4.2. 40 ^oC de 20 saatte 2 ml tampon kullanılarak elde edilen SnS_2 ince filmin örgü parametreleri.

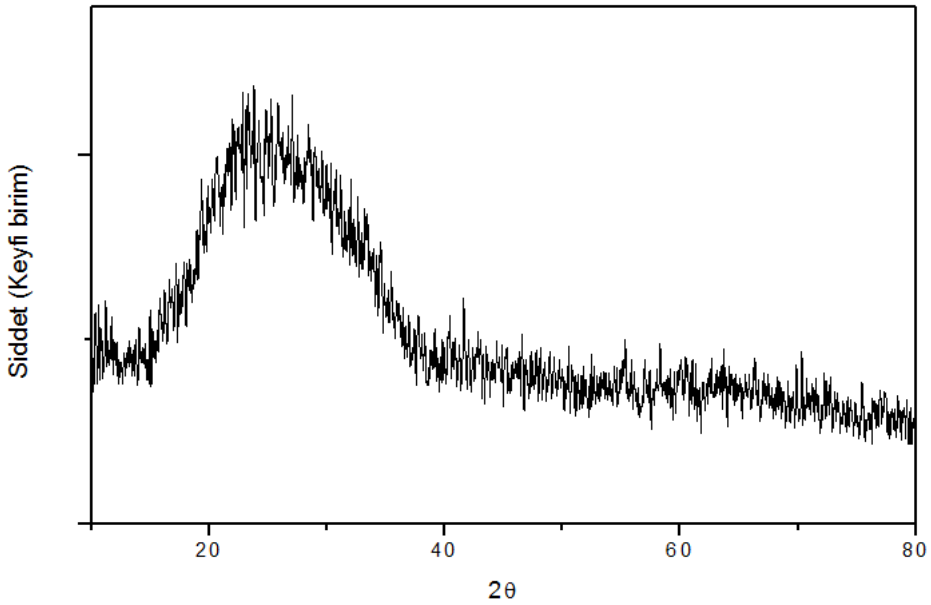
Standart örgü parametreleri (Å)	Hesaplanan örgü parametreleri (Å)	(hkl) düzlemleri
a=b=3.61, c=5.68	a=b=3.67, c=5.93	(100)
a=b=3.67, c=5.93	a=b=3.57, c=5.77	(011)
a=b=3.67, c=5.93	a=b=3.57, c=5.78	(102)
a=b=3.63, c=5.88	a=b=3.63, c=5.87	(103)
a=b=3.67, c=5.93	a=b=3.60, c=5.82	(201)
a=b=3.63, c=5.88	a=b=3.64, c=5.88	(202)
a=b=3.67, c=5.93	a=b=3.55, c=5.74	(113)

4.1.2. Çözeltideki Tampon Miktarının Filmlerin Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisi

SnS_2 ince filmler depolama sıcaklığı 40 ^oC 'de ve depolama süresi 20 saat olarak sabitlenen 1 M $SnCl_2 \cdot 2H$ O den 5 ml, 1 M thioacetamideden 5 ml, 3.75 M trietholamineden 10 ml ve 0.66 M trisodyum sitrat tuzundan 0.5 ml kullanılarak depolama banyosu hazırlandı. Bu banyoya filmin oluşumunda tamponun etkisini belirlemek için değişik oranlarda (2 ml, 3 ml ve 4 ml) pH=10.38 olarak ayarlanan tampon çözeltisi (NH_3/NH_4Cl) eklendi. 2 ml, 3 ml ve 4 ml tampon çözeltisi ile elde edilen filmlerin X-ışını kırınımı desenleri sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 te verilmiştir. Şekillerden görüleceği gibi çözeltilerdeki tampon miktarının artışı ile filmlerin X-ışını şiddetinde, $2q = 10^o$-40° de bir miktar artış olmuş fakat kırınım piklerinde fazla bir değişikliğe neden olmamıştır. Yine filmler $2q = 10^o$ ve $2q = 40^o$ aralığında amorf doku içinde küçük polikristallerden oluşmuştur. $2q = 40^o$-80° aralığında SnS_2 ince filmleri küçük polikristallerden oluştuğu görülmüştür.



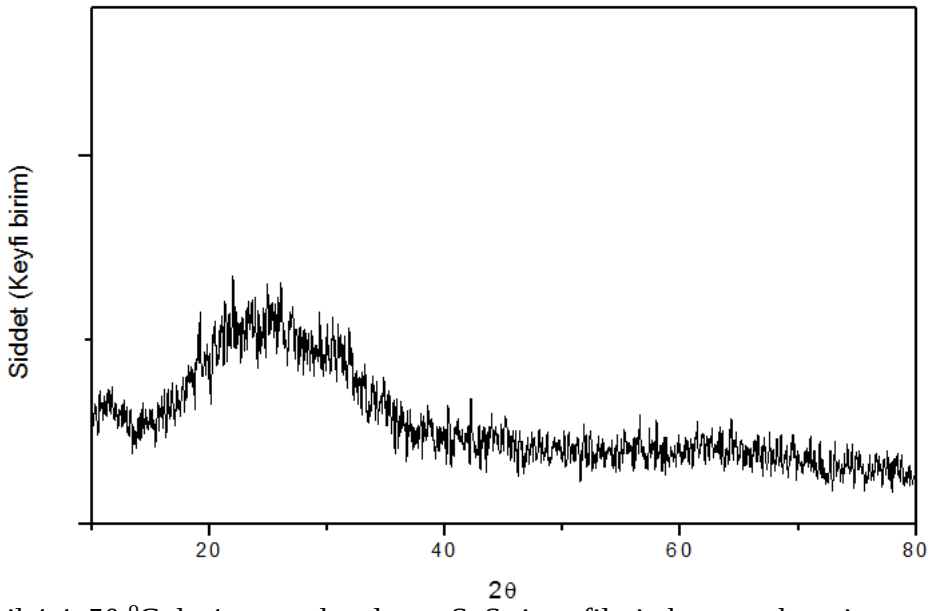
Şekil 4.2. 40 ^oC de 20 saatte 3 ml tampon kullanılarak depolanan SnS_2 ince filmlerin kırınım deseni



Şekil 4.3. 40 ^{o}C de 20 saatte 4 ml tampon kullanılarak depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni

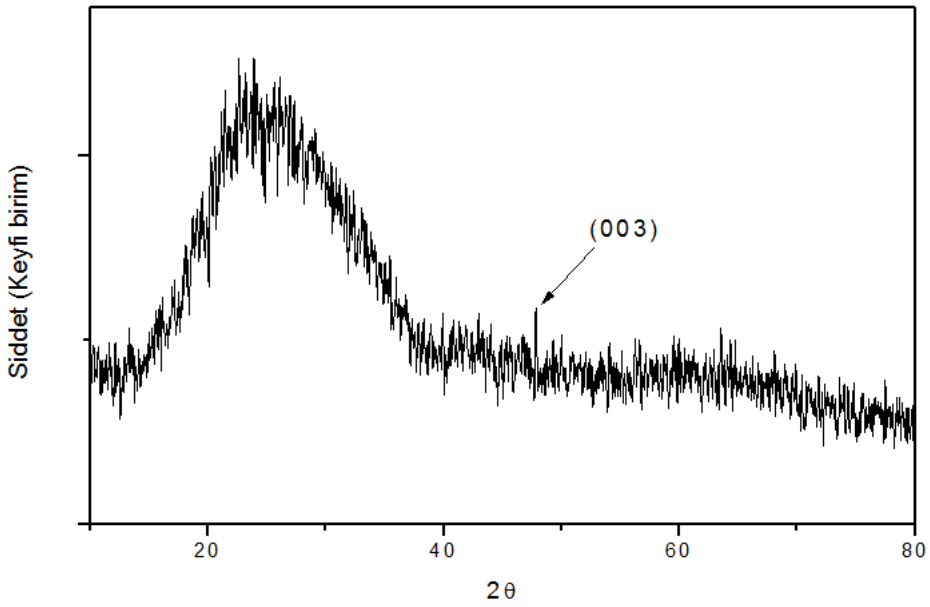
4.1.3. Depolama Sıcaklığının SnS_2 İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisi

Depolama süresi 4 saat olarak belirlenen ve 1 M $SnCl_2.2H\,O$ den 5 ml, 1 M thioacetamideden 15 ml, 3.75 M trietholamineden 15 ml ve 0.66 M trisodyum sitrat tuzundan 0.8 ml ve pH=10.38 olarak ayarlanan tampondan (NH_3/NH_4Cl) 3 ml kullanılarak depolama banyosu hazırlandı. Filmler diğer çalışmadaki gibi amorf cam alttabanlar üzerine 50 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C depolama sıcaklıklarında depo edildiler. 50 °C de depo edilen filmin XRD deseni Şekil 4.4 de gösterildi. Şekilden görüldüğü gibi geniş tepe yaklaşık $2q$ =10° ve $2q$ =40° arasında ve filmin amorf yapı içerisinde küçük polikristallerden oluştuğu ve $2q$ =40°-80° arasında ise polikrisallerden oluşan çok küçük pikler görülmektedir.



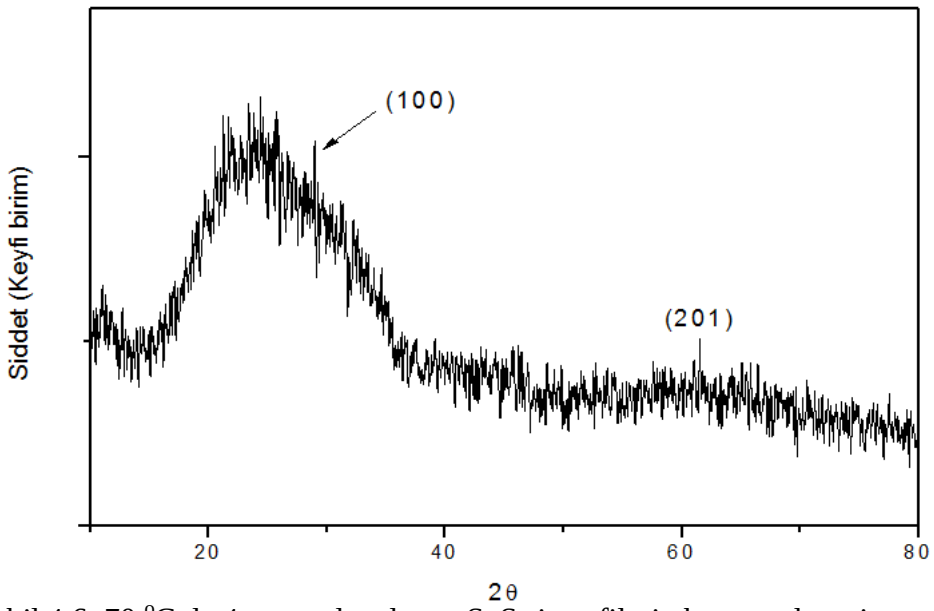
Şekil 4.4. 50 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni.

Depolama koşulları aynı kalacak şekilde 60 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni Şekil 4.5' te gösterildi. Şekildeki geniş tepenin ($2q$ =10° ve $2q$ =40°) kırınım şiddetinin bir miktar yükseldiği görülmüştür. Yine $2q$ = 40° - 80° arasında birçok polikristallerden oluşan küçük pikler görülmektedir. Ayrıca $2q$ = 47.82^{o} de (003) piki görülmektedir. Bragg eşitliği kullanılarak bu pikten sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralığı 1.9 Å, örgü parametreleri a=b= 3.52 Å ve c= 5.70 Å olarak bulunmuştur. Bu değerler SnS_2 nin PDF 83-1706 standart kartındaki değer (d=1.89 Å, a=b=3.61 Å ve c=5.68 Å) ile uyum içindedir.



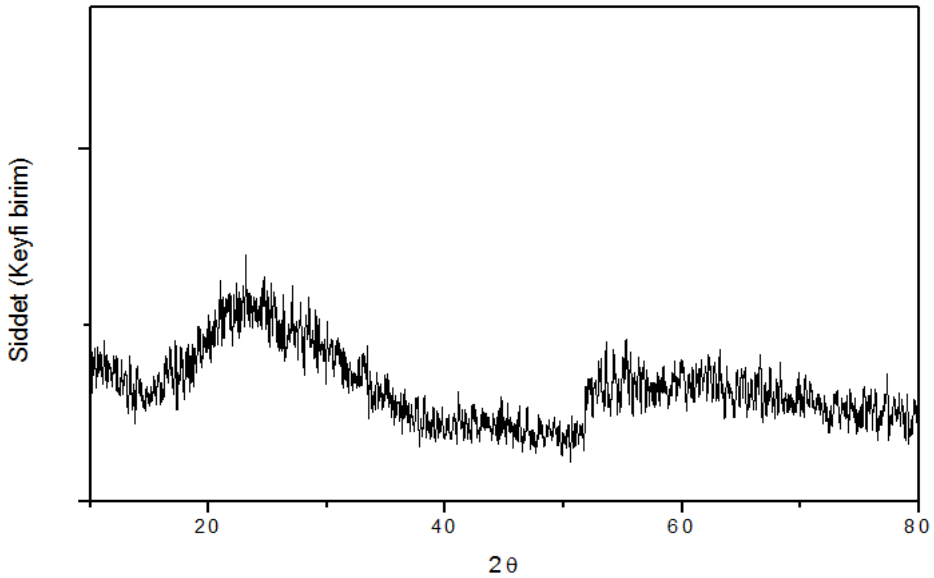
Şekil 4.5. 60 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni.

Depolama koşulları aynı kalacak şekilde 70 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni Şekil 4.6' da gösterildi. Şekildeki geniş tepenin ($2q$ =10° , $2q$ =40°) kırınım şiddetinin bunda da bir miktar yükseldiği görülmüştür. $2q$ =28.94^{o} ve $2q$ =61.52^{o} de sırasıyla (100) ve (201) pikleri görülmektedir. Bragg eşitliği kullanılarak bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralıkları sırasıyla 3.08 Å ve 1.51 Å, örgü parametreleri sırasıyla a=b= 3.56 Å ve c= 5.76 Å ve a=b=3.61 Å, c=5.84 Å olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler SnS_2 nin PDF 83-1706 standart kartındaki değer ile (d=3.13 Å ve d=1.509 Å, a=b=3.61 Å ve c=5.68 Å) uyum içindedir.



Şekil 4.6. 70 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni.

Depolama koşulları aynı kalacak şekilde 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni Şekil 4.7' de gösterildi. Şekildeki geniş tepenin ($2q$ =10° ve $2q$ =40°) kırınım şiddetinin 60 ^{o}C ve 70 ^{o}C deki örneklere göre gözle görülür bir miktarda düştüğü görülmektedir. Yine bu filminde amorf doku içinde küçük polikristallerden oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.7. 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmin kırınım deseni.

4.2. SnS_2 İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri

İnce filmlerinin yüzeysel özellikleri film eldesinde kullanılan yönteme, çözelti konsantrasyonuna, alttaban ve sıcaklığına sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu parametreler aynı zamanda filmin elektriksel ve optiksel özelliklerini etkilemektedir. SEM incelemesi sonucunda elde edilen filmin yüzey görünümü, tabana tutunması, homojenliği ve yüzey kusurları hakkında bilgi edinilebilir. İnönü Üniversitesinde bulunan EVO40-LEO bilgisayar kontrollü dijital taramalı elektron mikroskobu ve Erciyes Üniversitesinde bulunan LEO440 bilgisayar kontrollü dijital taramalı elektron mikroskobu kullanılarak depolanan SnS_2 filmlerin, yüzey morfolojilerinin görüntüleri alındı. Numuneler aşağıdaki şekilde hazırlandı.

1-Kesme cihazla, büyüklüğü uygun olmayan örnekler alüminyum ve elmas uçlu bıçakla büyüklüğü uygun hale getirilir.

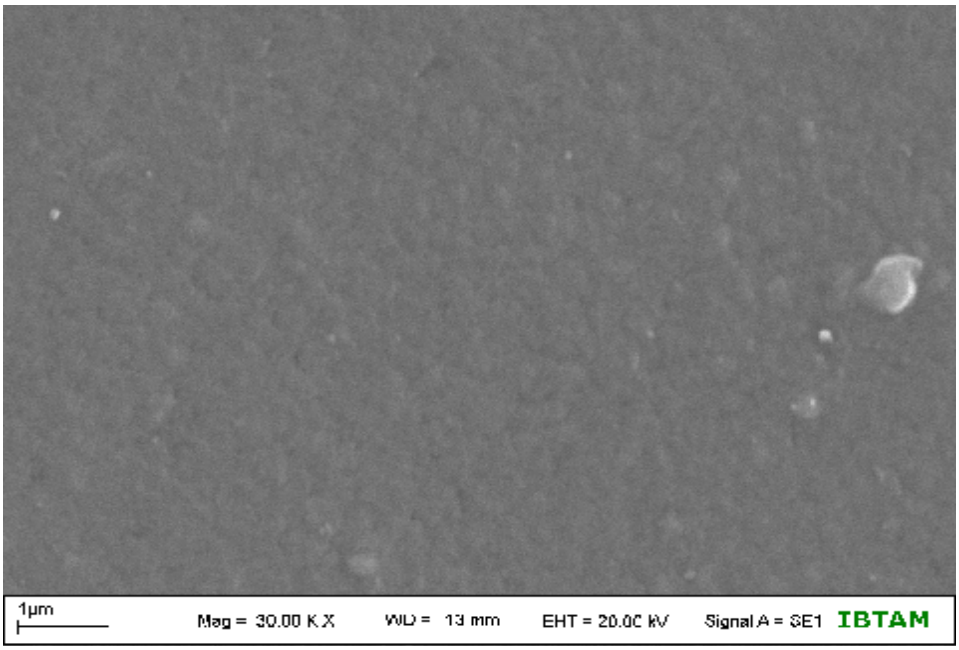
2-Kalıplama cihazla, parlatma işleminde veya mikroskoba monte etme işleminde zorluk çekilecek küçük örnekler kalıplanarak, hem otomatik parlatma diskine sığacak hale getirilir hem de daha kolay monte işlemi sağlanır. Örneğin bu aşamada ki işlemleri 15dk. sürer.

3-Parlatma cihazı ile analizi yapılacak örneklerin yüzeyleri 1 mm mertebesinde parlatılabilir ve daha pürüzsüz bir yüzey elde edilebilir. Örneğin bu aşamadaki işlemleri, özelliğine göre değişmekte olup parlatılması 15-20 dakika sürer.

4-Püskürtme cihazı ile iletken olmayan örnekler, iletken bir tabaka (C, Au-Pd) ile kaplanır. Örnek, bu aşamada vakum altına alınır. Vakum altında alındığı için örneğin özelliğine göre kaplama işlemi ortalama 10 dakika sürer.

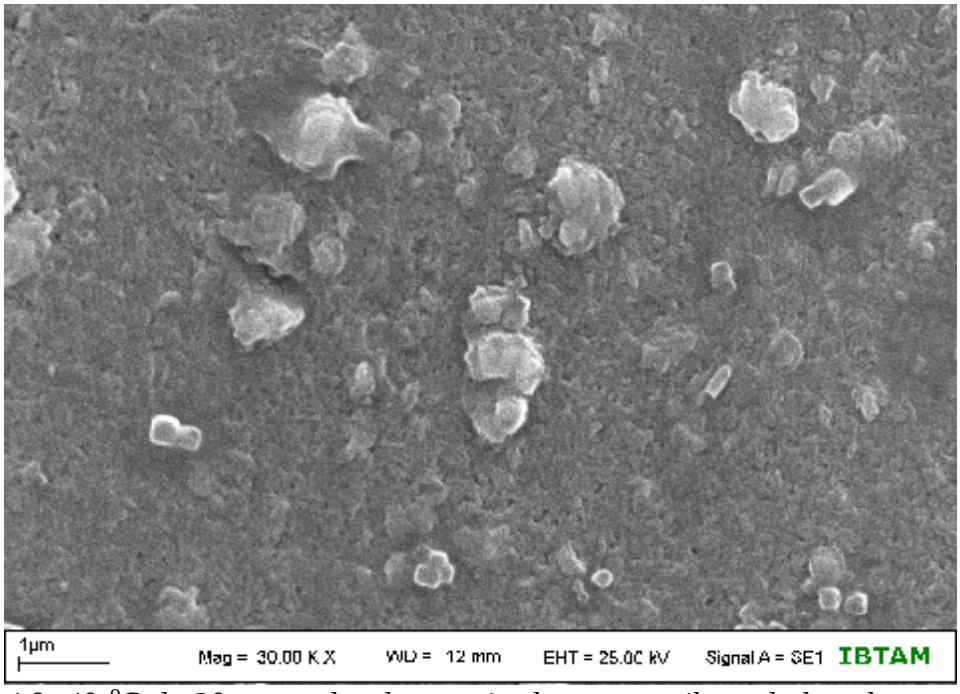
5-Critical point drier cihazı ile örneklerin şeklini ve yapısını bozmadan kurutularak SEM 'de incelenecek hale getirilir.

Depolama banyolarındaki tampon oranları 3 ml ve 4 ml olan ince filmlerin 30.00 KX büyütme oranında SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.8. ve Şekil 4.9 da gösterildi.



Şekil 4.8. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanmış 3 ml tampon miktarıyla hazırlanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü.

40 ^{o}C de, 20 saatte ve depolanma banyosunda 3 ml tampon kullanılmış SnS_2 ince filmin Şekil 4.8. deki yüzey morfolojisi görüntüsünden filmi oluşturan taneciklerin oldukça küçük ve homojen bir geometriye sahip olduğu görülmektedir. Taneciklerin küçük olması ince filmlerin amorf yapıda oluşmasına neden olduğu birçok araştırmacı tarafından gözlenmiştir. [Wang, 2003]. İlgili ince filme ait olan XRD deseni (Şekil 4.2.) de küçük tanecikli yapıların amorf yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır.



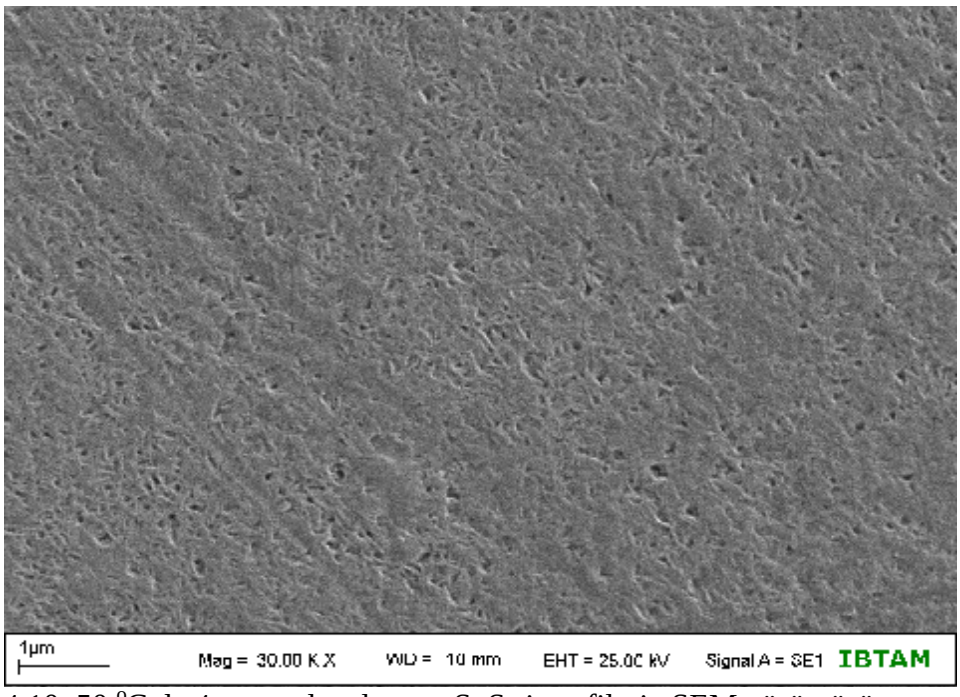
Şekil 4.9. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanmış 4 ml tampon miktarıyla hazırlanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü.

40 ^{o}C de, 20 saatte ve depolanma banyosunda 4 ml tampon kullanılmış SnS_2 ince filmin Şekil 4.9. da yüzey morfolojisi gösterilmiştir. Şekle göre filmde düzenli bir yapı oluşmadığı görülmektedir. Bu düzensiz yapı filmin amorf bir yapıya sahip olmasına neden olmuş olabilir.

40 ^{o}C de, 20 saatte ve depolanma banyosunda 4 ml tampon kullanılmış SnS_2 ince filmin Şekil 4.9. deki yüzey morfolojisi görüntüsü 3 ml tampon kullanılmış SnS_2 ince filmin (Şekil 4.8.) görüntüsüyle karşılaştırıldığında taneciklerin biraz daha büyüdüğü görülmektedir. Bu da yapının X-ışınlarında değinildiği gibi amorf doku

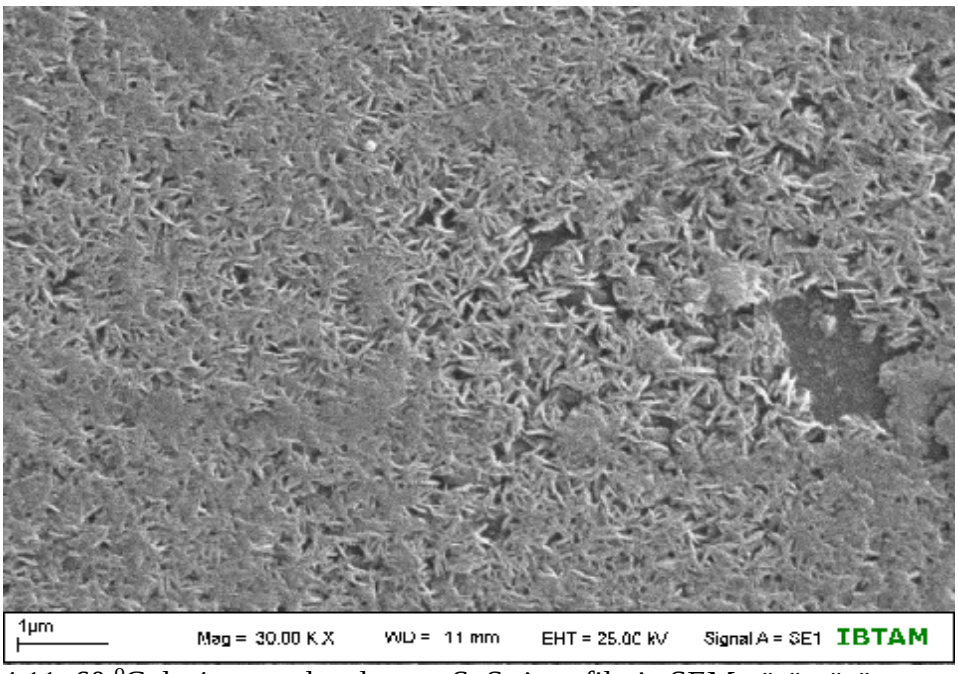
içinde küçük polikristallerden oluştuğunu göstermektedir. Her iki filmin yüzeylerinde çatlaklar görülmemektedir. Eğer azot ortamında uygun sıcaklıklarda bu filmler tavlanırsa, filmlerin amorf yapıdan kristal yapıya dönüşmesi beklenebilir.

50 ^{o}C de, 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü Şekil 4.10 da gösterildi. Şekil 4.10 incelendiğinde filmi oluşturan taneciklerin düzenli bir yapıda değil de yığılma şeklinde cam alttabanla birleştiği ve yüzey de az da olsa boşluklar oluştuğu görülmektedir. Taneciklerin bu düzensiz yığılmaları filmin Şekil 4.4 de görüldüğü gibi amorf doku içinde küçük polikristal yapıya sahip olmasına neden olmuştur.



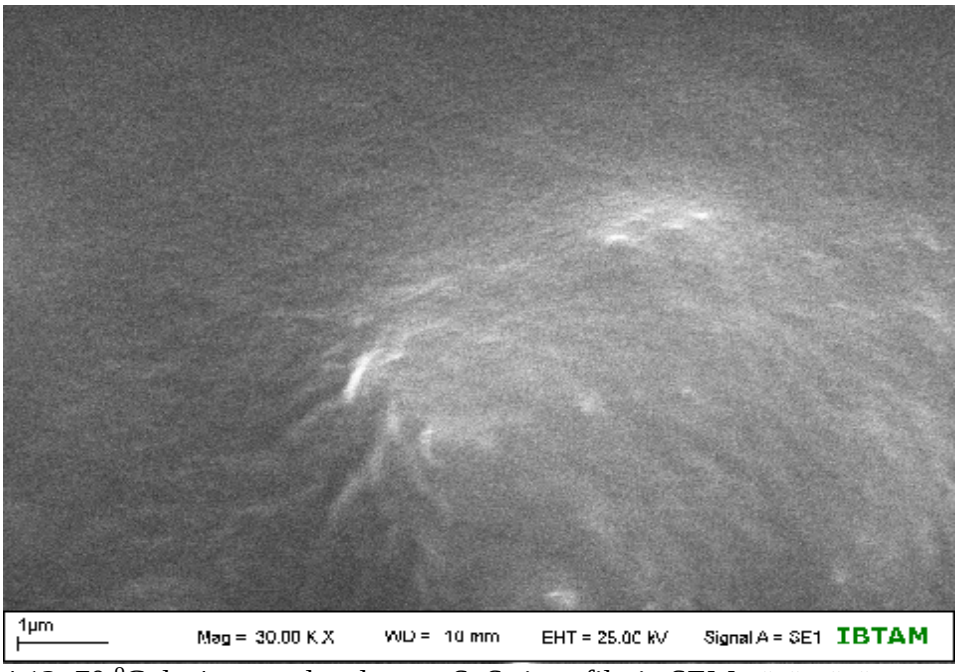
Şekil 4.10**.** 50 ^{o}C de 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü.

60 ^{o}C de 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü Şekil 4.11 de gösterildi. 60 ^{o}C de üretilen filmlerin sahip olduğu tanecik iğne şekilli bir yapıya sahip olup tıpkı 50 ^{o}C de üretilen filmlerdeki gibi yığılma şeklinde alttabanla birleşmişlerdir. Yığılma şeklinde tutunma filmlerin Şekil 4.5 de gösterildiği gibi amorf doku içinde küçük polikristal yapıya sahip olmalarına neden olmuş olabilir. Fakat bu sıcaklıkta üretilen filmlerin yüzeyindeki boşluk sayısı ve büyüklüğü 50 ^{o}C de üretilen filmlere göre daha fazladır.



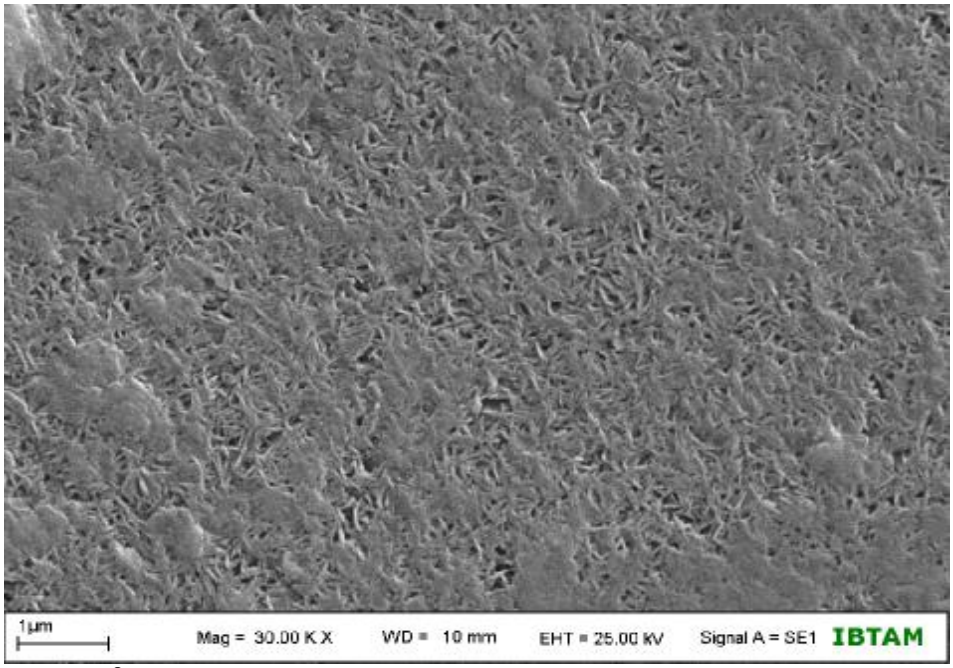
Şekil 4.11. 60 ^{o}C de 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü.

70 ^{o}C de 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü Şekil 4.12 de gösterildi. Şekilden de görüldüğü gibi filmin homojen bir yapıya sahip olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.12. 70 ^{o}C de 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü

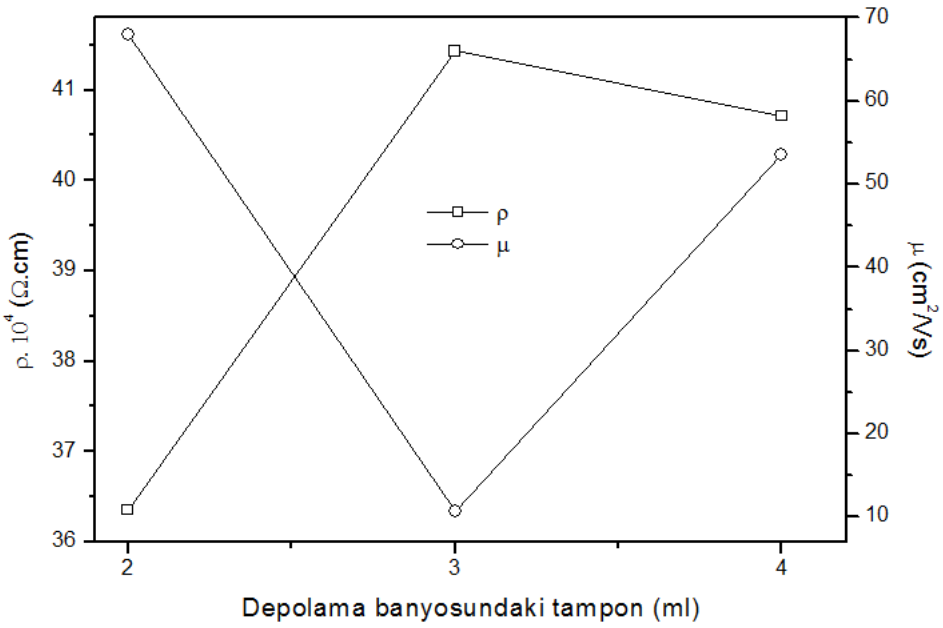
80 ^{o}C de 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü Şekil 4.13 de gösterildi. Bu filmin tanecik şekli ve alttabana tutunma biçimi **5**0 ^{o}C ve 60 ^{o}C de depolanmış SnS_2 ince filmlerin SEM görüntüleriyle benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik filmlerin XRD desenlerinden de rahatlıkla görülebilir.



Şekil 4.13. 80 ^{o}C de 4 saatte depolanmış SnS_2 ince filmin SEM görüntüsü.

4.3. SnS_2 İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

SnS ince filmlerin mobilite, taşıyıcı konsantrasyonu, direnç, iletkenlik tipi gibi elektriksel parametreleri oda sıcaklığında yapılan Hall ölçümlerinden çıkarıldı. Hall ölçümlerinde Hall Effect Measurement System HS-3000 ManualVer 3.5 sistemi kullanıldı. Omik kontaklar, kare şeklinde kesilen örneklerin dört köşesine indiyum lehimleyerek yapıldı. Çözeltideki farklı tampon değerlerinde elde edilen filmlerin özdirenç ve mobilite değerlerinin değişimi Şekil 4.14 verildi. Filmin özdirenç değerleri tampon miktarının artmasıyla artığı görüldü. Mobilite değerleri 2 ml tampon miktarında 68.01 $cm^2/V{\cdot}s$, 3 ml tampon değerinde 10.64 $cm^2/V{\cdot}s$ ve 4 ml tampon değerinde ise bir miktar artarak 53.56 $cm^2/V{\cdot}s$ değerine bulundu.



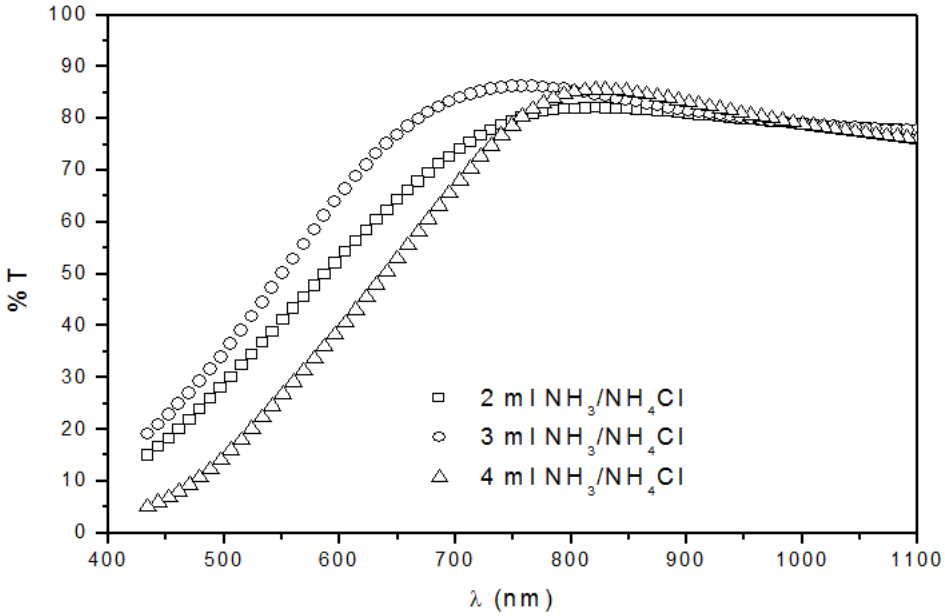
Şekil 4.14. Farklı tampon değerlerinde depolanan SnS_2 ince filmlerin direnç ve mobilite değerlerinin değişimi.

Hall ölçümleri sonunda tüm filmlerin n-tipi iletkenliğe sahip olduğu, dirençlerinin (3.63–4.14)×10^5 Ω.cm arasında değiştiği ölçümler sırasında bulundu. Bulunan bu değerler, K. Matsumoto ve S. Kaneko tarafından bulunan SnS_2 ince filmlerin özdirenç değerleriyle uyum içinde oldukları görülmüştür (Matsumoto ve ark, 1984).

4.4. SnS_2 İnce Filmlerin Oda Sıcaklığındaki Optik Özellikleri

İnce filmlerin optik karakterizasyonu, bant aralığı enerjisi ve bant yapısı gibi fiziksel özellikleri hakkında bilgi verir. Kimyasal depolama yöntemiyle amorf cam alttabanlar üzerine depo edilen katkısız SnS_2 ince filmlerin optik karakterizasyonunu belirlemek için oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik spektrum ölçümleri Perkin Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrofotometresi kullanılarak λ=190–1100 nm dalga boyu arasında alındı. Sistemin önce zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım % 100 olarak normalize edildi. Böylece numuneler üzerinden okunacak oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri alttaban soğurmasından bağımsız hale getirildi.

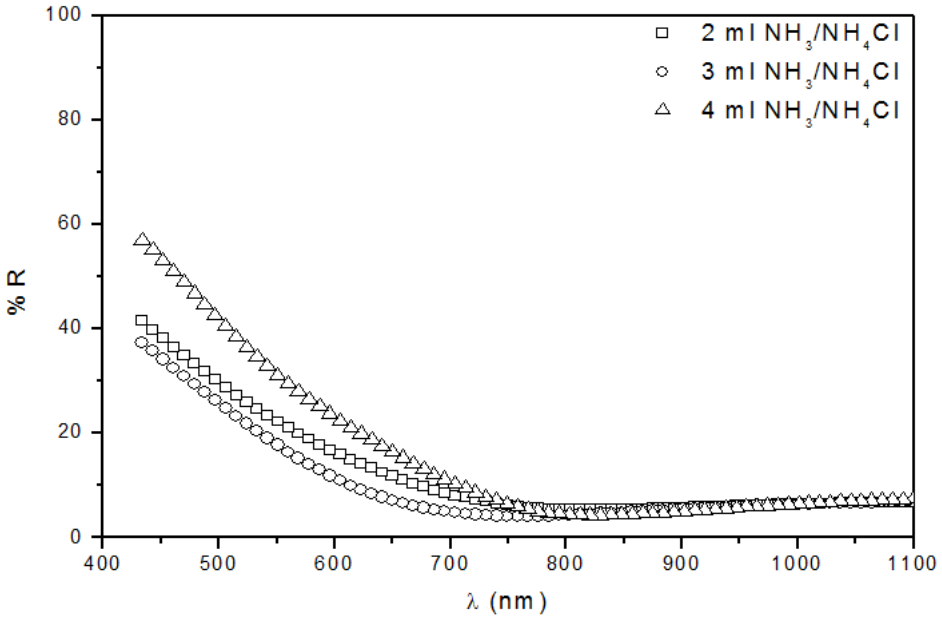
Şekil 4.15 da farklı tampon oranlarında depo edilmiş filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrileri gösterilmiştir. Şekle göre filmlerin optik geçirgenlik miktarı görünen bölgede 2 ml NH_3/NH_4Cl luk depolama banyosundan elde edilmiş film 3 ml'lik tampondan elde edilmiş filme göre daha az geçirgenken, 4 ml 'lik tampon kullanılarak elde edilmiş filme göre daha fazla geçirgendir. Kırmızı ötesi bölgede üç filmin geçirgenliği hemen hemen aynıdır. Görünür bölgede (400-700 nm) filmlerin optik geçirgenlikleri % 5 den başlayarak ve artarak % 66 - % 82 değerlerine kadar çıkmaktadır.



Şekil 4.15. 40 ^oC de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin optik geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi.

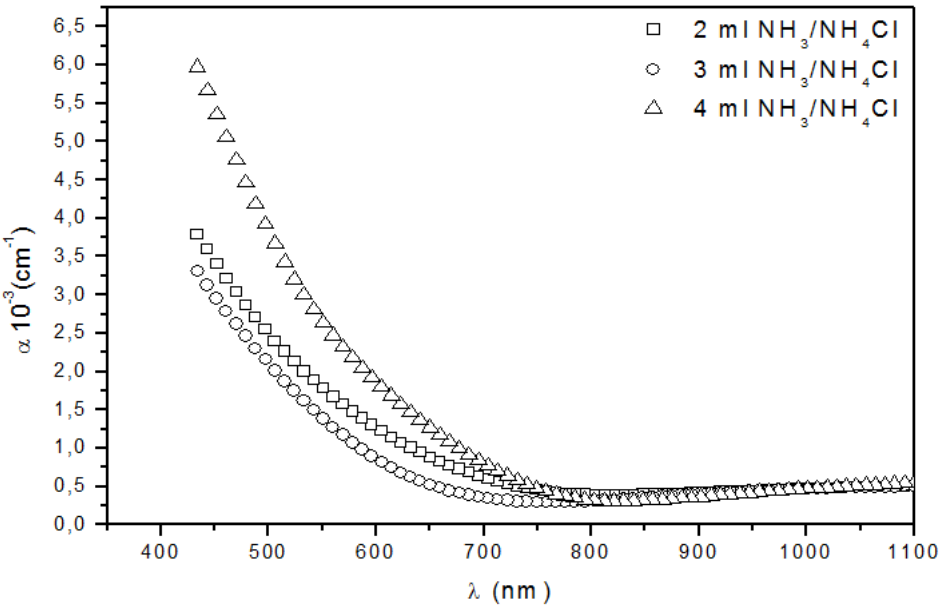
Şekil 4.16 de farklı tampon oranlarında depo edilmiş filmlerin optik yansıma eğrileri gösterilmiştir. Şekle göre 400-700 nm (görünür bölge) dalga boyu aralığında filmlerin oda sıcaklığındaki yansıma katsayısı değerleri dalgaboyunun artması ile azaldığı görülmektedir. 700-1100 nm dalga boyu aralığında ise belirli bir farklılık görülmemektedir. İnce filmlerin oda sıcaklığındaki yansıma katsayısı değerleri (R) aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı. Burada T geçirgenlik, A ise soğurmadır.

$$R = 1 - \sqrt{Te^{A}} \qquad (4.3.)$$



Şekil 4.16. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin optik yansımalarının oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi.

Şekil 4.17 de farklı tampon oranlarında depo edilmiş filmlerin optik soğurma eğrileri gösterilmiştir. Şekle göre 400-800 nm arasında filmlerin soğurma değerleri dalgaboyunun artması ile azalmakta, 800-1100 nm dalgaboyu arasında soğurma değerleri ise yaklaşık aynı değerlere sahip olduğu görülmektedir. Optik soğurma kenarı tampon miktarı 2 ml den 3 ml değiştiği zaman kısa dalga boylarına doğru kayarken, 2 ml den 4 ml ye değiştiği zaman uzun dalga boylarına doğru kaydığı görülmektedir. Soğurma değerleri eşitlik-(4.4) yardımıyla hesaplanmıştır.

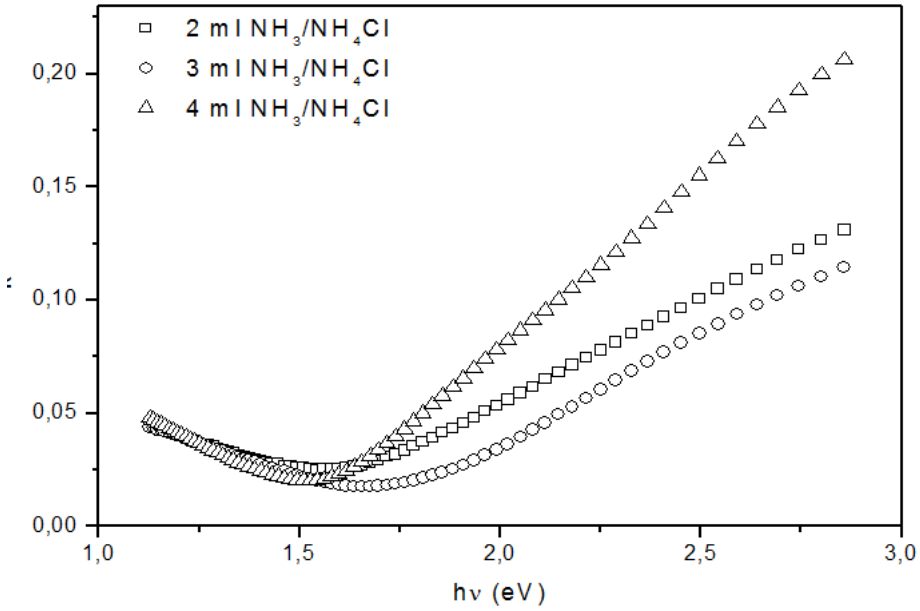


Şekil 4.17. 40 ^{o}C de 20 saate depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin optik soğurmalarının oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi.

Şekil 4.18 de farklı tampon oranlarında depo edilmiş filmlerin sönüm katsayı değerlerinin foton enerjisine göre değişimi gösterilmiştir. Bu değerler eşitlik-(4.4) kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlikte, α soğurma katsayısı, λ ise dalgaboyudur.

Sönüm katsayısı değerleri 1.5 eV civarında minimum değerler alırken 2 eV foton enerji değerinde 0.039 ile 0.79 arasında değerler almakta ve enerjinin artışıyla bu değerler artmaktadır.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (4.4.)$$



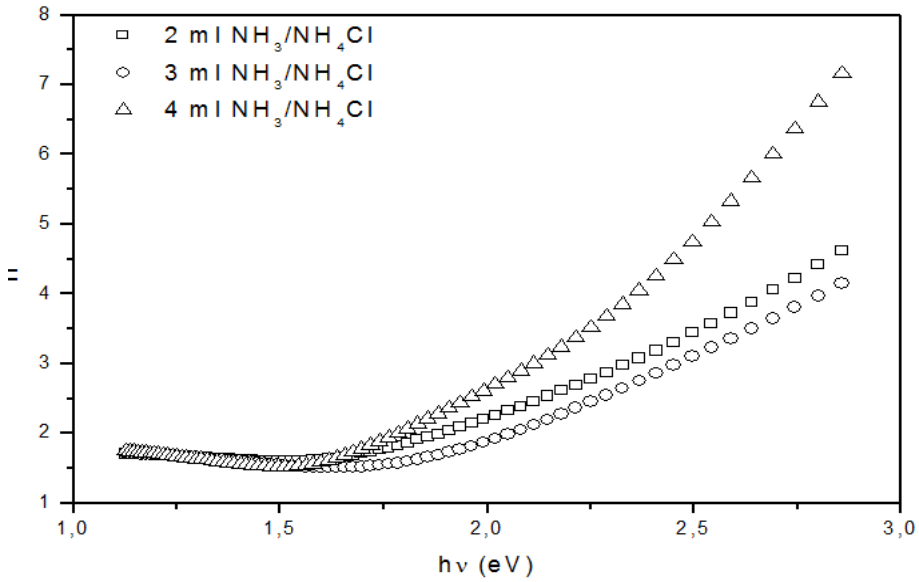
Şekil 4.18. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin sönüm katsayısının (k) foton enerjisine (hν) göre değişimi.

Şekil 4.19 de farklı tampon oranlarında depo edilmiş filmlerin kırılma indisi değerlerinin foton enerjisine göre değişimi gösterilmiştir. Tüm filmler için kırılma indisi değerlerinin foton enerjisinin düşük olan bölgesinde yani kırmızı ötesi bölgede yaklaşık 1.5 değerinde olduğu görülmektedir. Görünür bölge (1.76-3.09 eV) civarında filmler için kırılma indisi 1.56-1.94 değerlerinden başlayarak artarak 4.15-7.17 değerlerine ulaşmaktadır. Farklı tamponlarda hazırlanan filmlerin kırılma indisi değerleri 2 ml ve 3 ml tampon değerleri için birbirlerine yakın çıkarken 4 ml tampon

değerinde hazırlanan filmin kırılma indisi değeri bir miktar yüksek çıkmıştır. SnS_2 ince filmlerin kırılma indisi değerleri eşitlik-(4.5) ile hesaplandı.

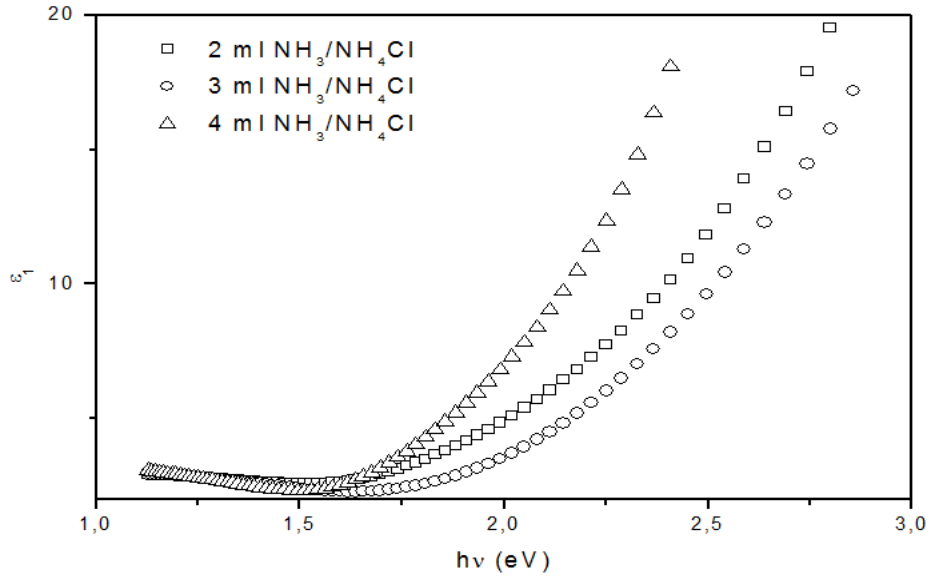
$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \qquad (4.5.)$$

Burada, R yansıma katsayısı, k sönüm katsayısıdır.



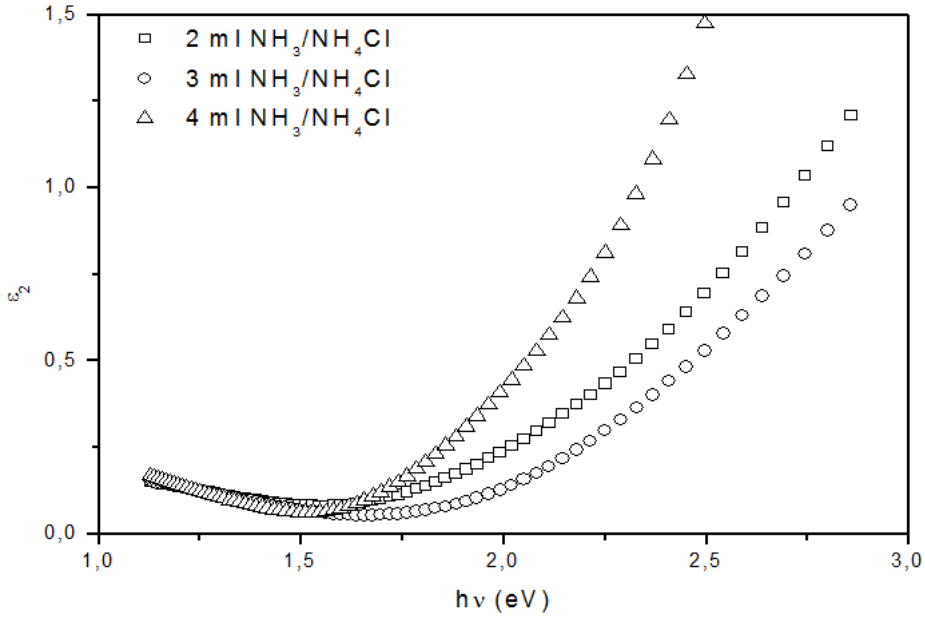
Şekil 4.19. 40 ^oC de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin kırılma indisinin (n) foton enerjisine (hν) göre değişimi.

Şekil 4.20 de farklı tampon oranlarında depo edilmiş filmlerin real dielektrik sabitinin foton enerjisine göre değişimi gösterilmiştir. Real dielektrik sabitinin değeri görünür bölgede 7.26-17.25 aralığında değerler alırken foton enerji düşük olan bölgede daha bilinen ifadesiyle kırmızı ötesi bölgede tüm filmler için 2.46 değerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. 40 ^oC de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin real dielektrik sabitinin (ε_1) foton enerjisine (hν) göre değişimi.

Şekil 4.21 de farklı tampon oranlarında depo edilmiş filmlerin imajiner dielektrik sabitinin foton enerjisine göre değişimi gösterilmiştir. İmajiner dielektrik sabitinin değeri görünen bölgede 0.14-1.47 aralığında değerler alırken foton enerji düşük olan bölgede tüm filmler için 0.09 değerinde olduğu görülmektedir



Şekil 4.21. 40 ^{o}C de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin imajiner dielektrik sabitinin (ε_2) foton enerjisine ($h\nu$) göre değişimi.

SnS_2 ince filmlerin yasak enerji aralığını bulmak için aşağıdaki temel eşitlik göz önüne alındı,

$$ahn = K\left(hn - E_g\right)^{n/2} \qquad (4.6.)$$

Burada, α soğurma katsayısı, K sabit bir sayı, $h\nu$ foton enerjisi, E_g yarıiletkenin enerji bant aralığı ve n sabit bir sayıdır. Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenler için n=1, dolaylı bant aralıklı yarıiletkenler için n=4 tür.

$$ahn = K\left(hn - E_g\right)^{1/2} \qquad (4.7.)$$

Filmlerin soğurma katsayı değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı;

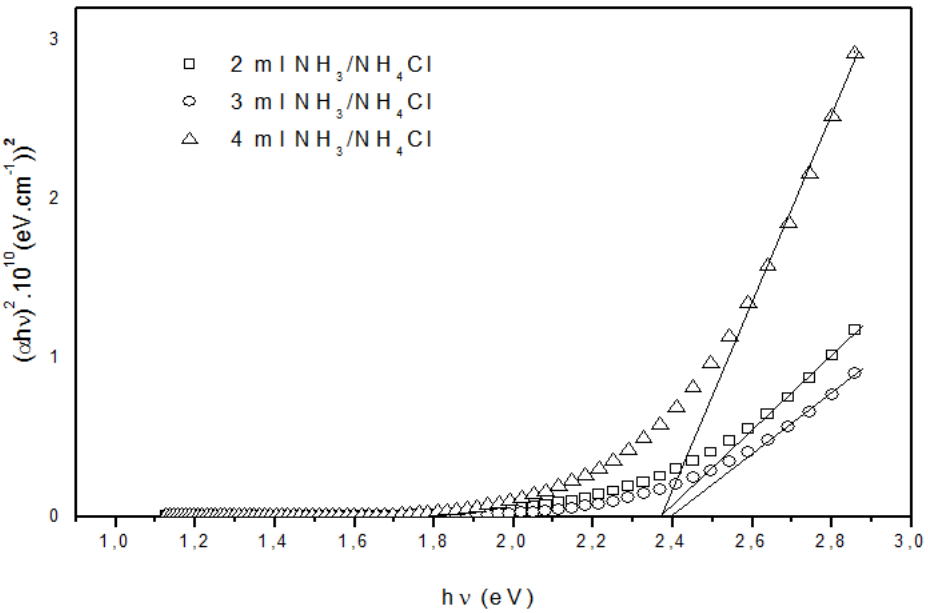
$$a = -\frac{1}{t}\ln(\frac{T}{T_o}) \tag{4.8.}$$

Burada t filmin kalınlığını, T_o gelen ışığın değerini ve T ile geçen ışığın değerini göstermektedir. İnce filmlerin kalınlık (t) değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla ölçüldü.

$$t = \frac{m_s - m_i}{r \cdot A} \tag{4.9.}$$

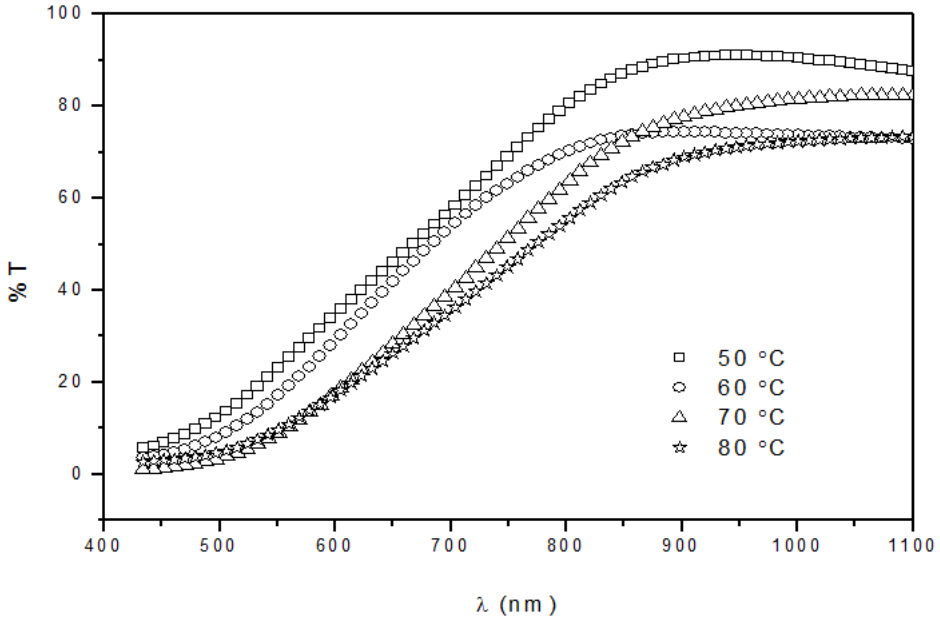
Burada, m_s film oluşturulduktan sonra cam alttabanın kütlesi, m_i film oluşturulmadan önce cam alttabanın kütlesi, ρ ince filmin yoğunluğu, A ise ince filmin yüzey alanı dır. SnS_2 ince filmleri için kalınlık değerleri 0.3-0.6 μm olarak bulundu.

SnS_2 ince filmlerin soğurma katsayısı değerleri bulunduktan sonra bu değerleri enerji ile çarpıp kareleri alınarak enerjiye karşı grafiği çizildi. Bu grafiğin enerji eksenini kestiği nokta bize filmin yasak enerji aralığını vermektedir. Şekil 4.22 de farklı tampon oranlarında depo edilmiş filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisine göre değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.22 üzerinde yapılan çalışma sonucunda 2 ml, 3 ml ve 4 ml tampon kullanılarak depolanan filmlerin direk enerji band aralığı değeri sırasıyla 2.37 eV, 2.40 eV ve 2.37 eV üretilen filmler için bulunan direk enerji band aralığı değerleri literatürle uyumludur (Lokhande, 1990, Sánchez-Juárez ve ark**,** 2005)



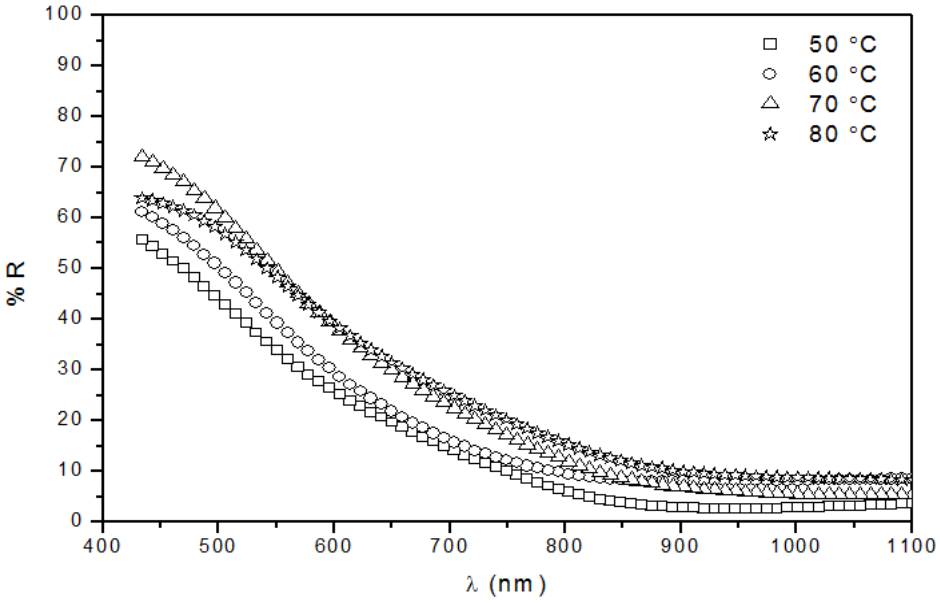
Şekil 4.22**.** 40 ^oC de 20 saatte depolanan farklı tampon oranlarında depolanan SnS_2 ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ ifadesinin foton enerjisine (hν) göre değişimi.

Şekil 4.23. de 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin optik geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi gösterilmiştir. Şekle göre depolama sıcaklığı artıkça filmlerin görünür bölgedeki oda sıcaklığındaki optik geçirgenliği azalıyor. Bu azalmanın sebebi olarak depolama sıcaklığının artmasıyla birlikte tepkime hızının artması ve alttabana tutunan tanecik sayısının artması dolayısıyla film kalınlığındaki artış gösterilebilir.



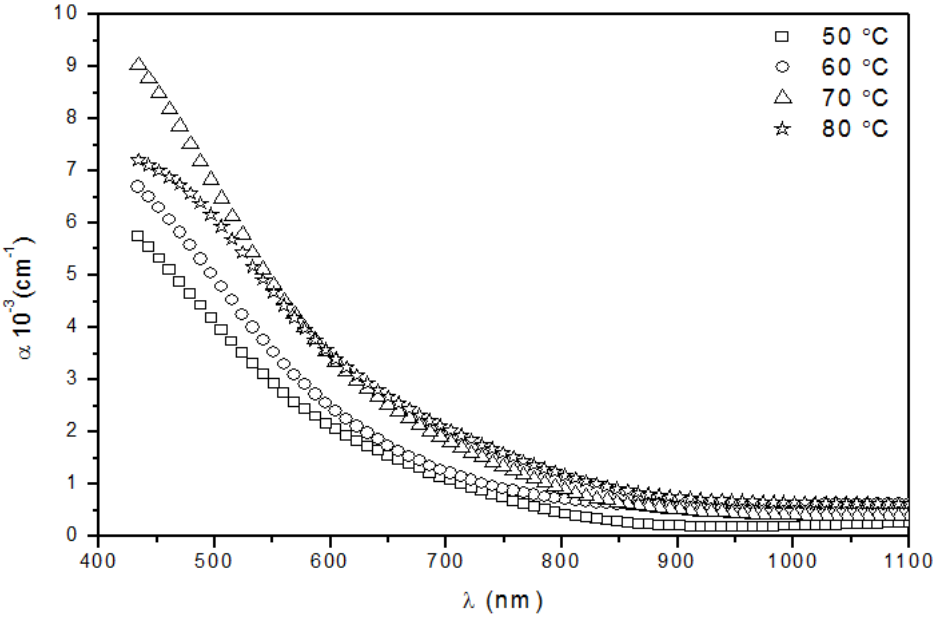
Şekil 4.23. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin optik geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi.

Şekil 4.24. de 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin optik yansımalarının oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi gösterilmiştir. Burada da depolama sıcaklığı artıkça filmlerde yansımanın arttığı tespit edilmiştir.



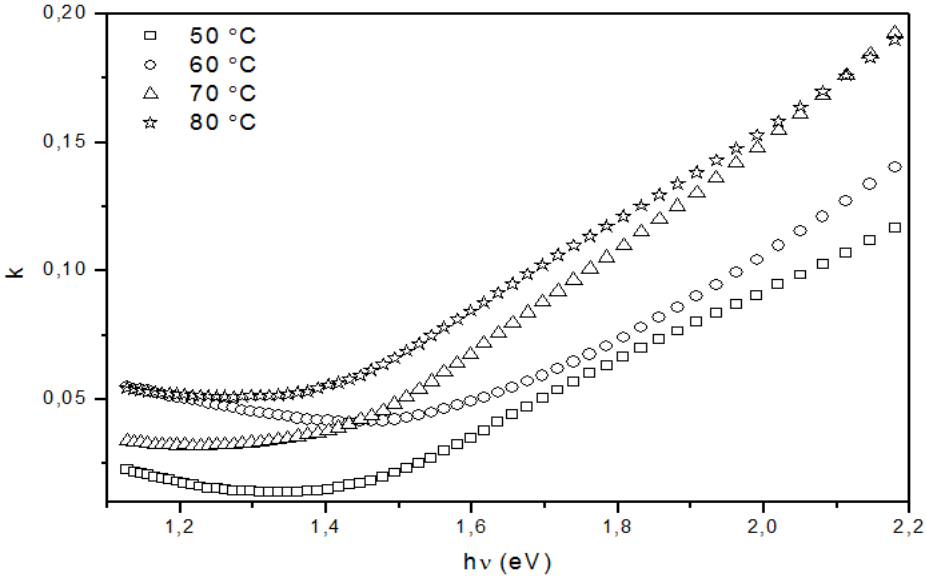
Şekil 4.24. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin optik yansımalarının oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi.

Şekil 4.25. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin optik soğurmalarının oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.26. incelendiğinde depolama sıcaklığı artıkça filmlerin soğurma kenarının uzun dalga boylarına doğru kaydığı görülebilir.



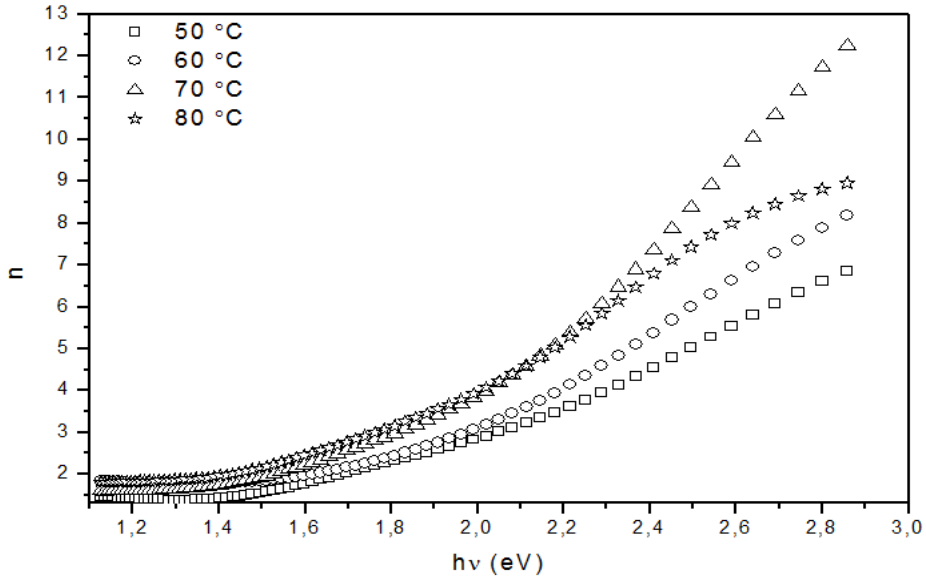
Şekil 4.25. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan ince filmlerin optik soğurmalarının oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi.

Şekil 4.26. de 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin sönüm katsayısının (k) foton enerjisine (hν) göre değişimi gösterilmiştir.



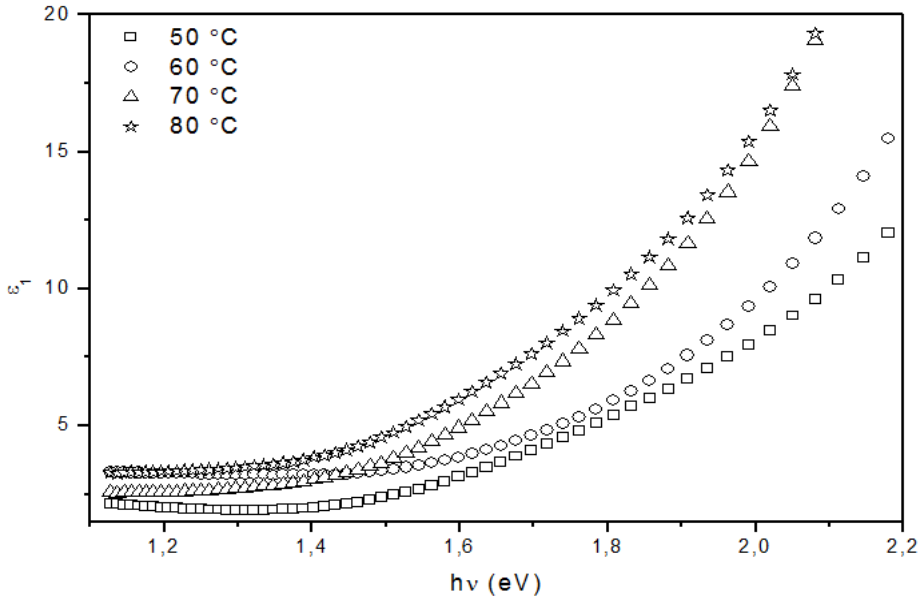
Şekil 4.26**.** 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin sönüm katsayısının (k) foton enerjisine (hν) göre değişimi.

50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin kırılma indisinin (n) foton enerjisine (hν) göre değişimi Şekil 4.27. de gösterilmiştir. Kırılma indisinin değeri, fotonun tüm enerji değerlerinde dolayısıyla da tüm dalga boylarında da artış göstermiştir. Görünür bölgede (1.76-3.09 eV) filmlerin kırılma indisi 2.19-2.97 değerlerinden başlayarak 7.05-12.62 değerlerine kadar ulaşmaktadır.

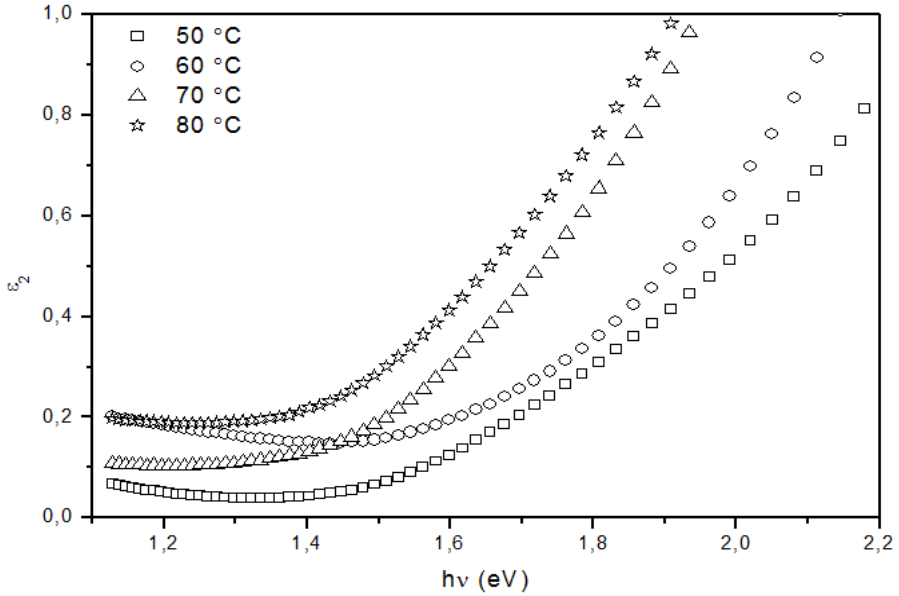


Şekil 4.27 50 ^{o}C, 60 ^{o}C 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saat te depolanan SnS2 ince filmlerin kırılma indisinin (n) foton enerjisine (h*ν*) göre değişimi.

Şekil 4.28. ve Şekil 4.29. da 50-80 ^{o}C de aralığında 4 saatte depolanan depolanan SnS_2 ince filmlerin real (ε_1) ve imajiner dielektrik (ε_2) sabitlerinin foton enerjisine (hν) göre değişimi gösterilmiştir. Her iki grafikte de depolama sıcaklığı artıkça sabitlerin değerlerinin artığı görülmektedir.

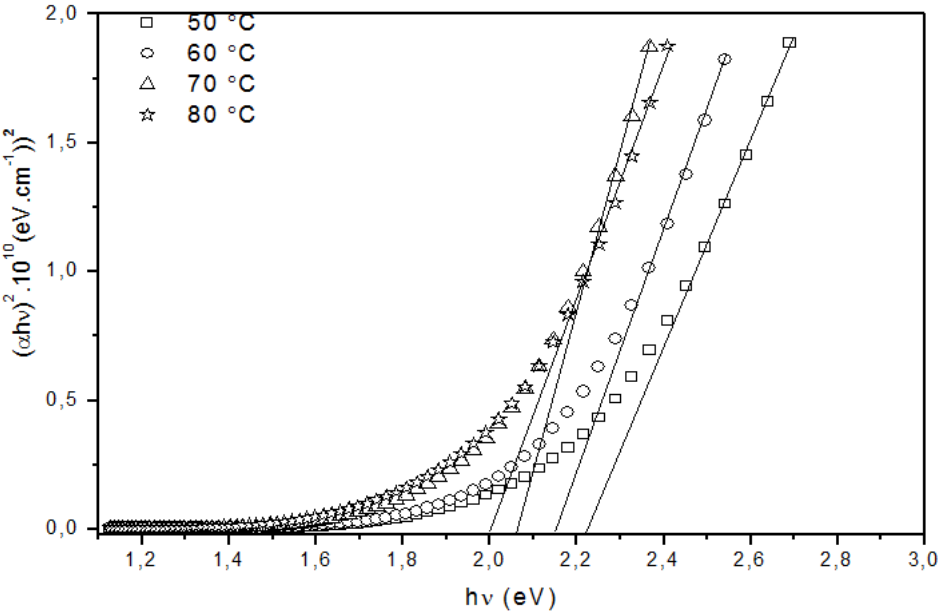


Şekil 4.28. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin real dielektrik sabitinin (ε_1) foton enerjisine (hν) göre değişimi.



Şekil 4.29. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin imajiner dielektrik sabitinin (ε_2) foton enerjisine (hν) göre değişimi.

50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ ifadesinin foton enerjisine ($h\nu$) göre değişimi Şekil 4.30. de gösterilmiştir. Eğrilere yapılan lineer fitler sonucunda filmlerin direk enerji bant aralığı değerinin sıcaklık artıkça 2.22 eV dan 2.00 eV da azaldığı yapılan çalışma sonucunda belirlenmiştir. Bulunan bu değerler literatürlerde verilen değerlerle uyum içinde bulunmuştur (Deshpande ve ark, 2007, Kana ve ark, 2010).



Şekil 4.30. 50 ^{o}C, 60 ^{o}C, 70 ^{o}C ve 80 ^{o}C de 4 saatte depolanan SnS_2 ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ ifadesinin foton enerjisine ($h\nu$) göre değişimi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kimyasal depolama yöntemi kullanılarak SnS_2 ince filmleri 40-50-60-70-80 ^oC ve değişen tampon miktarına bağlı olarak cam alttaban üzerine depolanmıştır.

40 ^oC değişen tampon miktarlarına (2ml, 3ml, 4ml) göre cam alttaban üzerine elde edilen SnS_2 ince filmlerinin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik (T) grafikleri elektromagnetik spektrumun görünür bölgesinde (400-700 nm) % 66-82 civarındadır. Bu geçirgenlik değerlerinden dolayı güneş pilleri yapımı için uygundur. SnS_2 ince filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri soğurma değerleri yardımı ile yaklaşık olarak 2.0-2.40 eV arasında bulunmuştur. Bu yasak enerji aralığı değerleri, amorf yapı içerisinde çok küçük polikristalleşen ve hekzagonal yapıya sahip SnS_2 ince filmlerinin literatürdeki değerlerle uyumlu oldukları görülmüştür.

SnS_2 ince filmlerinin 40-50-60-70-80 ^oC deki X-ışını kırınım desenleri $2\theta=10°$-$80°$ arasında alındı ve elde edilen filmlerin amorf yapıda fakat amorf doku içersinde çok küçük polikristal pikleri gözlendi. Yapılan hesaplamalar sonucunda SnS_2 ince filmlerin hekzagonal yapıda olduğu ve (hkl) düzlemlerinin (100), (011), (102), (103), (201), (113), (003) bulundu. Bu düzlemler için hesaplanan a=b ve c örgü parametreleri PDF 83–1706 ve PDF 83-1705 standart kartlarındaki değerle uyum içinde olduğu görüldü.

Filmlerin morfolojik yapısı dijital bilgisayar kontrolü taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapıldı. SnS_2 ince filmlerinin bazılarının yığılmalar şeklinde heterojen bir şekilde oluştuğu bazılarında ise homojen yapıya sahip küçük tanecikler içerdiği görüldü. Bu sonuçlar malzemenin amorf yapıda olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Elde edilen filmlerinin Hall ölçümleri sonucunda hepsinin n tipi iletkenliğe sahip olduğu, özdirençlerinin $(3.63–4.14)\times10^5$ (Ω.cm), iletkenlik değerlerinin $(2.41–2.75)\times10^{-6}$ $(\Omega.cm)^{-1}$, mobilitelerinin 10–68 $cm^2/V\cdot s$ arasında değiştiği ölçümler yoluyla bulundu.

5.1. Öneriler

Kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilen SnS_2 ince filmleri optiksel, elektriksel ve yapısal özellikleri literatürle uyumludur. SnS_2 ince filmleri azot ortamında tavlandığında filmlerin amorf yapısı içerisindeki küçük tanecikleri polikrtistal yapıya dönüşebilir. Daha iyi kristal yapıya sahip film elde edilebilmesi için çözelti öncülerin miktarları değiştirilebilir. 40 ^{o}C elde edilen filmlerin geçirgenlik değerleri ortalama % 66-% 82 arasında olmasından dolayı güneş pili yapımında kullanılabilir.

KAYNAKLAR

ABASS, A. K., MAJEİD, K. J., JASSİM, H. A., MURAD, W. A., 1986. Optical Properties of Chemically Deposited Thin Disulfide Coating. Solid State Communications, 57:805-808.

ARORA, S. K., PATEL, D. H., AGARWAL, M. K., 1996. Dielectric Behaviour of Thin Disulphide Single Crystals. Materials Chemistry and physics, 45:63-65.

BAŞARAN, E., 1999. Katıhal Fiziği. Literatüre yayıncılık, İstanbul. 467s.

CAFEROV T., 1998. Yarıiletkenler Fiziği-1. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi Matbaası, İstanbul. 200s.

CHEN, D., SHEN, G., TANG, K., LEI, S., ZHENG, H., QIAN Y.,2004 Microwave-Assisted Polyol Synthesis of Nanoscale SnS_x(x=1,2) Flakes. Journal of Crystal Growth, 260:469-474.

CULLITY, B.D., 1966 X-Işınları Difraksiyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, İstanbul. 546s

DESHPANDE, N.G., SAGADE, A.A., GUDAGEA, Y.G., LOKHANDE, C.D., RAMPHAL, S., 2007. Growth and Characterization of Tin Disulfide (SnS_2) Thin Film Deposited by Successive İonic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Technique. Journal of Alloys and Compounds, 436: 421-426.

DİKİCİ, M., 1993. Katıhal Fiziğine Giriş Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun. 276s.

DURLU T., 1992. Katihal Fiziğine Giriş. Set Ofset Ltd, Ankara. 311s.

ENGİN R., 1998. Güneş Pilleri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van. 152s.

GÖDE, F., 2007. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilen Zns Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin Incelenmesi. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. Adana. 118s.

GÜMÜŞ, C., 1998. Zn:Mn İnce Film Elektrolüminesans Çalışması. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. Adana. 145s.

GÜNERİ, E., 2009. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş SnS Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerin İncelenmesi. Ç.Ü. Fen Bilimleri Doktora Tezi. Adana. 139s.

HERBE R.H., KALİSH, R., 1984. Search for Damage in Heavy İon İmplanted Thin Layer Single Crystal SnS_2. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 45: 89-95.

KABAK, M., 2004. X-ışınları kristalografisi. Bıçaklar Kitap Evi., Ankara. 235s.

KANA A.T., HİBBERT T.G., MAHON M.F., MOLLOY K.C., PARKİN I.P., PRİCE L.S., 2010. Organotin Unsymmetric Dithiocarbamates: Synthesis, Formation and Characterisation of Tin(II) Sulfide Films by Atmospheric pressure Chemical Vapour Deposition. Polyhedron, 20:2989-2995

KASAP, S., CAPPER P., 2006. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. 1407s

KHELİA, C., BOUBAKER, K., AMLOUK, M., 2011. Sn_xS_y Compounds Growth by Controlled Sulfurisation of SnO_2. Journal of Alloys and Compounds, 509:929-935.

KIRMIZIGÜL. F., 2008. CdO İnce Flimlerin Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanması
Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Adana. 97s.

KITTEL, C., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd. Şti İstanbul. 434s."

KOTEESWARA REDDY, N., RAMAKRISHNA REDDY K, T., 2005. SnS Films for Photovoltaic Applications: Physical Investigations on Sprayed Sn_xS_y Films. Physica B,Condensed Matter, 368:25-31.

LIU, S., YIN, X., HAO, Q., ZHANG, M., LI, L., CHEN, L., LI, Q., WANG, Y., WANG, T., 2010. Chemical Bath Deposition of Sns2 Nanowall Arrays with İmproved Electrochemical Performance for Lithium İon Battery. Materials Letters, 64:2350-2353.

LOKHANDE, C. D., A Chemical Method for Tin Disulphide Thin Film Deposition 1990., Journal of Physics D, Applied Physics, 23:1703.

MANSUR. F., 2007. Püskürtme Yöntemiyle ile Hazırlanan SnO_2 İnce Filmlerin Özellikleri. Ç.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Adana. 81s.

MATSUMOTO, K. KANEKO S., 1984. Characterization of SnS_2 Films Formed from the Vapour Phase in a Closed Tube. Thin Solid Films, 121:227-232.

NAKASHİMA, S., KATAHAMA, H., MİTSUİSHİ, A., 1981. The effect polytypism on the vibrational properties of SnS_2. Physica B+C, 105:343-346.

PRODAN, A., BOSWEL F.W., 1980. Epitaxial İntergrowth of The Layered Crystals $SnTaS_2$ and SnS_2. Materials Research Bulletin, 15:1763-1766.

SAĞLAM M, ATEŞ A., 2007 Yarıiletken Fiziğine Giriş. Bizim Büro Basımevi Yayın-Dağıtım, Ankara, 322s.

SANKAPAL, B.R., MANE, R.S., LOKHANDE, C.D., 2000. Successive İonic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method for The Deposition of Large Area (; 10 cm^2) Tin Disulfide (SnS_2) Thin Films. Materials Research Bulletin, 35:2027- 2035.

SÁNCHEZ-JUÁREZ, A., TIBURCIO-SILVER A., ORTIZ**,** A., 2005. Fabrication of SnS_2/SnS Heterojunction Thin Film Diodes by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition.Thin Solid Films, 480-481:452-456.

SCHLAF, R., ARMSTRONG, N. R., PARKİNSON, B. **A**., JEAGERMANN, W., 1996. Van Der Waals Epitaxy of The Layered Semiconductors $SnSe_2$ and SnS_2 Morphology and Growth Modes. Surface Science, 385:1-14.

SHİBATA, T., MURANUSHİ, Y., MİURA, T., KİSHİ, T., 1990. Sulfur Diffusion of Single Crystal 2H-SnS_2 on Ag Paste. Jounal of Physics and Chemistry of Solids, 51:377-379.

SHİBATA T, MURANUSHİ Y, MİURA T, KİSHİ T., 1991. Electrical Characterization of 2H-SnS_2 Single Crystal Synthesized by The Low Temperature Chemical Vapor Transport Method. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 52:551-553.

TAN, F., QU, S., ZENG, X., C., ZHANG, C., SHI, M., WANG, Z., JIN, BI, Y., CAO, J., WANG, Z., HOU, Y., TENG, F., FENG, Z., 2010. Photovoltaic Effect of Thin Disulfide with Nanocrystalline/Amorphous Blended Phases Solid State Communications, 150:58-61.

UZUN H, FINDIK F, SALMAN S., 2003. Malzeme Biliminin Temelleri. Değişim Yayınları, İstanbul. 247s.

YANGA, Q., TANGA, K., WANGA, C., ZUOA, J., ZHANGB, D., QİANA, Y., 2003. A Hexane Solution Deposition of Sns_2 Films from Tetrabutyltin Via a Solvothermal Route at Moderate Temperature. Thin Solid Films, 436:203-207.

ZHANG, Y., C., DUA, Z., N., Lİ, S., Y., ZHANG, M., 2010. Novel Synthesis and High Visible Light Photocatalytic Activity of SnS_2 Nanoflakes from $SnCl_2$-$2H_2O$ and S Power. Applied Catalysis B: Environmental, 95: 153-159.

WANG, C., JI, Z., LIU, K., XIANG,Y., YE, Z., 2003 P-Type Znothin Films Prepared by Oxidation of Zn3n2 Thin Films Deposited by De Magnetron Sputtering. Journal of Crystal Growth, 259:279-281.

XIAO, H., ZHANG. Y. C., BAİ, H., 2009. Molten Salt Synthesis of SnS_2 Microplate Particles. Materials letters, 63: 809-811.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Malatya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Malatya'da tamamladı. Gaziantep Üniversitesi, Kilis Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu. Aynı yıl içerisinde Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.