

**SPRAY PYROLYSIS YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN
Zn İLAVELİ $CuInS_2$ FİLMLEİNİN BAZI FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİ**

Barış ALTIOKKA
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Eylül – 2003

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Barış Altıokka'nın Spray Pyrolysis Yöntemi İle Elde Edilen Zn İlaveli CuInS_2 Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi.19/09/03 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yrd.Doç.Dr. SABİHA AKSAY	
Üye	: Prof.Dr. MUHSİN ZOR	
Üye	: Yrd.Doç.Dr. ŞENOL AYBEK	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24.09.2003... tarih ve ...31/4... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü/
Prof. Dr. Örtün ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
M ü d ü r ü

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SPRAY PYROLYSIS YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN Zn İLAVELİ CuInS₂ FİMLERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

BARIŞ ALTIOKKA

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Sabiha AKSAY

2003, 103 sayfa

Bu çalışmada, CuInS₂ yarıiletken bileşiği içerisine %10-50 arasında değişen oranlarda Zn ilave edilerek Cu(Zn)InS₂ filmlerinin bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir. Filmler spray pyrolysis yöntemiyle 225-275 °C taban sıcaklıklarında elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin p-tipi oldukları ve yasak enerji aralığı değerlerinin 1,51-2,70 eV arasında değiştiği belirlenmiştir. Temel absorpsiyon spektrumlarından geçirgenlik, yansıma, kırılma indisi, sönüm katsayısı ve dielektrik sabitleri grafikleri çizilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin chalcopyrite ve hegzagonal yapıda oldukları saptanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğraflarından yüzey morfolojileri incelenmiştir ve filmlerin hemen hemen homojen yapıda oldukları görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: CuInS₂, Yarıiletken, Spray Pyrolysis, Temel Absorpsiyon, Chalcopyrite

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SOME PHYSICAL CHARACTERISTICS OF Zn ADDED CuInS₂ FILMS
PRODUCED BY SPRAY PYROLYSIS METHOD****BARIŞ ALTIOKKA****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Physics Program****Supervisor: Asst.Prof.Dr. Sabiha AKSAY****2003, 103 pages**

In this thesis, some physical characteristics of Cu(Zn)InS₂ films were studied 10-50% of Zn was added into the semiconductor CuInS₂. The films were grown by the spray pyrolysis method at 225-275 °C substrate temperatures. It was determined that the films were p-type and band gap energy values were ranged between 1,51-2,70 eV. The transmission, reflectivity, refractive index, extinction coefficient and dielectric coefficient graphics were obtained from the fundamental absorption spectra. By means of X-ray diffractions, the films were determined to exhibit chalcopyrite and hexagonal structures. The surface morphologies were studied via scanning electron microscopy (SEM) and shown that films have almost been homogenous structure.

Keywords: CuInS₂, Semiconductor, Spray Pyrolysis, Fundamental Absorption, Chalcopyrite

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan ve bilgilerinden yararlandığım hocam Yrd.Doç.Dr. Sabiha AKSAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Konularımın her aşamasında bilimsel yardımlarını gördüğüm Prof.Dr. Muhsin ZOR'a, Yrd.Doç.Dr. Şenol AYBEK'e ve Yrd.Doç.Dr. Metin KUL'a, X-ışını kırınım desenlerini çektirmemde yardımcı olan Hacettepe Üniversitesi Öğretim Üyelerinden Prof.Dr. Atilla EREN'e ve Prof.Dr. Tuncer HÖKELEK'e, absorpsiyon spektrumlarını çektirmemde yardımcı olan Kimya Bölüm Başkanı Prof.Dr. Lale ZOR'a, Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Yrd.Doç.Dr. Göksel ALTIOKKA'ya ve tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında sonsuz desteklerini ve baskılarını gördüğüm aileme, Prof.Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA'ya, çalışma arkadaşlarım Öğr.Gör. Abide Banu GÜNDÜZ'e, Öğr.Gör. Ebru GÜNEY'e, Öğr.Gör. İbrahim KILIÇ'a, Tkr. İsmail FUNDA'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. I-III-VI ₂ Grup Yarıiletken Bileşikler	2
1.3. CuInS ₂ Üçlü Bileşiğinin Özellikleri	5
1.4. Amaç	7
2. YARIİLETKENLER.....	8
2.1. Giriş	8
2.2. Kristal ve Bant Oluşumu	9
2.3. Fermi Enerji Seviyesi	12
2.4. Elektron İstatistiği.....	12
2.5. Has (Intrinsic) Yarıiletkenler	15
2.6. Katkılı (Extrinsic) Yarıiletkenler	17
2.6.1. n-tipi yarıiletkenler.....	17
2.6.2. p-tipi yarıiletkenler.....	20
2.7. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite	23
3. Cu(Zn)InS₂ FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ.....	27
3.1. Giriş	27
3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi	27
3.3. Cu(Zn)InS ₂ Filmlerinin Elde Edilmesi	30

	<u>Sayfa</u>
3.3.1. Çözeltilerin hazırlanışı	31
3.3.2. Püskürtme kabini.....	32
3.3.3. Püskürtme basıncı ve seçilen basınç	33
3.3.4. Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve seçilen sıcaklıklar	33
3.3.5. Püskürtme başlığı ve seçilen yükseklik.....	34
3.3.6. Çözelti akış miktarı ve seçilen miktar (spray-rate)	35
3.3.7. Deneyin yapılışı	35
3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları	36
4. Cu(Zn)InS₂ FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYONU	38
4.1. Giriş	38
4.2. Temel Absorpsiyon.....	39
4.2.1. Direkt geçiş	40
4.2.2. İndirekt geçiş.....	42
4.3. Cu(Zn)InS ₂ Filmlerinin Temel Absorpsiyon Grafikleri ve Yasak Enerji Aralıkları.....	44
4.4. Cu(Zn)InS ₂ Filmlerinin Bazı Optik Özellikleri	55
4.5. Elde Edilen Cu(Zn)InS ₂ Filmlerinin Optik Özellikleri	59
5. Cu(Zn)InS₂ FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ	66
5.1. Giriş	66
5.2. Cu(Zn)InS ₂ Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri.....	68
6. Cu(Zn)InS₂ FİMLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ	82
6.1. Giriş	82
6.2. Elde Edilen Cu(Zn)InS ₂ Filmlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri.....	85
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Yarıiletkenlerin yıllara göre Megawatt cinsinden dünyada kullanımı (Gootzberger 2003).....	2
1.2. Tetrahedral düzende üçlü ve dördü bileşik yarıiletkenlerin türetilişleri (Matsushita ve Katsui 2001).....	3
1.3. Grup II-VI ve I-III-VI yapıları (a) zincblende (b) chalcopyrite (Olvera ve ark. 1999).....	4
1.4. Chalcopyrite yapı (a) tanecik gösterimi (Nikiforov 1999) (b) sanal atomik gösterimi (Nomura ve Endo 2002).....	4
1.5. $CuInS_2$ bileşiğinin chalcopyrite yapısı (Su ve ark. 2000).....	6
2.1. (a) tek atomun (b) iki atomun (c) üç atomun (d) katının enerji düzeyleri (Oral 1979).....	10
2.2. (a) iki atomun (b) altı atomun (c) n atomun (http-1) ve (d) karbon atomlarının aralarındaki mesafeye bağlı olarak enerji düzeylerinin yarılmaları (http-2).....	11
2.3. Yarıiletkenlerde (a) $T=0$ K'da (b) $T>0$ K'da yük taşıyıcıların durumu.....	11
2.4. (a) $T=0$ K'da ve $T>0$ K'da Fermi dağılım fonksiyonu (b) $T=0$ K'da ve $T>0$ K'da elektronların enerji durumlarını doldurma olasılığı (http-3).....	13
2.5. Has yarıiletkenlerde $T=0$ K'da Fermi enerji seviyesi.....	16
2.6. As katkılanmış Ge kristali (Oral 1979).....	18
2.7. Donör atomların enerji düzeyi (Oral 1979).....	18
2.8. n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi (Allison 1989).....	20
2.9. In atomu katkılanmış Ge kristali (Oral 1979).....	21
2.10. İyonlaşmış akseptör atomlarının yasak bant aralığındaki konumu (Oral 1979).....	21
2.11. p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi (Allison 1989).....	22
3.1. Spray pyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlalarının aerodinamiği (Siefert 1984).....	30
3.2. Spray pyrolysis deney seti.....	31
3.3. Denejde kullanılan spray başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi (Kul 1996 ve Aybek 1996).....	34

Sayfa

4.1. Yarıiletkenlerde gelen ışının dalga boyuna karşı absorpsiyon grafiği.....	40
4.2. Bir yarıiletkende direkt bant geçişinin şematik gösterimi.....	41
4.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişinin şematik gösterimi.....	43
4.4. Bir yarıiletkende $(\alpha hv)^{1/n}$ 'in hv 'ye göre değişiminin grafiğinden faydalanarak yasak bant aralığının belirlenmesi.....	44
4.5. 225 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen $CuInS_2$ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spekturumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	47
4.6. 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen $CuInS_2$ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spekturumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	48
4.7. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen $CuInS_2$ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spekturumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	49
4.8. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen % 10 Zn ilaveli $CuInS_2$ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spekturumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	50
4.9. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen % 20 Zn ilaveli $CuInS_2$ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spekturumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	51
4.10. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen % 30 Zn ilaveli $CuInS_2$ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spekturumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	52
4.11. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen % 40 Zn ilaveli $CuInS_2$ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spekturumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	53
4.12. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen % 50 Zn ilaveli $CuInS_2$ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spekturumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	54
4.13. Işının materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansıma süreci (Bilgin 2003).....	56
4.14. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı absorpsiyon katsayılarının grafiği	62
4.15. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı geçirgenliklerinin grafiği.....	63
4.16. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı yansıma katsayılarının grafiği.....	63
4.17. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı kırılma indislerinin grafiği.....	64
4.18. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı sönüm katsayılarının grafiği.....	64
4.19. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı dielektrik sabitlerinin grafiği.....	65

Savfa

4.20. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı sanal dielektrik sabitlerinin grafiği	65
5.1. Kristallerde x-ışını kırınımı (Cullity 1996).....	67
5.2. 225±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS ₂ filminin x-ışını kırınım deseni.....	74
5.3. 250±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS ₂ filminin x-ışını kırınım deseni.....	75
5.4. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS ₂ filminin x-ışını kırınım deseni.....	76
5.5. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen %10 Zn ilaveli CuInS ₂ filminin x-ışını kırınım deseni.....	77
5.6. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen %20 Zn ilaveli CuInS ₂ filminin x-ışını kırınım deseni.....	78
5.7. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen %30 Zn ilaveli CuInS ₂ filminin x-ışını kırınım deseni.....	79
5.8. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen %40 Zn ilaveli CuInS ₂ filminin x-ışını kırınım deseni.....	80
5.9. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen %50 Zn ilaveli CuInS ₂ filminin x-ışını kırınım deseni.....	81
6.1. SEM cihazının ana parçaları (http-9).....	83
6.2. Numune yüzeyine gelen elektronlarla numune etkileşmesi (http-10).....	84
6.3. 225±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS ₂ filminin (a) 1000 (b) 4000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	89
6.4. 250±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS ₂ filminin (a) 1000 (b) 4000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	90
6.5. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS ₂ filminin (a) 1000 (b) 2000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	91
6.6. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen %10 Zn ilaveli CuInS ₂ filminin (a) 750 (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	92

Sayfa

6.7. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen %20 Zn ilaveli CuInS ₂ filminin (a) 750 (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	93
6.8. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen %30 Zn ilaveli CuInS ₂ filminin (a) 750 (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	94
6.9. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen %40 Zn ilaveli CuInS ₂ filminin (a) 500 (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	95
6.10. 275±5 °C taban sıcaklığında elde edilen %50 Zn ilaveli CuInS ₂ filminin (a) 500 (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

3.1. Filmlerin μm cinsinden kalınlıkları	37
5.1. 225 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 yarıiletken filminin kristal özellikleri, yapılanma katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri.....	71
5.2. 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 yarıiletken filminin kristal özellikleri, yapılanma katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri.....	71
5.3. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 yarıiletken filminin kristal özellikleri, yapılanma katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri.....	72
5.4. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında % 10, 20, 30,40 ve 50 Zn ilaveli CuInS_2 filmlerinin kristal özellikleri	73

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	:Absorbans
c	:Işık hızı
$D_{(E)}$:Durum yoğunluğu
E_a	:Akseptör enerji seviyesi
E_c	:İletkenlik bantı alt kıyı enerji seviyesi
E_F	:Fermi enerji seviyesi
E_{fi}	:Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi
E_g	:Yasak enerji bant aralığı
E_H	:Hidrojen atomu iyonlaşma enerjisi
E_v	:Valans bantı üst kıyısı enerji seviyesi
eV	:Elektronvolt
E_o	:Urbach parametresi
$f_{(E)}$:Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
h	:Plank sabiti
J	:Akım yoğunluğu
J_e	:Elektron akım yoğunluğu
J_h	:Hole akım yoğunluğu
k	:Boltzman sabiti, dalga vektörü, kompleks kırılma indisi
m_e	:Elektron kütlesi
m_h	:Hole kütlesi
m_e^*	:Elektron etkin kütlesi
m_h^*	:Hole etkin kütlesi
n	:Birim hacimdeki serbest elektron sayısı, kırılma indisi
N_A	:Akseptör yoğunluğu
n_a	:Birim hacimdeki yük sayısı
N_C	:İletim bantındaki etkin durum yoğunluğu
N_D	:Donör yoğunluğu
n_i	:Has yarıiletkenlerde serbest taşıyıcı yoğunluğu
N_V	:Valans bantındaki etkin durum yoğunluğu
p	:Birim hacimdeki serbest hole yoğunluğu

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

R	:Yansıma katsayısı
SEM	:Elektron mikroskobu
T	:Sıcaklık, yansıma katsayısı
TC	:Yapılanma sabiti
t	:Film kalınlığı
V_e	:Elektronun sürüklenme hızı
V_h	:Holün sürüklenme hızı
ϵ	:Dielektrik sabiti
ϵ_r	:Yarıiletkenin bağıl permitivitesi
\hbar	: $h/2\pi$
μ_e	:Elektron mobilitesi
μ_h	:Hole mobilitesi
τ_e	:Elektronun ortalama çarpışma süresi
τ_h	:Hole'ün ortalama çarpışma süresi
σ	:Öz iletkenlik
ρ	:Film yoğunluğu
α	:Absorpsiyon katsayısı
λ	:Fotonun dalga boyu
hv	:Foton enerjisi
$\hbar\Omega$:Fonon enerjisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

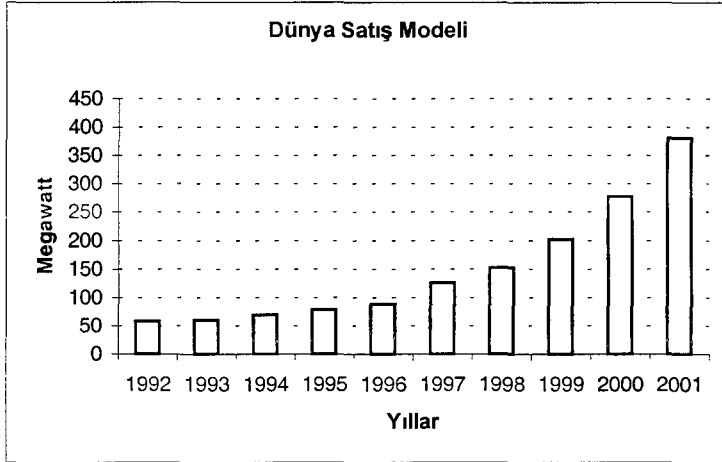
Teknolojide yarıiletkenler oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Elektronikteki baş döndüren hızlı gelişmeler yarıiletkenlerin çok amaçlı olarak kullanılmasıyla başarılmıştır.

Yüzlerce yıl önce soy metallerin ince filmleri cam ve seramikler üzerine dekorasyon olarak kullanılmışlardır. Yedinci yüzyılda gümüş tuzundan cam yüzeyler üzerinde gümüş filmlerinin elde edilmesi biliniyordu (Zor 1982). Yarıiletkenlerin tarihi Edmond Becquerel ve Faraday'a kadar uzanır. 1839'da Edmond Becquerel aynı elektrolit içine batırılmış iki elektrottan biri üzerine ışık düşürüldüğü zaman bunlar arasında potansiyel fark olduğunu gözlemiştir (Haug 2001 ve Oral 1979). 1877'de Adams ve Smith günümüzde de halen fotoğraflarda ışık ölçer olarak kullanılan benzer bir etkiyi selenyum'da keşfetmişlerdir (Haug 2001). Faraday 1883 yılında gümüş sülfatın direncinin sıcaklık ile değişim katsayısının negatif olduğunu keşfetmiştir. 1920'de selenyum ve bakır oksit dedektörleri kullanılmıştır. 1923'de Schottky kuru redresörlerin teorisini yayımladı. Bu yarıiletkenlerin incelenmesinde ilk teorik adım oldu. 1958'de Amerika Birleşik Devletleri'nde Brattain ve Bordein tarafından nokta temaslı transistör keşfedildi. Çok geçmeden Schockley yüzey temaslı transistörü keşfetti. Bu gelişmeler durmadı ve halen devam etmektedir (Oral 1979).

Yarıiletkenler kızıl ötesi mercekler, güneş pilleri, ışık dedektörleri, çeşitli diyot ve transistörler ve bilgi depolayıcısı gibi bir çok alanda kullanılmaktadırlar (Beiser 1997).

1973 teki petrol krizinden sonra petrole olan bağımlılığı azaltmak için sürekli bir enerji kaynağı olan güneş pillerine yönelinmiştir (Kul 1996). Artan enerji ihtiyacına karşın güneş pilleri doğayı temiz tutmaktadır. Yarıiletkenlerin sadece son on yılda fotovoltaiik alandaki gelişimi bile yarıiletkenler hakkında bir çok bilgiyi vermektedir. Şekil 1.1'den görüldüğü gibi yarıiletkenlerin kullanımı 1999'dan itibaren hızlı bir artış göstermiştir.

Yarıiletken filmler kalınlıklarına göre iki sınıfa ayrılırlar. Kalınlığı 1 μm



Şekil 1.1. Yarıiletkenlerin yıllara göre Megawatt cinsinden dünyada kullanımı (Gootzberger 2003)

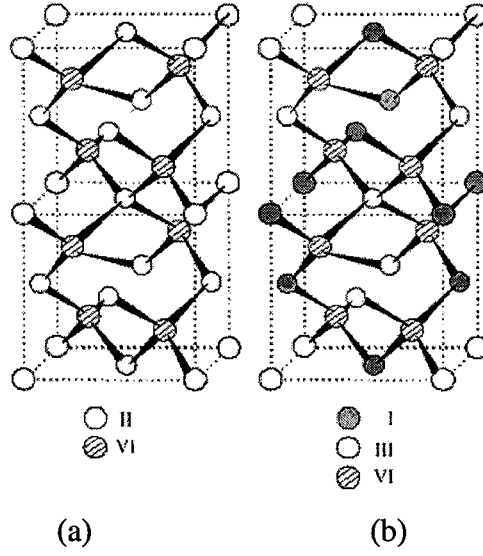
ve daha ince olanlar ince film (thin film), kalınlığı 1 μm 'den daha fazla olanlar kalın film (thick film) olarak adlandırılırlar.

1.2. I-III-VI₂ Grup Yarıiletken Bileşikler

En çok bilinen yarıiletken materyaller periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan silisyum ve germanyum elementleridir. Bu elementler kovalent bağ yapısına sahiptirler ve valans bantlarındaki elektronlarını düşük bir enerjiyle bile iletim bantlarına geçirebilirler.

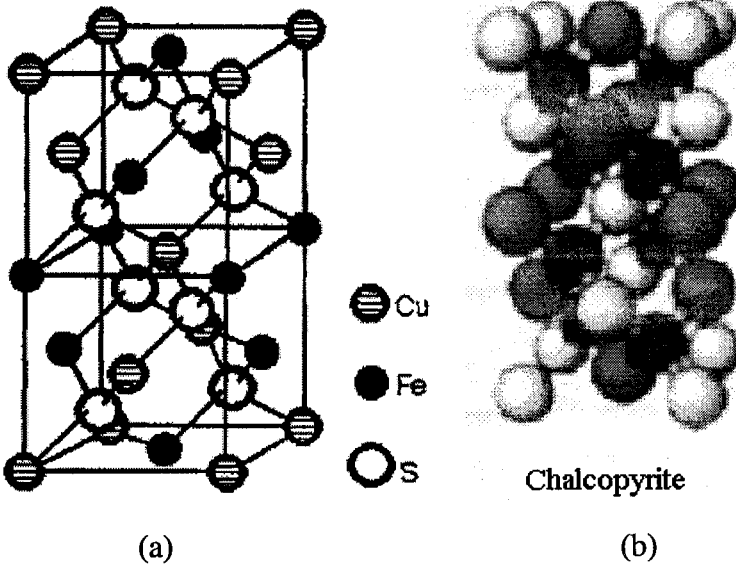
Sanayinin ve teknolojinin hızlı gelişimi, hemen hemen bu alanın tamamında kullanılan yarıiletken materyallerin de araştırılmalarına neden olmuştur. Uygulama alanlarına göre değişik bant aralıklarına sahip yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar önce son yörüngelerinde yine dört elektron ihtiva eden III-V ve II-VI yarıiletken materyaller olmuştur. Araştırmalar, ilerledikçe üçlü, dördü hatta beşli bileşiklerden oluşan yarıiletkenlere doğru kaymıştır. Bu araştırmalar halen devam etmektedir. Bu materyallerden birisi de I-III-VI₂ yarıiletken materyalleridir.

Üçlü bileşiklere doğru ilerledikçe termoelektrik, non-lineer optik ve solar-cell materyaller olarak kullanılacak bileşiklerle karşılaşılır (Zor 1982; Aksay 1996 ve Zhaochun 1998).



Şekil 1.3. Grup II-VI ve I-III-VI yapıları (a) zincblende (b) chalcopyrite (Olvera ve ark. 1999)

Doğada CuFeS_2 chalcopyrite yapıda bulunur ve bilinen en eski yarıiletken materyaldir. Bu materyal 2500 yıl önce antika olarak kullanılıyordu (Nikiforov 1999). Şekil 1.4'te CuFeS_2 ve chalcopyrite yapı gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Chalcopyrite yapı (a) tanecik gösterimi (Nikiforov 1999) (b) sanal atomik gösterimi (Nomura ve Endo 2002)

I-III-VI₂ bileşikleri nispeten diğerlerine göre daha dar bant aralıklarına sahiptirler. Cu temelli Cu-III-VI₂ bileşiklerinin bant aralıkları 1.0-1.7 eV aralığı civarında değişmektedir (Miyake ve Hiramatsu 2001).

Yarıiletkenler fiziksel özellikleri farklı olan, single ve polikristal yapı olmak üzere iki temel grupta incelenirler.

Single kristal I-III-VI₂ bileşikler buharlaştırma, eritme ve çözelti teknikleri ile üretilirler. Buharlaştırmayla üretme çok kaliteli olmasına rağmen üretilen filmler küçük ve düzensiz olabilmektedirler (Miyake ve Hiramatsu 2001). I-III-VI₂ yarıiletken filmlerinin üretimi için literatürde electrodeposition, vapour transport method, spray deposition, chemical bath deposition, solvothermal reaction route ve traditional solid state reaction metotları mevcuttur (Mandale ve ark. 2002).

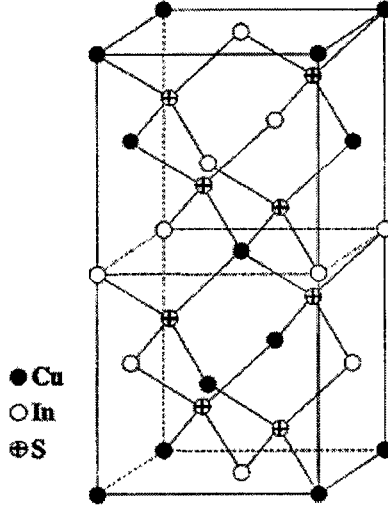
Polikristal filmler single kristal filmlere nazaran daha kolay elde edilebilmektedir. Bunun yanı sıra teknolojiye de kullanılmalarından dolayı tercih edilirler (Aksay 1996).

1.3. CuInS₂ Üçlü Bileşiğinin Özellikleri

CuInS₂ yasak bant aralığının dar olmasından dolayı yarıiletkenler içerisinde önemli bir yer oluşturmaktadır. CuInS₂ yarıiletken materyali fotovoltaiik aygıtlarda (Krunks ve ark. 2000; He ve ark. 2002 ve Krunks ve ark. 1999), optik aygıtlarda (Mandale ve ark. 2002) ve solar-cell (güneş pilleri)'de (Ito ve Hashimoto 2001; Ortega-Lopez ve Morales-Acevedo 1998 ve Krunks ve ark. 2002) kullanılmaktadır.

CuInS₂ materyali I-III-VI₂ bileşiklerinden birisidir ve chalcopyrite yapıdadır (Krunks ve ark. 1999; Yamamoto ve ark. 2000; Reddy ve Chalapathy 1999 ve Hernandez ve ark. 2002). CuInS₂ yarıiletken materyalinin birim hücresi tetragonal yapıdadır (Ito ve Hashimoto 2001). CuInS₂ materyalinin chalcopyrite yapısı Şekil 1.5'te gösterilmektedir.

Cu temeline dayalı Cu-III-VI₂ materyallerinin yasak bant aralığı 1.0-1.7 eV arasında değişmektedir (Miyake ve Hiramatsu 2001). Burada III üçüncü grup elementlerini, VI altıncı grup elementlerini ifade etmektedir.



Şekil 1.5. CuInS_2 bileşiğinin chalcopyrite yapısı (Su ve ark. 2000)

CuInS_2 materyali direkt bant yapısına sahiptir (Krunks ve ark. 2000; He ve Ark. 2002 ve Ito ve Hashimoto 2001). CuInS_2 materyali ile yapılan çalışmalarda 1.50 eV civarında yasak bant aralığına rastlanmıştır. Yapılan çalışmalar ve bant aralıkları sırasıyla verildiği gibidir. Ortega-Lopez ve Morales-Acevedo (1998) 1.55 eV, Krunks ve ark. (2002) ve Mandale ve ark. (2002) 1.47 eV. Düşük sıcaklıklarda (250 °C civarı) üretilen CuInS_2 yarıiletken filmlerinin ise absorpsiyon kıyısının kısa dalga boylarına kaydığı ve bant aralığının büyüdüğü saptanmıştır (Krunks ve ark. 1999). Bu değerler sırasıyla isme ve bant aralığına göre belirtilmiştir. Krunks ve ark. (1999) 1.60-1.70 eV, Mandale ve ark. (2002) 1.74 eV.

CuInX_2 (X=S,Se) yüksek absorpsiyon katsayısına (10^5 cm^{-1}) sahiptir (Krunks ve ark. 1999 ve He ve ark. 2002). CuInS_2 'nin serbest taşıyıcı yoğunluğu 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} civarında ve hole'lerden oluşur (He ve ark. 2002). Ayrıca CuInS_2 'nin öz direnci 0,35-4,24 ohmcm, hall mobilitesi $1,15$ - $4,15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 350 K'dan 77 K'ya verildiği değerlerde değişmektedir (He ve ark. 2001).

CuInS_2 'nin p-tipi iletkenlik gösterdiği saptanmıştır (Ortega-Lopez ve Morales-Acevedo 1998).

Ayrıca püskürtülerek üretilmiş CuInS_2 materyalinin bileşimi ve elektriksel yapısı üretilme sıcaklığı ve çözelti solüsyonuna bağlıdır (Krunks ve ark. 1999).

CuInS₂ yarıiletken materyali RF reaktif olarak sputtered, rapid thermal process, single source evaporation, coevaporation, sulfurization, chemical vapor deposition, sputtering, electrodeposition ve spray pyrolysis yöntemleriyle üretilmektedir (He ve ark. 2001).

CuInS₂ yarıiletken materyali üretilmesi için spray pyrolysis tekniği diğerlerine nazaran daha basit yapıda ve daha ekonomiktir (Krunks ve ark. 1999).

1.4. Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, pratik ve ekonomik bir yöntem olan spray pyrolysis yöntemiyle I-III-VI₂ bileşiklerinden olan CuInS₂ yarıiletken bileşiği elde ederek bu filmlerin bazı fiziksel özelliklerini incelemektir. Başlangıç olarak, CuInS₂ yarıiletken filmleri püskürtme yöntemiyle 225±5 °C, 250±5 °C ve 275±5 °C taban sıcaklıklarında elde edilip, daha sonra 275±5 °C taban sıcaklığında, %10-50 arasında değişen oranlarda Zn ilave edilerek Cu(Zn)InS₂ filmleri elde edilmiştir. Son olarak elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki optik absorpsiyonundan enerji bant aralığını hesaplamak, x-ışını kırınım desenlerinden kristal yapıları hakkında bilgi edinmek ve SEM görüntülerinden yüzey morfolojilerini incelemek hedeflenmiştir.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Yarıiletkenler silisyum ve germanyum gibi periyodik tablonun IV. grup elementlerinden oluşup son yörüngelerinde dört elektron bulundurlar. Yine son yörüngelerindeki elektron atom oranlarını dörde tamamlayacak GaAs, InSb gibi III-V, ZnO, CdS ve ZnS gibi II-VI, I-III-VI, II-IV-V ve dörtlü beşli bileşikler gibi bir çok yarıiletken materyaller vardır.

Maddeler elektriksel iletimleri bakımından iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak sınıflandırılabilirler.

Enerji bant yapıları bakımından incelenirse, yalıtkan maddelerin izinli enerji bantlarından, iletim bantları tamamen doludur veya tamamen boştur, bundan dolayı iletim bandında elektronlar ya hiç olmazlar yada hareket edecek alan bulamazlar. Yarıiletkenlerin iletim bantları ise doluya veya boşa yakındırlar. Mutlak sıfır sıcaklıkta ise yarıiletkenler tamamen yalıtkan olurlar. Yarımetallerin iletkenlik bant kıyısı valans bant kıyısından hafifçe düşüktür. Bunlara da uygun katkılar aşılabilir. Fakat bant kıyılarındaki örtüşme basınçla büyük oranda değişir ve her ilkel hücrede iki iyon on valans elektronu vardır. Valans elektronları çift olduğu için yarımetaller yalıtkan olabilirler. İletkenlerin iletim bantları ise yarıya kadar doludurlar (Kittel 1996).

Optik özellikleri bakımından incelenirse yarıiletkenlerin yasak bant aralıkları genişlikleri yaklaşık olarak görünür ışığın enerjisiyle aynıdır. Görünür ışığın enerjisi ise yaklaşık olarak 1-3 eV civarındadır. Düşük frekansdaki kızıl ötesi ışık için ise saydamdırlar. Bundan dolayı yarıiletken maddelerden kızıl ötesi ışık mercekleri yapılmaktadır. Öte yandan yalıtkanlar saydam, iletkenler ise soğurucudurlar. Yalıtkanların saydam görünmemelerinin sebebi düzensiz yapılarından dolayı fotonları saçmalarından ileri gelmektedir (Beiser 1997).

Yarıiletkenlerin başlıca kendilerine has özelliklerinden ikisi sıcaklık artarken öz dirençlerinin hızlıca azalmaları ve görünür ışığı absorplamalarıdır. Buna karşın metallerin sıcaklıkla iletkenlikleri düşmektedir. Yalıtkanlarda ise yasak enerji bant aralıklarının çok geniş olması iletim bandına yük taşıyıcıların

geçmesini engeller ya da çok yüksek enerjiye ihtiyaç duyarlar.

Yarıiletkenlerin yalıtkanların ve metallerin öz dirençleri sırasıyla 10^{-2} - 10^9 , 10^{14} - 10^{22} ve 10^{-6} ohmcm dir.

2.2. Kristal ve Bant Oluşumu

Tek başına bir atom ele alınır, ortada elektronlarına göre daha ağır pozitif yüklü çekirdek ve çekirdek etrafında Pauli ilkesine göre ancak belli seviyelerde bulunabilen elektronlar vardır. Elektronlar çekirdek etrafında en alt seviyeden başlayarak dışa doğru dolarlar. En dıştaki elektronlara valans elektronları denir ve bir çok maddede bu elektronlar bağlanmaya katılırlar. Çünkü içteki elektronlar çekirdeğe daha sıkı bağlıdır.

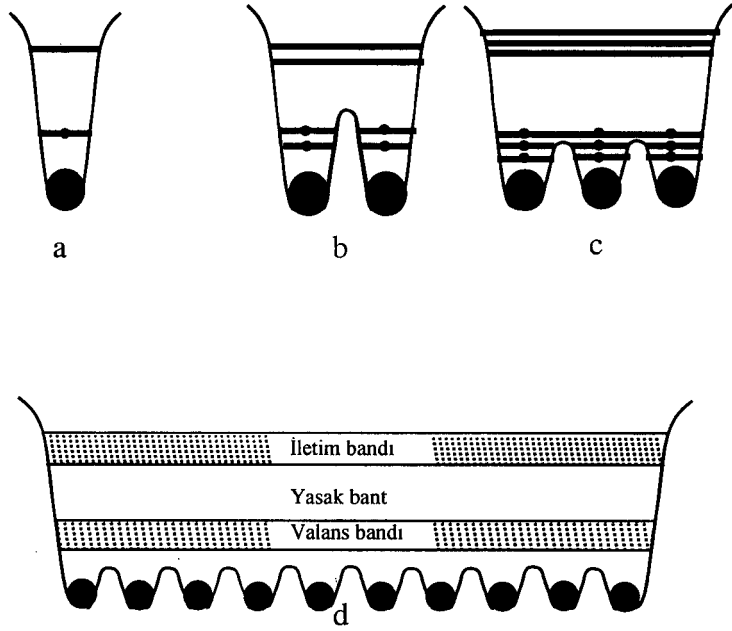
Bir kristal, kararlı bir atomda büyümeye başlarsa, birbirine özdeş yapıların art arda eklenmesi ile meydana gelir. Kristal, atom gruplarından oluşan üç boyutlu bir örgüdür (Kittel 1996).

Yarıiletkenler dahil herhangi bir katının özellikleri katıyı teşkil eden atomların yapısına ve bunların gruplaşma tarzına bağlıdır (Oral 1979).

Atomlar kristali oluşturmak için birbirlerine iyice yaklaştıklarında atomların dış yörüngeleri iç içe geçer. Dolayısıyla en dışta bulunan valans elektronları diğer atomlar tarafından eşit miktarlarda çekilirler ve elektronlar bir atoma değil tüm kristale ait olurlar. Pauli ilkesine göre dört kuantum sayısı birbirine eşit olan iki elektron bir atomda bulunamayacağı için tüm katıya ait bu elektronlarda bu kurala uyarlar. Bunun sonucu olarak kristali oluşturan atomların her enerji seviyesi, Şekil 2.1'de görüldüğü gibi atom sayısı kadar, birbirine çok yakın seviyelere ayrılır. Birbirine çok yakın bu seviyeler bir bant görüntüsü verirler bundan dolayı bunlara enerji bantları denir (Oral 1979).

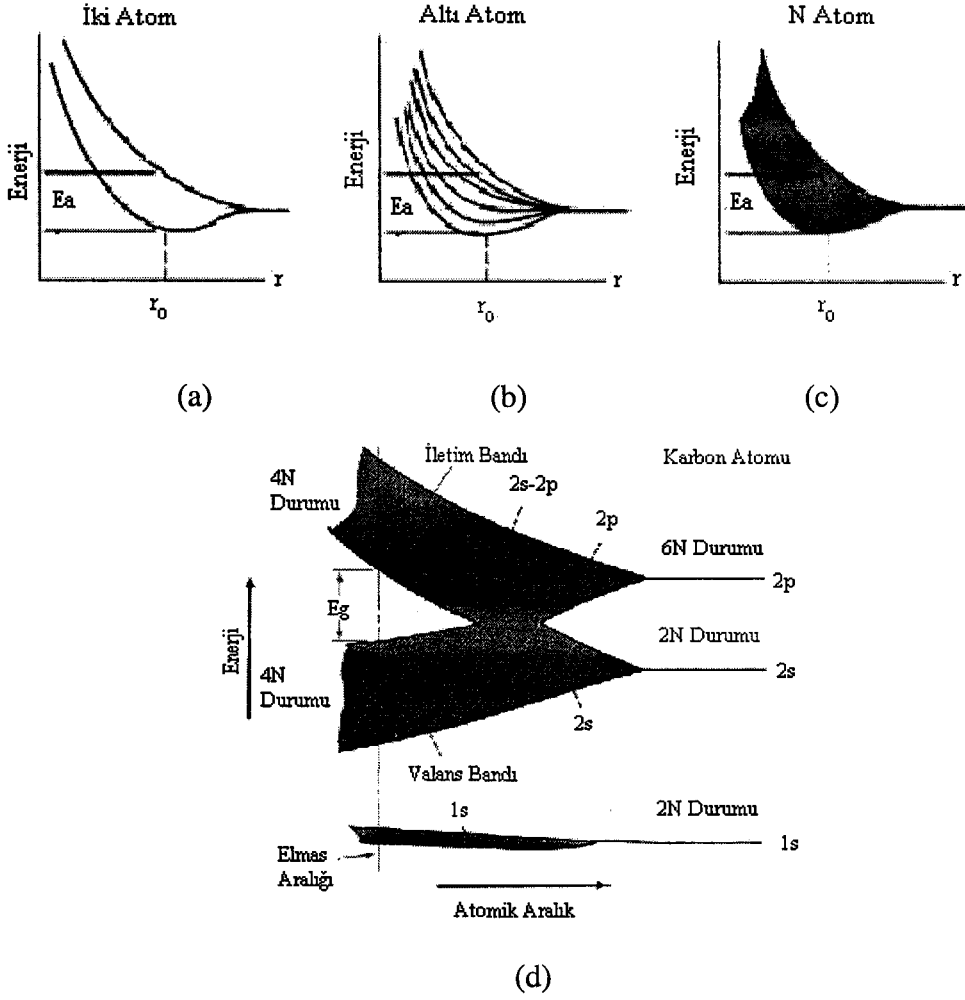
Daha önceden bahsedildiği gibi yarıiletkenlerin ve katıların yapıları katıyı oluşturan atomlara ve bağlanma türlerine bağlıdır. Şekil 2.2'den de görüldüğü gibi enerji düzeylerindeki yarılmalar, atomlar arası mesafelere direk olarak bağlıdır.

Eğer valans bandındaki elektrona ısı veya foton absorpsiyonu vasıtasıyla yeterli miktarda enerji aktarılırsa elektron valans bandından iletim bandına

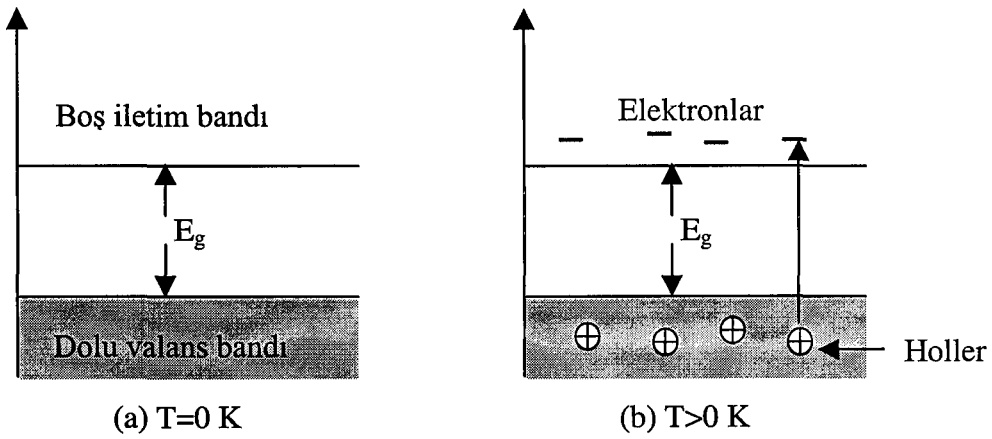


Şekil 2.1. (a) tek atomun (b) iki atomun (c) üç atomun (d) katının enerji düzeyleri (Oral 1979)

atlayabilir. İletim bandındaki bu elektron valans bandında bir boşluk (hole) bırakır. Yarıiletkenlerde Şekil 2.3.a'da görüldüğü gibi mutlak sıcaklık 0 K'da valans bandı tamamen dolu iletim bandı tamamen boştur, bu sıcaklıkta yarıiletken tamamen yalıtıcıdır. Şekil 2.3.b'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça yani sıcaklık mutlak sıcaklık 0 K'yı geçtikten sonra gerekli enerjiyi alan elektronlar iletim bantlarına atlarlar. Bu durum yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça yük taşıyıcıların hareket alanı bulduğu anlamına gelir. Yük taşıyıcıların sıcaklıkla artması iletkenlerin aksine yarıiletkenlerde iletimin sıcaklıkla artmasına neden olmaktadır. Elektronun iletim bandına atlaması için gerekli olan minimum enerji valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı arasındaki enerji aralığına eşit enerji miktarıdır. Bu aralığa yasak enerji aralığı (E_g) denir.



Şekil 2.2. (a) iki atomun (b) altı atomun (c) n atomun (http-1) ve (d) karbon atomlarının aralarındaki mesafeye bağlı olarak enerji düzeylerinin yarımaları (http-2)



Şekil 2.3. Yarıiletkenlerde (a) $T=0$ K'da (b) $T>0$ K'da yük taşıyıcıların durumu

2.3. Fermi Enerji Seviyesi

Pauli'nin dışarlama ilkesine uyan parçacıklara Fermi parçacıkları denir. Fermi enerjisi (E_F) mutlak sıcaklık 0 K'da elektronların bulunabileceği maksimum enerji seviyesidir. Bir maddenin enerji durumu sıfırdan başlanarak doldurulursa Fermi enerjisi hesaplanabilir. Bir metaldeki Fermi enerjisi mutlak sıcaklık 0 K'de Allison (1989) tarafından Eşitlik 2.1' deki gibi ifade edilir.

$$E_F = \frac{h^2}{8m_e^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2-1)$$

Burada; h, plank sabitini

m_e^* , elektronun etkin külesini

n, birim hacimdeki serbest elektron sayısını ifade etmektedir.

2.4. Elektron İstatistiği

Yarıiletkenler elektron ve hole yoğunlukları bakımından has (intrinsic) ve katkılı (extrinsic) olmak üzere iki grupta incelenirler. Önceki kesimlerde de belirtildiği gibi valans elektronları ısıl veya foton yardımıyla uyarılırlar ve iletim bandına atarlar. Bu nedenle iletim bandında elektronlar valans bandında ise hole'ler meydana gelir.

Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğini bilmek için serbest yük taşıyıcılarının (elektronlar ve hole'ler) yoğunluklarının bilinmesi gerekir. Bunun için uygun bir dağılım fonksiyonu kullanılmalıdır. Bu çalışmada enerji miktarının elektronlar ve hole'ler arasındaki muhtemel dağılımını yani kaç tane parçacığın hangi enerjide bulunduğunu belirlemede Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu kullanılmıştır.

İstatistiksel mekanikte herhangi spinli özdeş parçacıklar (gaz molekülleri) için Maxwell-Boltzman, sıfır ve tam sayı spinli özdeş parçacıklar (fotonlar) için Bose-Einstein ve 1/2 spinli özdeş parçacıklar (elektronlar) için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu kullanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

$$f_{(E)} = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (2-2)$$

ile verilir.

Burada; E, herhangi bir enerji seviyesini

E_F , Fermi enerji seviyesini

k, Boltzman sabitini

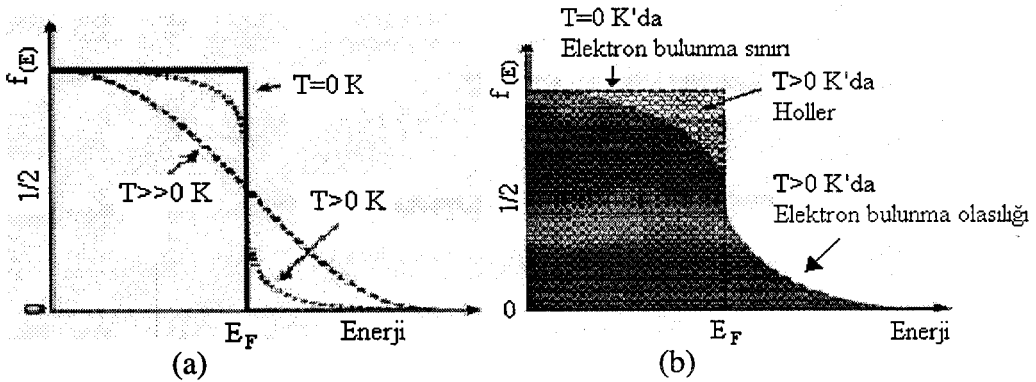
T, sıcaklığı ifade etmektedir (Sze 1985 ve Singh 1995).

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi $T=0$ K'da $f_{(E)}$ kare şeklindedir ve E_F ile sınırlıdır. T sıcaklığı 0 K'yı geçtikten sonra doğru orantılı olarak fonksiyon E_F 'nin altında azalma E_F 'nin üzerinde artma gösterir. $T=0$ K'da E_F 'ye kadar enerji durumları tamamen elektronla doludur ve hole bulunmamaktadır, $T=0$ K'yı geçtikten sonra enerji alan elektronlar üst seviyelere çıkarlar ve geride hole'ler bırakırlar.

Birim enerji aralığındaki yörünge sayısına durum yoğunluğu ($D_{(E)}$) denir ve

$$D_{(E)} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E)^{1/2} \quad (2-3)$$

eşitliği ile verilir (Kittel 1996).



Şekil 2.4. (a) $T=0$ K'da ve $T>0$ K'da Fermi dağılım fonksiyonu (b) $T=0$ K'da ve $T>0$ K'da elektronların enerji durumlarını doldurma olasılığı (http-3)

İletim bandı için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ele alınırsa $E \gg E_F$ olur.

Bu durumda $f_{(E)e}$ ve $D_{(E)e}$

$$f_{(E)e} \approx e^{(E_F - E)/kT} \quad (2-4)$$

$$D_{(E)e} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (2-5)$$

ifadeleri ile verilir. İletim bandındaki elektron yoğunluğu (n)

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D_{(E)e} f_{(E)e} dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_F/kT} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-E/kT} dE \quad (2-6)$$

ifadesi ile verilir. Buradan

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_F - E_c)/kT} = N_c e^{(E_F - E_c)/kT} \quad (2-7)$$

elde edilir.

Burada; N_c , iletim bandındaki etkin durum yoğunluğudur.

Valans bandındaki hole yoğunluğu (p) ele alınırsa $E_F \gg E$ olur. Bu durumda

$$f_{(E)h} = 1 - f_{(E)e} \quad (2-8)$$

$$f_{(E)h} \approx e^{(E - E_F)/kT} \quad (2-9)$$

eşitliği elde edilir. Hole için durum yoğunluğu

$$D_{(E)h} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \quad (2-10)$$

ifadesi ile verilir. Valans bandındaki hole yoğunluğu

$$p = \int_{-\infty}^{E_c} D_{(E)h} f_{(E)h} dE = 2 \left(\frac{m_h^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_v - E_F)/kT} = N_v e^{(E_v - E_F)/kT} \quad (2-11)$$

eşitliği ile verilir.

Burada; N_v , valans bandındaki etkin durum yoğunluğudur (Sze 1985; http-4; Kittel 1996; McKelvey 1966; Allison 1989 ve Singh 1995).

2.5. Has (Intrinsic) Yarıiletkenler

Valans elektronları uyarıldıkları zaman iletim bandına geçerler. Eğer bir yarıiletkenin iletim bandındaki elektron yoğunluğu ile valans bandındaki hole yoğunluğu birbirine eşitse bu tip yarıiletkenlere has (intrinsic) yarıiletkenler denir.

Eşitlik 2-6 ve 2-11 çarpılırsa

$$np = n_i^2(T) \quad (2-12)$$

şeklinde elde edilir.

Bu çarpım elektronların ve hole'lerin yoğunluklarının çarpımının sadece sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir. Fermi enerjisine bağımlı olmayan bu denklem mass action yasası olarak bilinir (Sze 1985 ve http-4).

Has yarıiletkenlerin hole ve elektron taşıyıcı yoğunlukları birbirine eşitse $n = p = n_i$ denilebilir. Buradan $n_i = \sqrt{np}$ elde edilir.

$$n_i = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-E_g/2kT} \quad (2-13)$$

elde edilir. Eşitlik 2-6 ve 2-11 birbirine eşitlenirse

$$E_{F_i} = \frac{E_v + E_c}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2-14)$$

eşitliği elde edilir (Sze 1985 ve http-4).

Eşitlik 2-14'te T sıcaklığı 0 alınır has yarıiletkenlerde E_{F_i} için

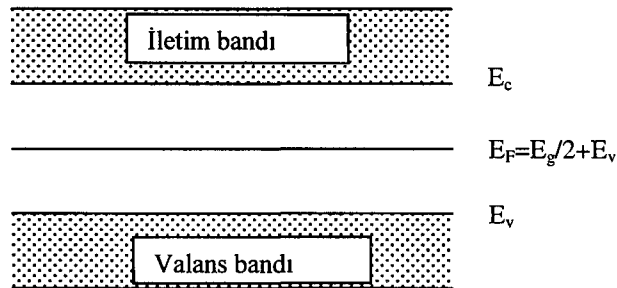
$$E_{F_i} = \frac{E_v + E_c}{2} \quad (2-15)$$

eşitliği elde edilir.

Burada; E_v , valans bandının üst enerji seviyesini

E_c , iletim bandının alt enerji seviyesini ifade etmektedir.

Şekil 2.5'te $T=0$ K'da has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi görülmektedir. Eşitlik 2-15'te elde edildiği gibi Fermi enerji seviyesi $T=0$ K'da E_v ile E_c nin toplamının yarısına denk gelmektedir. Bu durum Fermi enerji seviyesinin iletim bandı ile valans bandının tam ortasında bulunmasına neden olmaktadır. Bir yarıiletkende yasak enerji aralığı (E_g) $E_c - E_v$ 'ye denk gelmektedir. Eşitlik 2-15'te gerekli değişiklikler yapılırsa E_F seviyesi $E_g/2 + E_v$ 'ye eşit olur. Bu E_F 'nin, aynı zamanda E_v 'den $E_g/2$ kadar daha yukarıda olduğu veya E_c 'den $E_g/2$ kadar aşağıda olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 2.5. Has yarıiletkenlerde $T=0$ K'da Fermi enerjisi seviyesi

2.6. Katkılı (Extrinsic) Yarıiletkenler

Has yarıiletkenlerde elektriksel iletim eşit miktarlardaki elektronlar ve hole'ler vasıtasıyla sağlanmaktadır.

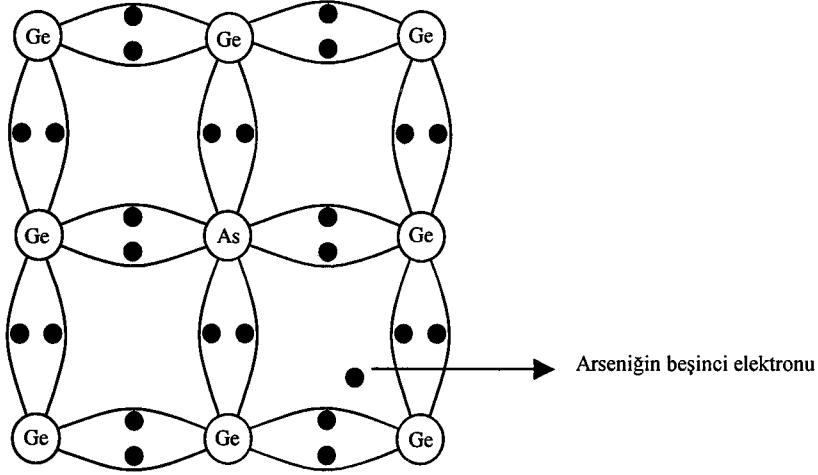
Yarıiletkene uygun başka bir atom katkılanırsa yarıiletkenin iletim bandındaki elektron yoğunluğunun valans bandındaki hole yoğunluğuna olan eşitliği bozulur. Bu durumda iletim ya büyük ölçüde iletim bandındaki elektronlarla ve kısmen de valans bandındaki hole'lerle ya da valans bandındaki hole'ler ve kısmen de iletim bandındaki elektronlarla sağlanır. Bu tür yarıiletkenlere katkı yarıiletkenler denir.

2.6.1. n-tipi yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde iletim çoğunlukla iletim bandındaki elektronlarla sağlanıyorsa bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletkenler denir. Bu tip yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu hole yoğunluğundan çok fazladır.

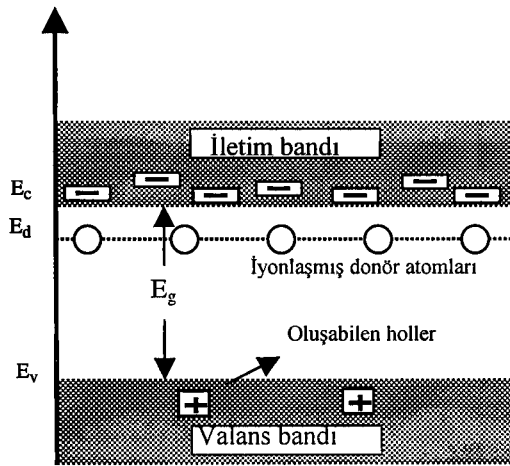
IV. grup elementlerinden Si veya Ge ele alınırsa her iki element de komşu dört atomla, dört valans elektronu aracılığıyla kovalent bağ yapısında bulunurlar. Bu elementlere periyodik cetvelin V. grup elementlerinden herhangi birisi katkılanırsa valansı beş olan katkı atomları örgüdeki ara yerlere değil normal atomların yerine geçerler (Kittel 1996). V. grup elementlerinin valans elektron sayıları beştir ve bunların dört elektronu Si veya Ge ile kovalent bağ yaparlar. V. grup atomun kovalent bağa katılmayan bir elektronu atoma çok zayıf bağlı olur. Zayıf bağlı olan bu elektronun iletim bandına geçmesi kolaylaşır. Oda sıcaklığında bile zayıf bağlı beşinci elektronlar iletim bandına kolayca atlayabilir.

Şekil 2.6'da As elementi katkılanmış Ge kristali görülmektedir. As beş valans elektronuna sahip bir elementtir. As'nin dört valans elektronu ile Ge'nin dört valans elektronu ortak kullanılır ve aralarında ortak kullanımdan dolayı kovalent bağ oluşur. As'nin kovalent bağa katılmayan beşinci elektronu As atomuna çok zayıf bağlı hale geçer. As atomuna çok zayıf bağlı olan beşinci elektron düşük bir enerjiyle bile iletim bandına atlar ve dolayısıyla As atomu çok kolay iyonlaşır.



Şekil 2.6 As katkılanmış Ge kristali (Oral 1979)

Elektronunu çok kolay veren bu tür atomlara donör atomları denir. Donör atomlarının beşinci elektronları atomunu çok kolay terk eder ve katkı atomları iyonlaşırlar. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi donör enerji seviyesi iletim bandına yakın bir yerde bulunur. Donör atomlarının enerji seviyesi valans bandının içinde olmadığı için iyonlaşırlar yani hole sahip bile olsalar oluşan hole’ler ilettime katılamazlar. İletime çoğunluk olarak iletim bandındaki beşinci elektronlar ve az sayıda valans bandından iletim bandına atlayan elektronlar ve geride bıraktıkları hole’ler katılır. Çoğunluk taşıyıcılar daima elektronlardır.



Şekil 2.7. Donör atomların enerji düzeyi (Oral 1979)

Donör enerji seviyesi RJ Nicholas (<http-4>) tarafından

$$E_d = \frac{1}{\epsilon_r^2} \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right) E_H \quad (2-16)$$

şeklinde verilir.

Burada; E_H , hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisini
 ϵ_r , yarıiletkenin bağlı dielektrik sabitini ifade etmektedir.

Yarıiletkenlerde katkı atomlarına bağlı olarak Fermi enerji seviyesi de değişir. E_F

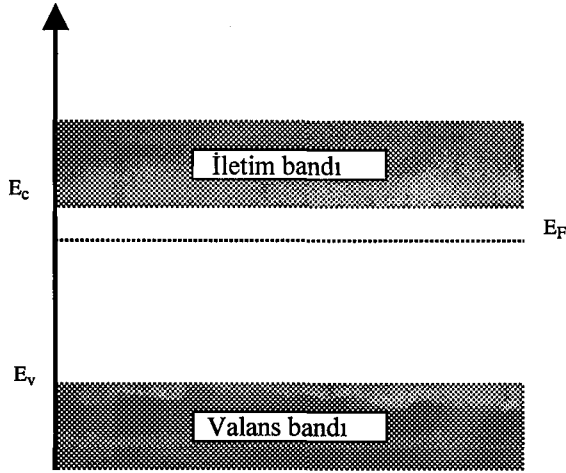
$$E_F = E_{F_i} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2-17)$$

ifadesiyle verilir.

Burada; E_{F_i} , has yarıiletkenin Fermi seviyesini
 N_D , donör yoğunluğunu
 N_A , akseptör yoğunluğunu ifade etmektedir.

Fermi seviyesi ($N_D - N_A$)'ya bağlıdır (McKelvey 1966).

Has bir yarıiletkene elektron verici atomlar katkılanırsa ortamda bağ oluştuktan sonra fazladan elektron kalır. Elektronlar mutlak sıcaklık 0 K'da taban enerji durumundan başlayarak numunenin enerji durumlarını Pauli dışarlama ilkesine göre doldururlar. Fazladan kalan bu elektronlar numunenin enerji durumlarına katılır ve bir miktar da bunlar numunenin enerji durumlarını işgal ederler. Dolayısıyla Şekil 2.8'de görüldüğü gibi mutlak sıcaklık 0 K'da elektronların alabileceği maksimum enerji seviyesi artar. Yani Fermi enerji seviyesi yükselir ve iletim bandına doğru kayar.



Şekil 2.8. n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi (Allison 1989)

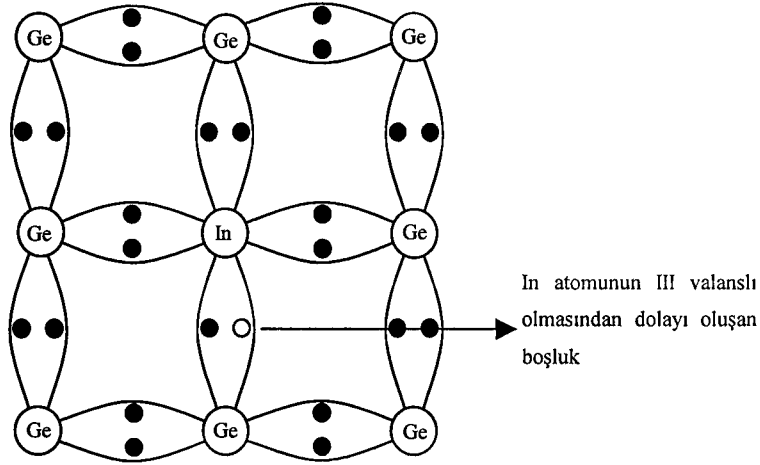
2.6.2. p-tipi yarıiletkenler

Bir yarıiletkende elektriksel iletim çoğunlukla hole'ler sayesinde oluyorsa bu tip yarıiletkenlere p-tipi yarıiletkenler denir. p-tipi yarıiletkenlerde hole yoğunluğu elektron yoğunluğundan çok fazladır.

IV. grup elementlerinden Si ve Ge ele alınırsa önceki konuda da bahsedildiği gibi bunların her atomu diğer atomlarla dörtlü kovalent bağ yapısındadır. IV. grup elementlerinden Si ve Ge içine III. grup elementlerinden birisi katılınırsa, III. grup elementi Si veya Ge ile kovalent bağ yapar. Fakat III. grup elementlerinin valans elektronları üç olduğu için sadece üç elektronu kovalent bağa katılırlar. Bu durumda oluşması gereken dördüncü kovalent bağda bir elektron eksikliği (hole) meydana gelir. Bu tip yarıiletkenlerde elektriksel iletimler hole'ler sayesinde olur.

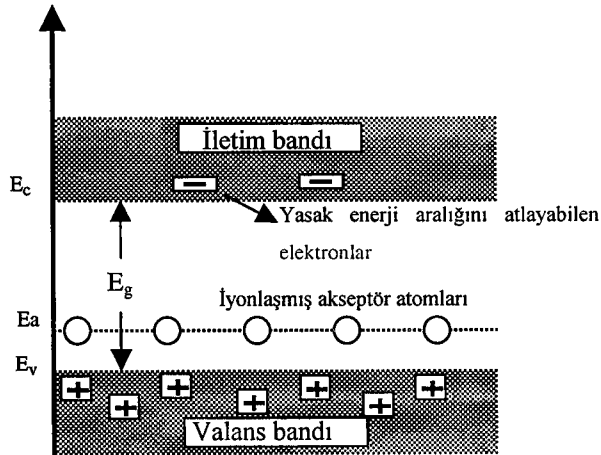
Şekil 2.9'da indiyum atomu katılanmış germanyum kristali görülmektedir. In atomunun valans elektron sayısı üçtür. Dolayısıyla In atomunun sadece üç elektronu Ge atomlarıyla bağ yapar. Bu da In ve Ge arasındaki dördüncü bağda bir eksiklik (hole) oluşmasına neden olur.

Bu tip yarıiletkenlerde Şekil 2.10'da görüldüğü gibi çoğunluk taşıyıcı hole'lerdir. Ortamda az miktarda da olsa ısı veya foton yardımıyla enerji aralığını atlayan elektronlar ve bunların valans bandında bıraktıkları hole'ler vardır.



Şekil 2.9. In atomu katkılanmış Ge kristali (Oral 1979)

Elektron alıcı olarak davranan bu katkı atomlarına elektron alıcı (akseptör) atomları denir. Şekil 2.10'da akseptör enerji seviyesi görülmektedir. Akseptör enerji seviyesi valans bandına yakın bir noktadadır ve akseptör atomları da düşük bir enerjiyle iyonlaşır. Yalnız donör atomlarından farklı olarak akseptör atomları elektron alarak iyonlaşır. Bunun sonucu olarak valans bandında boşluklar bırakılır. Akseptör enerji seviyesi iletim bandının içinde olmadığı için aldıkları elektronlar iletme katılmazlar. İletime çoğunluk olarak hole'ler az sayıda da yasak enerji aralığını geçen elektronlar katkıda bulunurlar. Yani çoğunluk yük taşıyıcıları hole'lerdir.



Şekil 2.10. İyonlaşmış akseptör atomlarının yasak bant aralığındaki konumu (Oral 1979)

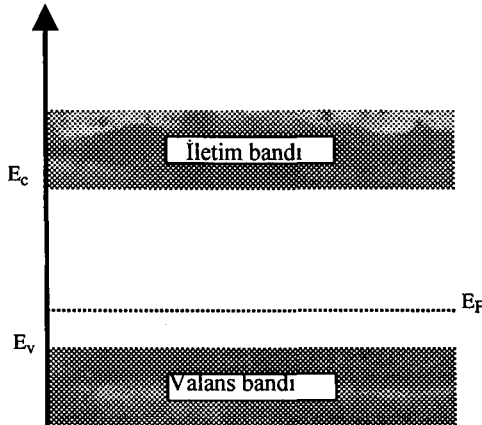
Akseptör enerji seviyesi RJ Nicholas (http-4) tarafından

$$E_a = \frac{1}{\epsilon_r^2} \left(\frac{m_h^*}{m_e} \right) E_H \quad (2-18)$$

bağıntısıyla verilmiştir.

p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi Şekil 2.11'de gösterilmiştir. p-tipinde Fermi enerji seviyesi n-tipine göre daha farklıdır. Katılan atomlarda kovalent bağ için gerekli elektron sayısı bir tane eksiktir. Bu durumda mutlak sıcaklık 0 K'da numunenin enerji durumu eksik elektrondan dolayı has yarıiletkeninkine göre daha az dolar. Bu da Fermi enerjisinin valans bandına yani aşağıya kaymasına neden olur.

Yarıiletkenlerin tipini (p, n) belirlemede genellikle sıcak uç (hot-probe) yöntemi kullanılır. Bu yöntem oldukça basit ve yarıiletkenlerin tipini belirlemede güvenilir bir yöntemdir. Bu yöntemde tipi belirlenecek yarıiletkenin iki ucuna birer metal değdirilir. Metal uçlardan birisi ısıtılıp diğeri oda sıcaklığında tutulur. Voltmetrenin pozitif ucu ısıtılan metale diğeri ucu oda sıcaklığında tutulan metale değdirilir. Voltmetrede görünen pozitif sapma yarıiletkenin n-tipi, negatif sapma ise p-tipi olduğunu gösterir. Bunlardan n-tipi yarıiletken ele alınıp incelenirse ısıtılan bölgede donör atomları iyonlaşır ve elektronları iletim bandına atarlar. Bu anda iyon ve elektron sayıları eşit olduğu için voltmetrede sapmaya rastlanmaz.



Şekil 2.11. p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi (Allison 1989)

Fakat termal enerji almış elektronlar difüzyon yoluyla soğuk uca doğru hareket ederler. Bu durumda sıcak bölgedeki pozitif iyon sayısı elektron sayısını, soğuk bölgedeki elektron sayısı da pozitif yük sayısını geçer. Voltmetrenin pozitif ucu ısıtılan bölgeye, negatif ucu da sıcaklığında tutulan bölgeye değiştirilirse, voltmetre pozitif sapacak ve n-tipi belirlenecektir. n-tipi yerine p-tipi yarıiletken kullanılırsa voltmetre negatif sapacaktır.

Bu çalışmada elde edilen filmlerin tipleri sıcak-uç metodu ile ölçülmüş ve elde edilen tüm filmlerin p-tipi iletkenlik gösterdikleri saptanmıştır.

2.7. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Yarıiletkenlerdeki elektriksel iletkenlik, iletkenlerinkine göre farklılık gösterir. Yarıiletkenlerde iletkenlik sadece iletim bandındaki elektronlarla olmaz. İletkenliğe iletim bandındaki elektronlarla birlikte valans bandındaki hole'ler de katılır.

Mobilite birim elektrik alanındaki sürüklenme hızının (hareketliliğinin) büyüklüğüdür ve elektronlarla hole'lerin mobiliteleri farklıdır. Mobilite

$$\mu_e = \frac{V_e}{E} \quad (2-19)$$

$$\mu_h = \frac{V_h}{E} \quad (2-20)$$

ifadesi ile verilir.

Burada; μ_e , elektronun mobilitelerini

μ_h , hole'ün mobilitelerini

V_e , elektronun sürüklenme hızını

V_h , hole'ün sürüklenme hızını

E, elektrik alanının büyüklüğünü ifade etmektedir (Kittel 1996).

Buradan da anlaşılacağı gibi elektronların ve hole'lerin sürüklenme hızlarının büyüklüğü uygulanan elektrik alanı ile doğru orantılıdır. Numune içinde

serbest yükler birbirleriyle, örgü atomlarıyla ve katkı atomlarıyla çarpışırlar. Bu çarpışmalar serbest yüklerin saçılmalarına ve net hızlarının düşmelerine sebep olurlar. Bir yarıiletkende hole'lerin ve elektronların mobiliteleri birbirine eşit değildir. Bunun nedeni elektronun etkin kütesinin hole'lerin etkin kütesinden daha düşük olması ve valans bandı kıyısında katlılık oluşmasıdır. Katlı bantlar arası saçılmalar hole'lerin mobilitelerinin elektronun mobilitelerine göre büyük ölçüde küçülmesine neden olur.

Yarıiletkende hole'lerin ve elektronların iletme katkısı vardır ve bunlar ayrı ayrı ele alınırsa,

Elektrona elektrik alanında uygulanan kuvvet $-e\vec{E}$ ise,

$$m_e^* \vec{V}_e = -e\vec{E}\tau_e \quad (2-21)$$

$$\vec{V}_e = \frac{-e\vec{E}\tau_e}{m_e^*} \quad (2-22)$$

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \quad (2-23)$$

$$\vec{V}_e = -\mu_e \vec{E} \quad (2-24)$$

eşitlikleri elde edilir. Aynı elektrik alanında hole uygulanan kuvvet ise $e\vec{E}$ ' dir.

$$m_h^* \vec{V}_h = e\vec{E}\tau_h \quad (2-25)$$

$$\vec{V}_h = \frac{e\vec{E}\tau_h}{m_h^*} \quad (2-26)$$

$$\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*} \quad (2-27)$$

$$\vec{V}_h = \mu_h \vec{E} \quad (2-28)$$

eşitlikleri elde edilir.

Burada; τ_e , elektronların ortalama çarpışma süresini
 τ_h , hole'lerin ortalama çarpışma süresini ifade etmektedir.

Elektrik alanda hole'lerin ve elektronların akım yoğunlukları incelenecek olursa; akım yoğunluğu (\vec{J}) birim hacimdeki yük sayısının (n_a), yükün ve bu yüklerin ortalama hızlarının çarpımına eşittir (Sze 1985).

$$\vec{J} = n_a e \vec{V} \quad (2-29)$$

Dikkat edilmesi gereken bir husus elektrik alanında elektronlar negatif yönde hareket ediyorsa, hole'ler pozitif yönde hareket ederler.

$$\vec{J}_e = -n_a e \vec{V}_e = n e \mu_e \vec{E} \quad (2-30)$$

$$\vec{J}_h = n_a e \vec{V}_h = p e \mu_h \vec{E} \quad (2-31)$$

Akıma her ikisi de katıldığına göre;

$$\vec{J} = e(n \mu_e + p \mu_h) \vec{E} \quad (2-32)$$

ifadesi elde edilir.

Bir materyalin öz iletkenliği (σ)

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2-33)$$

ifadesi ile verilir (Sze 1985). Dolayısıyla yarıiletkenin öz iletkenliği;

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) = \sigma_e + \sigma_h \quad (2-34)$$

yazılabilir. Has iletkenlerde $n=p=n_i$ olduğuna göre has yarıiletkenin öz iletkenliği (σ_i),

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (2-35)$$

elde edilir.

Yarıiletkenlerde sıcaklık arttığı zaman termal hareketlilik artar ve çarpışma süresi azalır, bu da akımı ters olarak etkiler. Katkı atomları yarıiletkenlerdeki saçılmaları arttırır. Bu nedenle gerekenden fazla katkı, akımı büyük ölçüde etkiler.

3. Cu(Zn)InS₂ FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

Yüzyılın üzerinde sayısız materyaller bilimsel araştırmalardan dolayı ince film olarak hazırlanmaktadır ve halen araştırmalar devam etmektedir (Patil 1999).

Spray pyrolysis tekniği ile film elde etme çalışmalarının başlangıcı 1940'lı yıllara dayanır. Saydam SnO₂ bu yöntemle elde edilen ilk filmidir (Zor 1982). Spray pyrolysis tekniği ince film formundaki materyallerin çok çeşitli depolanmasında son on yıldır ana teknik olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple son yıllarda spray pyrolysis tekniği değiştirilip çeşitlendirilmiştir. Bunlar improved spray pyrolysis, corona spray pyrolysis, elektrostatik spray pyrolysis ve microprocessor based spray pyrolysis teknikleridir (Patil 1999).

Spray pyrolysis yöntemi kimyasal püskürtme veya sıcak püskürtme olarak ta adlandırılır. Spray pyrolysis tekniği metal oksitlerin I-VI, II-VI, III-VI, IV-VI, V-VI, VIII-VI ikili bileşiklerinde I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI, V-II-VI üçlü bileşiklerde ve çoklu bileşiklerin ince film olarak üretilmelerinde oldukça kullanışlıdır (Patil 1999).

Son yıllarda spray pyrolysis tekniği elektroseramik materyallerde yüksek sıcaklık seramik süper iletkenlerde, iyonik iletkenlerde ve karışım halindeki elektronik iletkenlerde kullanılmaktadır (Schonman 2000).

3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi

Spray pyrolysis yöntemi, adını kendisini oluşturan iki temel aşamadan alır. Birincisi akışkan haldeki çözeltinin basınçlı taşıyıcı gaz yardımı ile çok küçük parçacıklar haline getirilmesi ve ikinci olarak kimyasal reaksiyonun ısı yardımı ile olduğu pyrolysisdir.

Spray pyrolysis, soy metaller, metal oksitler ve çoklu bileşiklerin ince filmlerini elde etmede çok iyi bilinen bir kimyasal tekniktir (Koreko ve ark. 2001).

Spray pyrolysis tekniği diğer tekniklerle kıyaslanacak olursa, diğer tekniklere göre daha avantajlıdır. Spray pyrolysis metodu, olduka basit yapıda olmasından, gerekli tertibat yönünden daha ekonomik olmasından, üretim işleminde müdahale iin elverişli yapıda olmasından, ince film üretimi iin vakum ortamına ihtiya duyulmaması ve üretim işleminin adım adım takip edilebilmesinden dolayı diğer metotlara göre ok daha avantajlıdır (Seeber ve ark. 1999). Ayrıca bu teknik n-tipi ve p-tipi katkılamaya da izin verir (Riyad ve Ahmad-Bitar 2000).

Bu teknikte püskürtücü gaz olarak azot veya hava kullanılır.

Hazırlanacak ozeltide ozc olarak deiyonize su veya etil alkol (etonol) kullanılır. Etil alkol ancak 200 C' ye kadar kullanılabilir (Arabacı 2001).

Spray pyrolysis tekniği ile üretilen filmlerin düzgün yapıda olması iin genellikle taban sıcaklığı 100-500 C aralığında değiştirilir (Patil 1999). Bu yöntemle üretilen filmlerin fiziksel özellikleri düzeneği oluşturan elemanlara bağlıdır. Üretilen materyalin yapısal özelliği daha ok film üretim aşamasındaki sıcaklığa, soğumaya bırakılırken ki sıcaklığa, ozelti oranlarına, ozelti ve gaz akış hızına bağlıdır (Abou-Helal ve Seeber 1997). Üretilen film kalınlıkları taban sıcaklığına, ozelti oranına, ozelti miktarına ve spray başlığının konumuna bağlıdır (Patil 1999). Filmlerin yapısı ve şekillerinde ise, başlangıta kullanılan bileşik ve ozelti anahtar rol oynar (Koreko ve ark. 2001). Spray pyrolysis tekniği iki aşamada gerekleşir. Birincisi sıcak taban üzerine spray işlemi ve daha sonraki sıcak taban üzerindeki film oluşma sürecidir (Schonman 2000 ve Bouzidi ve ark. 2002). Spray pyrolysis'in iki aşamada oluşmasının önceden isteğe göre tercihli iç yapılması, karışımın kontrol edilmesi ve değişik film morfolojisinin elde edilmesi ve kolayca leklendirilmesi gibi ok avantajları vardır.

Birinci aşama ozeltiyi basınla atomize edip pyrolysis'in olduğu tabana gönderilmesiyle başlanmaktadır (Schonman 2000). Birinci aşamada atomize olmuş ozelti sıcak taban üzerine homojen bir dağılım ve birleştirme etkisi olsun diye yanal yani dairesel hareketle arptırılır.

Atomize olmuş zerreciklerin sıcaklığı spray başlığı ve taban arasındaki sıcaklık farkından dolayı, hızı aerodinamik yapısından dolayı, büyüklüğü ve bileşimi buharlaşmadan dolayı değişir. Bu değişim miktarı taşıyıcı gazın ve

çözeltinin doğasına, akış hızına, spray pyrolysis başlığı ve taban arasındaki sıcaklığa ve son olarak ta ekipmanların geometrisine bağlıdır.

Uygun deney koşulları altında atomize olmuş zerrecikler sıcak tabana yaklaştırıldıklarında sıvı evre ve sıcak taban arasındaki direkt teması engelleyecek şekilde zerrecik etrafında önce buğu oluşur. Daha sonra taban üzerinde termal etkiler sonucu kimyasal bağlar ve filmler meydana gelir (Correa-Lozano ve ark. 1996).

Spray pyrolysis tekniğinde sıcaklıktaki ilk kararsız ve dalgalı durum ortadan kalktıktan sonra spray başlığı ve sıcak taban arasında çözeltiyi etkileyen sıcaklık sabit kalır ve bu sıcaklık boyutsuz olan

$$\frac{T}{T_{\max}} = A \left(\frac{x}{h} \right)^{\gamma} (R_e)^{\beta} \quad (3-1)$$

eşitliği ile verilir.

Burada; x , zerreciklerin sıcak tabana olan uzaklığını

h , spray başlığının en alt uç kısmının sıcak tabana olan uzaklığını

R_e , spray başlığının uç kısmındaki Reynold sayısını

A , γ , β , deneysel verilerle elde edilen sabitleri

T_{\max} , taban sıcaklığını ifade etmektedir.

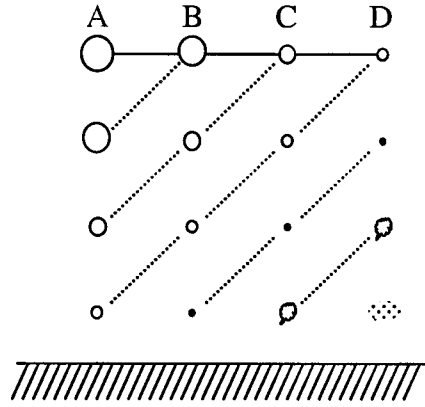
Kararlı akışlarda R_e sayısı sabit olduğundan Eşitlik 3-1

$$\frac{T}{T_{\max}} = A Z \left(\frac{x}{h} \right)^{\gamma} \quad (3-2)$$

$$\ln \left(\frac{T}{T_{\max}} \right) = \ln A' + \gamma \ln \left(\frac{x}{h} \right) \quad (3-3)$$

değerlerini alır. A' ve γ sabitleri deneylerle elde edilebilmektedir (Correa-Lozano ve ark. 1996).

Atomize olmuş zerrecikler tabana Şekil 3.1'de gösterildiği gibi dört farklı şekilde ulaşabilirler.



Şekil 3.1. Spray pyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlalarının aerodinamiği (Siefert 1984)

A sürecinde zerrelere büyük olduğu için çevreden absorpladığı ısı ve zerre yüzey alanı zerreyi buhar haline getirmeye yetmez. Dolayısıyla buhar olmadan tabana çarpan zerre kurur ve yüzeyde çökelti oluşur.

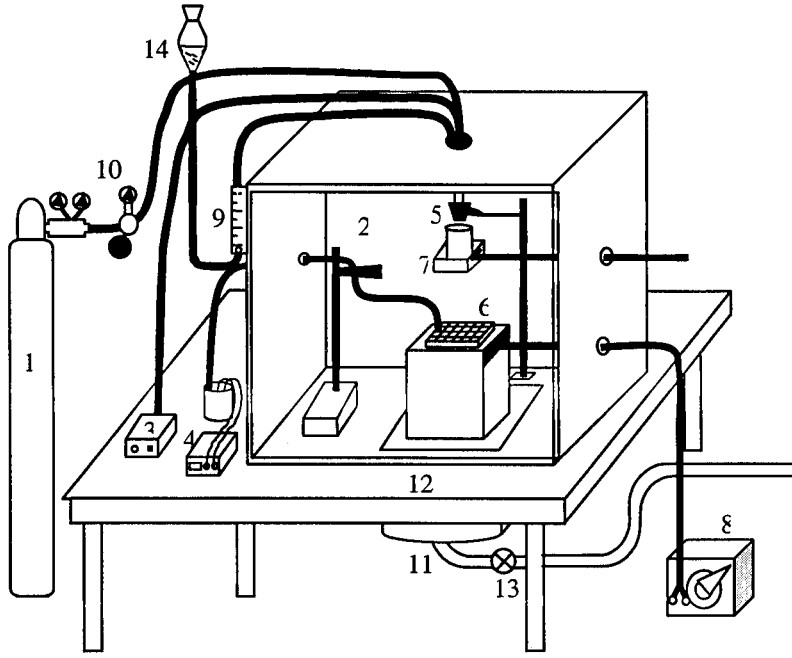
B sürecinde parçacıklar tabana vardığında buhar fazında olmazlar. Tabana varmadan önce kurur ve tabana çarparlar. Bu yüzeyde delik, çatlak ve karlamalar oluşmasına neden olur.

C sürecinde atomize zerrelere en uygun şekilde düşerler. Zerreler sıcak tabana varmadan evvel buhar haline geçerler. Heterojen bir reaksiyon oluşturur ve yüzeye yapışır. Bu reaksiyon yüzeyde oluşan moleküllerin difizyonu, bazı moleküllerin adsorbe veya desorbe edilmesi, örgü içerisinde yerleşim ve difizyon gibi olayları içerir.

D süreci çok küçük zerrelere kapsar. Damlacıklar tabana ulaşmadan buharlaşır ve homojen reaksiyona girerler. Moleküller tabana vardığında toz halindedir ve sadece yüzeye toz halinde tutunurlar (Siefert 1984).

3.3. Cu(Zn)InS₂ Filmlerinin Elde Edilmesi

Cu(Zn)InS₂ filmleri Şekil 3.2'de gösterilen spray pyrolysis deney düzeneği yardımı ile elde edilmiştir.



Şekil 3.2. Spray pyrolysis deney seti. Burada; 1: azot gazı tüpünü, 2: spray kabinini, 3: spray başlığı kontrol ünitesini, 4: termokupl sıcaklık göstergesini, 5: spray başlığını, 6: cam tabanları, 7: sürgülü kabı, 8: güç kaynağını, 9: hacimsel debi ölçeri, 10: basınç ölçerleri, 11: çelik lavaboyu, 12: ayaklı masayı, 13: vantilatörü, 14: çözelti kabını ifade etmektedir

3.3.1. Çözeltilerin hazırlanışı

$\text{Cu}(\text{Zn})\text{InS}_2$ yarıiletken filmlerini elde edebilmek için Cu, Zn, In, S elementlerinin ayrı ayrı sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır.

Cu kaynağı olarak $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Zn kaynağı olarak ZnCl_2 , In kaynağı olarak InCl_3 , S kaynağı olarak H_2NCSNH_2 (thourea) kullanılmıştır.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi 0,01 M (molar) olacak şekilde 1 litre deiyonize suda 1,7049 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu suda çok kolay çözünmektedir. Tuz manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 dk. karıştırılarak hazır hale getirilmiştir.

ZnCl_2 çözeltisi 0,01 M olacak şekilde 0,5 litre deiyonize suda 0.681 g olacak şekilde ZnCl_2 tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. ZnCl_2 tuzu suda çok kolay çözünebildiğinden manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 dk. karıştırılarak hazır hale getirilmiştir.

InCl_3 çözeltisi 0,01 M olacak şekilde 0,5 litre deiyonize suda 1,059 g

InCl₃ tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. InCl₃ tuzu bu deneylerde kullanılan diğer tuzlara göre suda daha geç çözülmüş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 140 dk. karıştırılarak hazır hale getirilmiştir.

H₂NCSNH₂ çözeltisi 0,01 M olacak şekilde 1 litre deiyonize suda %99'luk olduğu için 0,7688 g H₂NCSNH₂ tuzu çözülerek hazırlanmıştır. H₂NCSNH₂ tuzu suda çok kolay çözüldüğünden manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 dk. karıştırılarak hazır hale getirilmiştir.

Cu, Zn, In, S elementlerinin iyonlarını içeren çözeltiler ayrı ayrı hazırlanmıştır. Toplam çözeltiler miktarı 200 mL olarak belirlenmiş ve tüm deneylerde sabit tutulmuştur. CuInS₂ filmi elde edilirken 50 mL Cu, 50 mL In ve 100 mL S çözeltileri karıştırılarak kullanılmıştır. Zn, CuInS₂ içerisine çözeltiler miktarı % 10, 20, 30, 40 ve 50 oranlarında olacak şekilde ilave edilmiştir. %10 Zn ilave için 20 mL Zn, 45 mL Cu, 45 mL In, 90 mL S çözeltisi, %20 Zn ilave için 40 mL Zn, 40 mL Cu, 40 mL In, 80 mL S çözeltisi, %30 Zn ilave için 60 mL Zn, 35 mL Cu, 35 mL In, 70 mL S çözeltisi, %40 Zn ilave için 80 mL Zn, 30 mL Cu, 30 mL In, 60 mL S çözeltisi ve %50 Zn ilave için 100 mL Zn, 25 mL Cu, 25 mL In, 50 mL S çözeltileri ayrı ayrı ölçülüp çözeltiler kabında karıştırılarak hazır hale getirilmiştir.

3.3.2. Püskürtme kabini

Püskürtme kabini 80-80-80 cm³ ebatında 0.8 cm kalınlıklı suntadan yapılmıştır. Paslanmaz çelikten yapılmış bir masa üzerine sabitlenmiştir. Spray başlığına giden kablo, azot gazı hortumu, çözelti akışını sağlayan hortum ve aydınlatmayı sağlayan tertibatın kablosu için kabinin tavanında bir delik bulunmaktadır. Püskürtme kabininin yan tarafında istenmeyen durumlarda spray işlemini kesmekte kullanılan sürgülü kabin kontrol edileceği bir delik vardır. Kabinin ön yüzeyi spray pyrolysis işlemini adım adım takip edebilmek için kanatlı pencereden oluşmaktadır. Kabinin alt orta kısmında içeride oluşan atık gazları dışarı atabilmek için bir delik ve buraya bağlı bir aspiratör bulunmaktadır. Kabininin iç yüzeyi dışarıya olan ısı kaybını azaltmak ve kabinin içerisinde oluşan olumsuz etkilerden korumak için alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

3.3.3. Püskürtme basıncı ve seçilen basınç

Spray pyrolysis yönteminde püskürtme basıncının bazı koşulları vardır. Basınç belli değerlerin altına düşerse çözelti damlaları atomize olmaz ve tabana damlalar halinde ulaşırlar. Bu durum iyi film üretimi için sakıncalıdır. Damla spray başlığından sıcak tabana gidene kadar bir çok değişime uğrar. Atomize olmuş damla etraftan ısı alır ve sıcak tabana varmadan önce buhar haline geçer. Basıncın fazla olması sıcaklık kontrolünü güçleştirir ve atomize parçaların yeterli ısıyı almadan tabana varmalarına neden olur. Bunlardan dolayı basınç bu iki aralıkta olmalıdır. Literatürde yapılan bir çok çalışmalarda basıncın genellikle 0,2-0,3 kg/cm² civarında tutulduğu gözlenmiştir.

Cu(Zn)InS₂ filmleri elde edilirken taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmış ve basınç 0,2 bar seçilmiştir. Ayrıca basınç ayarı spray başlığına giden hortum üzerinde 0,01 bar aralıklı 0-1 bar arasında ölçüm yapan bir manometre ile ve azot tüpü basıncı, 300 bara kadar ölçüm yapan bir manometre ile sağlanmıştır.

3.3.4. Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve seçilen sıcaklıklar

Isıtıcı olarak direnç teli ve homojen ısı dağılımını sağlamak için direnç telinin üzerine 15x15x1,5 cm³ ebatında bakır blok konulmuştur. Isıtıcı kontrolü, güç girişine bir varyak bağlanarak sağlanmış ve istenilen değerler seçilerek sabit tutulmuştur.

Ayrıca sıcaklığın mümkün olduğu kadar homojen yayılımını yapabilmek için bakır bloğun üzeri her deneyde zımparalanıp asetonla temizlendikten sonra çeşitli ebatlarda kesilmiş mikroskop camları ile bakır blok arasına 76x26x1 mm³ ebatlarında mikroskop camları aralıksız dizilmiştir.

Kesilen cam tabanların sıcaklıklarını kontrol edebilmek için iron constantan termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık ölçme hatalarını minimuma indirebilmek için cam tabanlar ve termokupl arasına indiyum konulmuştur. Termokupl'ın uç bölümü zerreciklerden korumak için yanmaz bant ile kaplanmış ve üst kısmına mikroskop camı yerleştirilmiştir.

Bu deneyde CuInS₂ filmi üretimi için taban sıcaklığı 225±5 °C, 250±5 °C

ve 275 ± 5 °C seçilmiştir. Zn katkılama 275 ± 5 °C taban sıcaklığında yapılmıştır.

3.3.5. Püskürtme başlığı ve seçilen yükseklik

Spray pyrolysis yönteminde püskürtme yapabilmek ve çözelti karışımını atomize edebilmek için spray başlığı kullanılmaktadır. Bu deneyde paslanmaz çelikten yapılmış spray başlığı kullanılmıştır.

Şekil 3.3'de spray başlığı ve atomize zerreciklerin aerodinamiği şematik olarak gösterilmektedir.

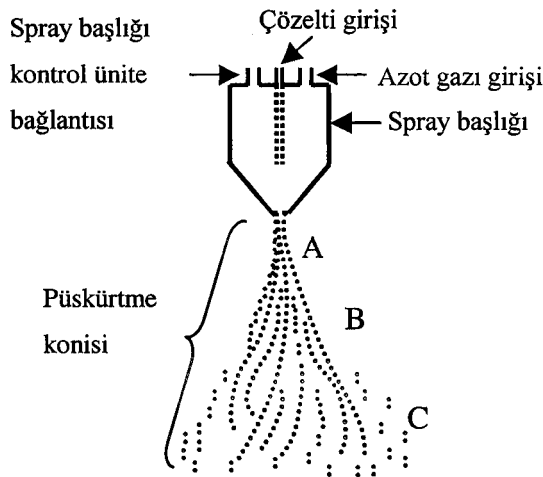
A bölgesinde spray başlığının uç noktasına gelen çözelti basınçlı azot gazı ile hızlandırılır. Bu bölgede çözelti damlacıkları birbirine yakın durumdadır.

B bölgesinde dönel hareket eden çözeltiliye kesme kuvvetleri uygulanır. Çeşitli damlacıklar bu bölgede havayı yırtabilecek en küçük boyutlarına ayrılırlar (atomize olurlar).

C bölgesi spray başlığının mekanik erozyonundan, hortum ve spray başlığında bulunan kalıntılardan kaynaklanır. Bu istenmeyen bir durumdur (Kul 1996 ve Aybek 1996).

Bu deneyde hortum ve başlıklardaki tortuları minimuma indirmek için her deneyden sonra çözelti akış yolundan bol miktarda deiyonize su geçirilmiştir.

Cu(Zn)InS₂ filmlerinin üretimi sırasında spray başlığı ve sıcak taban arasındaki mesafe 29 cm seçilmiştir.



Şekil 3.3. Deneyde kullanılan spray başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi (Kul 1996 ve Aybek 1996)

3.3.6. Çözelti akış miktarı ve seçilen miktar (spray-rate)

Çözelti akış miktarı Şekil 3.2’de gösterilen bir flow-metre yardımı ile hem gözlenmiş hem de flow-metrenin alt kısmında bulunan bir vana yardımı ile istenilen miktarda sabit tutulmuştur. Bu deney sırasında çözelti akış miktarı 2,5 ml/dk olarak seçilmiştir ve bütün deneylerde bu miktar sabit tutulmuştur.

3.3.7. Deneyin yapılışı

Deneyde kullanılacak tüm malzemeler önce temizleme çözeltisi (kromik asit) ile temizlenmiştir.

Üzerine film üretilecek 1 mm kalınlığındaki mikroskop camları $10\pm 1 \times 10\pm 1 \text{ mm}^2$, $10\pm 1 \times 13\pm 1 \text{ mm}^2$ ve $13\pm 1 \times 26\pm 1 \text{ mm}^2$ ebatlarında kesilmiştir. Kesilen camlar önce deiyonize suda yıkanmış daha sonra deterjanlı deiyonize suda 30 dk. kaynatılmış ve tek tek asetondan geçirilerek temiz hale getirilmiştir. Ayrıca camların üzerine konulacakları bakır blok her deneyden önce zımpara ile temiz ve düz hale getirildikten sonra aseton ile silinmiştir.

Temizlenmiş bakır bloğun üzerine önce, kesilmemiş ($26 \times 76 \times 1 \text{ mm}^3$) ve temizlenmiş mikroskop camları yüzeyi kapatacak kadar aralıksız dizilmiştir. Kesilen cam tabanlar, $26 \times 76 \times 1 \text{ mm}^3$ ebadındaki camların üzerine aralıksız dizilmiş ve bir tanesinin üzerine arasına indiyum yerleştirerek termokupl konulmuştur.

Cam tabanlar ile püskürtme başlığının arası 29 cm’ye ayarlanmıştır. Deneylerden önce birer deneme püskürtmesi yapılarak atomize parçacıklar bakır bloğun ortasına gelecek şekilde odaklanıp spray başlığı ayarlanmış ve sabitlenmiştir.

Direnç tellerine gidecek akımı açan varyak açılmış ve bakır bloğun tabanı ısıtılmıştır. Püskürtmeye başlamadan önce sıcaklık istenilen değerin $20 \text{ }^\circ\text{C}$ kadar üzerine çıkarılmıştır. Sıcaklığın ilk etapta istenilenden daha fazla olmasının nedeni püskürtmeye başlandığı anda oda sıcaklığında olan çözelti ve yüzeye doğru giden azot gazı akımının bir anda sıcaklık düşmesine neden olmasıdır.

200 mL hacminde ve istenilen oranlarda hazırlanmış çözelti önceden

temizlenmiş deney setindeki çözelti kabına konulmuştur.

Sıcaklık istenilen değere ulaşıncaya önce azot gazı vanası sonra flow-metre'de bulunan çözelti akış vanası açılmıştır. Tüm deneylerde azot gazı basıncı 0,2 bar, çözelti akış miktarı 2,5 ml/dk sabit tutulmuş ve deneyler sırasında bu değerleri korumak için sürekli takip ve müdahale edilmiştir.

CuInS₂ filmleri 225±5, 250±5 ve 275±5 °C'de elde edilmiştir. X- ışınları difraksiyonu sonucu en iyi filmlerin 275±5 °C taban sıcaklığında üretildiği anlaşılmıştır. Bundan dolayı CuInS₂ filmlerine Zn ilave etme işlemi 275±5 °C'de yapılmıştır.

3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Elde edilen film kalınlıkları yoğunluk, kütle ve hacim kullanarak elde edilmiştir.

$$\rho = \frac{\Delta m}{St} \quad (3-4)$$

Burada; ρ , film yoğunluğunu

Δm , film kütlelerini

S, filmin yüzey alanını

t, filmin kalınlığını ifade etmektedir.

Eşitlik 3-4'ten faydalanılarak film kalınlıkları

$$t = \frac{\Delta m}{S\rho} \quad (3-5)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Film kütleleri 10⁻⁴g hassasiyetli OHAUS ANALITICAL PLUS marka ve AP210S model elektronik terazisi kullanılarak hesaplanmıştır.

Filmlerin yüzey alanları, cam tabanların kenar uzunlukları 10⁻⁵m hassasiyetli mikrometre ile ölçülüp birbirine dik iki kenarın çarpılmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen filmlerin kalınlıkları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Filmlerin μm cinsinden kalınlıkları

Materyaller	Taban sıcaklığı (°C)	Azot Basıncı (bar)	Çözelti Akış Hızı (ml/dk)	Püskürtme Yüksekliği (cm)	Püskürtme Süresi (dakika)	Film Kalınlığı (μm)
CuInS ₂	225±5	0.2	2.5	29	55	1.59
	250±5	0.2	2.5	29	55	1.43
	275±5	0.2	2.5	29	55	1.39
%10 Zn CuInS ₂	275±5	0.2	2.5	29	55	1,47
%20 Zn CuInS ₂	275±5	0.2	2.5	29	55	1,62
%30 Zn CuInS ₂	275±5	0.2	2.5	29	55	1,91
%40 Zn CuInS ₂	275±5	0.2	2.5	29	55	2,14
%50 Zn CuInS ₂	275±5	0.2	2.5	29	55	2,28

4. Cu(Zn)InS₂ FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYONU

4.1. Giriş

Işık bir madde ile karşılaştığında maddeyi geçebilir, madde üzerine dik gelmiyorsa kırılabilir, yansiyabilir, saçılabilir veya absorplanabilir (Skoog ve ark. 1998).

Işınlar katı, sıvı veya gaz tabakasına gönderildiğinde bazı frekanslardaki veya dalga boylarındaki ışınlar absorpsiyon sonucu ortamdan alınır. Bu süreçte alınan ışın enerjisi numuneyi oluşturan atomlara, iyonlara veya moleküllere aktarılır. Absorpsiyon bu parçacıkları oda sıcaklığı halinden daha yüksek enerjili uyarılmış hollere çıkarır.

Kuantum teorisine göre ışının absorplanabilmesi için uyarıcı foton enerjisinin absorpsiyon yapan materyalin temel hali ile uyarılmış belirli halleri arasındaki enerji farkına eşit olması gereklidir. Bu fark her madde için özgün olduğundan absorplanan ışının frekanslarının incelenmesi numunenin bazı özelliklerini belirlemede kullanılır (Skoog ve ark. 1998).

Bir maddenin absorpsiyon spektrumuna bakılırsa o maddenin geçirgenliği, absorbansı, absorpsiyon katsayısı, yansıtma katsayısı, kırılma indisi ve dielektrik sabiti gibi bazı optik özellikleri hakkında fikir edinilebilir (Atay 2001).

Işının madde tarafından absorpsiyonu

$$\alpha t = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4-1)$$

bağıntısıyla verilir.

Burada; I_0 , materyale gelen ışının şiddetini

I , materyalden geçen ışının şiddetini

t , materyalin kalınlığını

α , absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir (Krunks ve ark. 1999).

Denklemden gerekli değişiklikler yapılırsa

$$I=I_0 e^{-\alpha t} \quad (4-2)$$

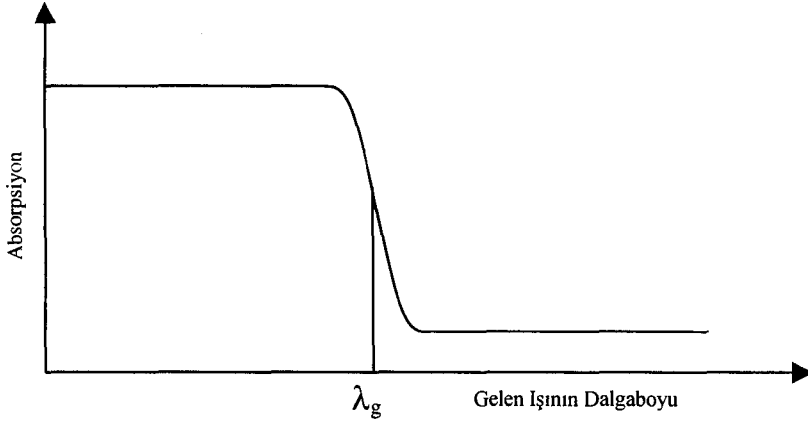
elde edilir. Buradan anlaşılacağı gibi absorpsiyon materyalin kalınlığı (t) ve absorpsiyon katsayısı (α) ile doğru orantılıdır. α katsayısı gelen ışının dalga boyuna ve materyalin yapısına bağlıdır.

4.2. Temel Absorpsiyon

Yarıiletkenlerde bant aralığı ölçümünde en iyi sonucu veren yöntem optik absorpsiyon yöntemidir (Kittel 1996).

Önceki konularda da değinildiği gibi bir araya gelen atomlar kristali oluştururlar ve kristalde de bantlar oluşur. Valans bandındaki elektronlar yasak enerji aralığını geçebilecek kadar enerji alırlarsa iletim bandına atlayabilirler. Valans bandındaki bir elektronun iletim bandına atlayabilmesi için gerekli minimum enerji iletim bandının alt kıyası ile valans bandının üst kıyası arasındaki enerji farkı kadardır. Bu aralığa yasak enerji aralığı denir.

Yarıiletkenlerde en önemli absorpsiyon valans bandındaki elektronların absorpsiyon sonucu iletim bandına atlamasıdır. Yasak enerji aralığındaki enerjiye denk enerjili ışınlarda yarıiletken çok hızlı absorpsiyon yapar. Bundan dolayı buna temel absorpsiyon (fundamental absorption) denir. Yarıiletkenler düşük frekans ve büyük dalga boylu ışınları absorplamazlar ve bunlar için saydamdırlar. Çünkü yüksek dalga boylu ışınlar valans bandındaki elektronlara iletim bandına geçmeleri için gerekli olan enerjiyi sağlayamazlar. Şekil 4.1'de yarıiletkenin absorpsiyonu şematik olarak gösterilmiştir. λ_g değeri gelen ışının absorplanabilmesi için gerekli dalgaboyu sınırıdır. λ_g değerinden büyük ışınlarda yani düşük enerjili ışınlarda yarıiletken absorplama yapmamıştır. Gelen ışının dalga boyu λ_g değerine ulaştığında yarıiletkenin absorpsiyonu keskin bir şekilde artmış ve absorpsiyon belli bir değere ulaştıktan sonra o değerde sabit kalmıştır. λ_g değerinden düşük dalga boylarında yani gittikçe artan enerjili ışınlarda absorpsiyon artmaz ve sabit kalır. Çünkü bu değerden sonra absorpsiyonun artması için gelen foton sayısının artması gerekmektedir. Enerji artışı foton sayısını arttırmayacağı için absorpsiyon sabit kalır.



Şekil 4.1. Yarıiletkenlerde gelen ışının dalga boyuna karşı absorpsiyon grafiği

Yasak enerji aralığı E_g olan bir yarıiletkene, enerjisi E_g 'ye eşit veya daha yüksek enerjili bir ışın geldiğinde ($h\nu \geq E_g$) yarıiletkenin absorplama yapması

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} \quad (4-3)$$

eşitliğiyle ifade edilir.

Burada; λ , fotonun dalga boyunu

E_g , yarıiletkenin yasak enerji aralığını

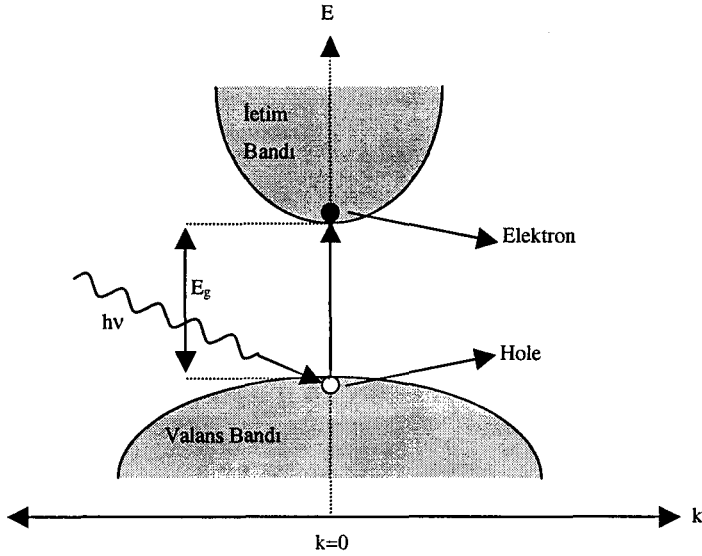
h , plank sabitini

c , ışık hızını ifade etmektedir.

Yarıiletkenler gelen ışınları direkt ve indirekt olmak üzere iki şekilde absorplarlar.

4.2.1. Direkt geçiş

Direkt geçiş Şekil 4.2'de gösterildiği gibi yarıiletkenin valans bandının maksimumu ve iletim bandının minimumu aynı \vec{k} (dalga vektörü) değerinde ise meydana gelir. Bu durumda valans bandındaki elektron, \vec{k} değerinde değişiklik olmadan bir foton soğurur ve aldığı enerjiyle iletim bandına atlar.



Şekil 4.2. Bir yarıiletkenin direkt bant geçişinin şematik gösterimi

Oluşan hole ve iletim bantındaki elektron aynı \vec{k} değerinde bulunurlar.

Direkt bant geçişinde yarıiletkene gelen fotonun enerjisi ($h\nu$) ile absorpsiyon katsayısı (α) arasındaki bağıntı

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (4-4)$$

şeklinde verilir.

Burada; B, geçiş olasılığına ve ortamın kırılma indisine bağlı bir sabiti

n, direkt geçişlerde izinli 1/2 izinsiz 3/2 değerini, indirekt geçişlerde izinli 2 izinsiz 1/3 değerini alan bir sabiti ifade etmektedir.

α absorpsiyon katsayısı olup $\alpha = 2.303A/t$ (A; absorbans, t; film kalınlığı) değerine eşittir (Arshak ve ark. 2002 ve El-Wahabb ve ark. 2001). B bir sabit olduğundan

$$\alpha(h\nu) \approx (h\nu - E_g)^n \quad (4-5)$$

eşitliği yazılabilir. Her iki tarafın 1/n'inci üssü alınır

$$(\alpha h \nu)^{1/n} \approx (h\nu - E_g) \quad (4-6)$$

eşitliği elde edilir. n izinli geçişlerde, direkt geçiş için 1/2 ve indirekt geçişler için 2 olduğundan Eşitlik 4-6 direkt geçiş için,

$$(\alpha h \nu)^2 \approx (h\nu - E_g) \quad (4-7)$$

indirekt geçişler için,

$$(\alpha h \nu)^{1/2} \approx (h\nu - E_g) \quad (4-8)$$

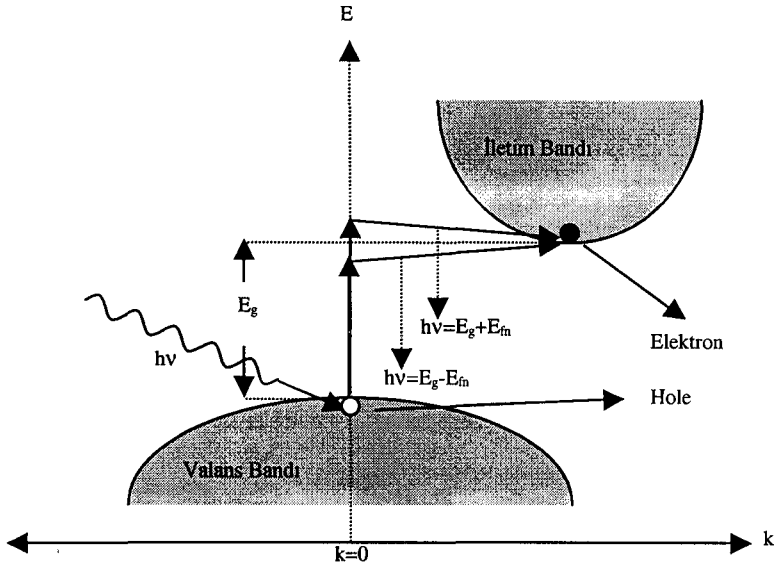
değerini alır. Yarıiletkenlerin geçiş türü ve bant aralığı belirlenirken $(\alpha h \nu)^{1/n}$ 'in $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilir, n yerine Eşitlik 4-7 ve 4-8'deki gibi 1/2 ve 2 değerleri konur.

4.2.2. İndirekt geçiş

Yarıiletkenlerde indirekt geçişler Şekil 4.3'de gösterildiği gibi valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı \vec{k} değerinde olmadığı zaman gözlenir. Bu tür geçişler foton absorpsiyonunun yanı sıra bir fonon absorplanması veya bir fonon yaratılmasıyla olur. Çünkü elektron geçişi sonucu oluşan hole ve elektronun \vec{k} değerleri birbirinden farklıdır. Bu fark, gelen fotonun momentumu çok küçük olduğundan sağlanamaz. Ancak bir fonon absorplanması ile veya üretilmesiyle sağlanır. Fononun enerji değeri $\approx 0,01-0,03$ eV arasında olduğundan E_g değeri yanında çok küçük kalır.

Yasak bant, foton ve fonon enerjileri arasındaki bağıntı fonon soğuruluyorsa

$$E_g = h\nu + \hbar\Omega \quad (4-9)$$



Şekil 4.3. Bir yarıiletkeninde indirekt bant geçişinin şematik gösterimi

Fonon yaratılıyorsa

$$E_g = h\nu - \hbar\Omega \quad (4-10)$$

eşitliği ile verilir.

Burada; $h\nu$, foton enerjisini

$\hbar\Omega$, fonon enerjisini ifade etmektedir.

İndirekt bant geçişinde absorpsiyon katsayısı α ile gelen foton enerjisi $h\nu$ arasındaki bağıntı

$$\alpha h\nu = \frac{A(h\nu - E_g + \hbar\Omega)^n}{e^{\frac{\hbar\Omega}{kT}} - 1} + \frac{B(h\nu - E_g - \hbar\Omega)^n}{1 - e^{-\frac{\hbar\Omega}{kT}}} \quad (4-11)$$

eşitliği ile verilir.

Burada; A, B birer sabit

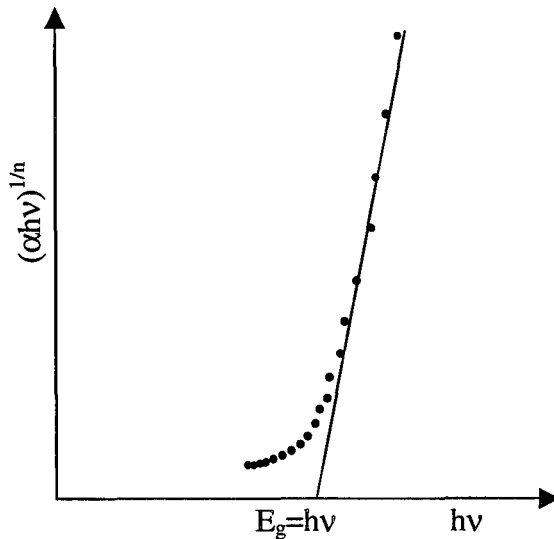
n, izinli geçişte 2 yasaklı geçişte 3 değerini alan sabitlerdir (Gaffar ve ark. 2003).

4.3. Cu(Zn)InS₂ Filmlerinin Temel Absorpsiyon Grafikleri ve Yasak Enerji Aralıkları

Spray pyrolysis ile elde edilen filmlerin UV spektrumları SCHIMADZU marka UV-2101 modeli ve UV-2401 modeli ile çekilmiştir.

Yarıiletkenin geçiş türü belirlenirken $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'in grafikleri, direkt ve indirekt izinli geçiş için 1/2 ve 2 olan n değeri yerine konularak çizilir. Grafiklerde doğrusallıklara bakılır. En doğrusal grafik hangisinde elde ediliyorsa n 'in değerine bakılıp bant türünün direkt veya indirekt olduğu belirlenir (Gaffar ve ark. 2003). Bant aralığı belirlenirken ise Şekil 4.4'deki gibi $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'in grafiği çizilir. Elde edilen grafiğin lineer kısmının $h\nu$ 'yü kestiği nokta yasak enerji aralığını verir.

Elde edilen Cu(Zn)InS₂ filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/n}$ grafikleri n yerine 1/2 ve 2 konularak çizilmiştir. Elde edilen grafiklerde n yerine 1/2 konulduğunda lineerliğe rastlanmış 2 konulduğunda ise rastlanmamıştır. n direkt geçişlerde 1/2 değerini aldığından tüm filmlerin direkt bant geçişine sahip oldukları belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Bir yarıiletkende $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'in $h\nu$ 'ye göre değişiminin grafiğinden faydalanarak yasak bant aralığının belirlenmesi

Şekil 4.5'te 225 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumunu ve sağ üst köşede $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 900 nm dalga boyundan başlayarak 400 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu absorpsiyon sınırının dışında 900 nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında materyal hemen hemen geçirgen, 400 nm dalga boylarından küçük dalga boylarında ise kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermiştir (Şekil 4.5.a). Şekil 4.5.b'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı $E_g=1,8$ eV olarak bulunmuştur.

Şekil 4.6'da 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumunu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorpsiyonun büyük dalga boylarından başlayarak foton enerjisine bağlı olarak sürekli bir şekilde yükseldiği ve temel absorpsiyon bölgesinin net bir şekilde ayırt edilebileceği Şekil 4.6.a'da görülmektedir. Şekil 4.6.b'den enerji bant aralığı $E_g=1,51$ eV olarak bulunmuştur.

Taban sıcaklığının 275 ± 5 °C olduğunda elde edilen CuInS_2 filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumunu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişiminin grafiği Şekil 4.7'de görülmektedir. Şekil 4.7.b'den bulunan enerji bant aralığı 1,75 eV dur.

275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen %10 Zn ilaveli CuInS_2 filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumunu Şekil 4.8.a'da, $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ grafiği Şekil 4.8.b'de görülmektedir. Absorpsiyon grafiği incelenirse, 800 nm den 400 nm ye kadar artan bir absorpsiyon grafiğine rastlanmaktadır. Hızlı artış ise 750 nm ve 400 nm arasında olmaktadır. Şekil 4.8.b'den yasak enerji bant aralığı 2,4 eV olarak bulunmuştur.

275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen %20 Zn ilaveli CuInS_2 filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumunu Şekil 4.9.a'da, $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ grafiği Şekil 4.9.b'de görülmektedir. Absorpsiyonun 700 nm ile 400 nm arasında hızlı bir şekilde arttığı gözlenmektedir. $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ grafiği incelenirse yasak enerji bant aralığının 2,5 eV olduğu görülmektedir.

275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen %30 Zn ilaveli CuInS_2 filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumunu Şekil 4.10.a'da, $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$

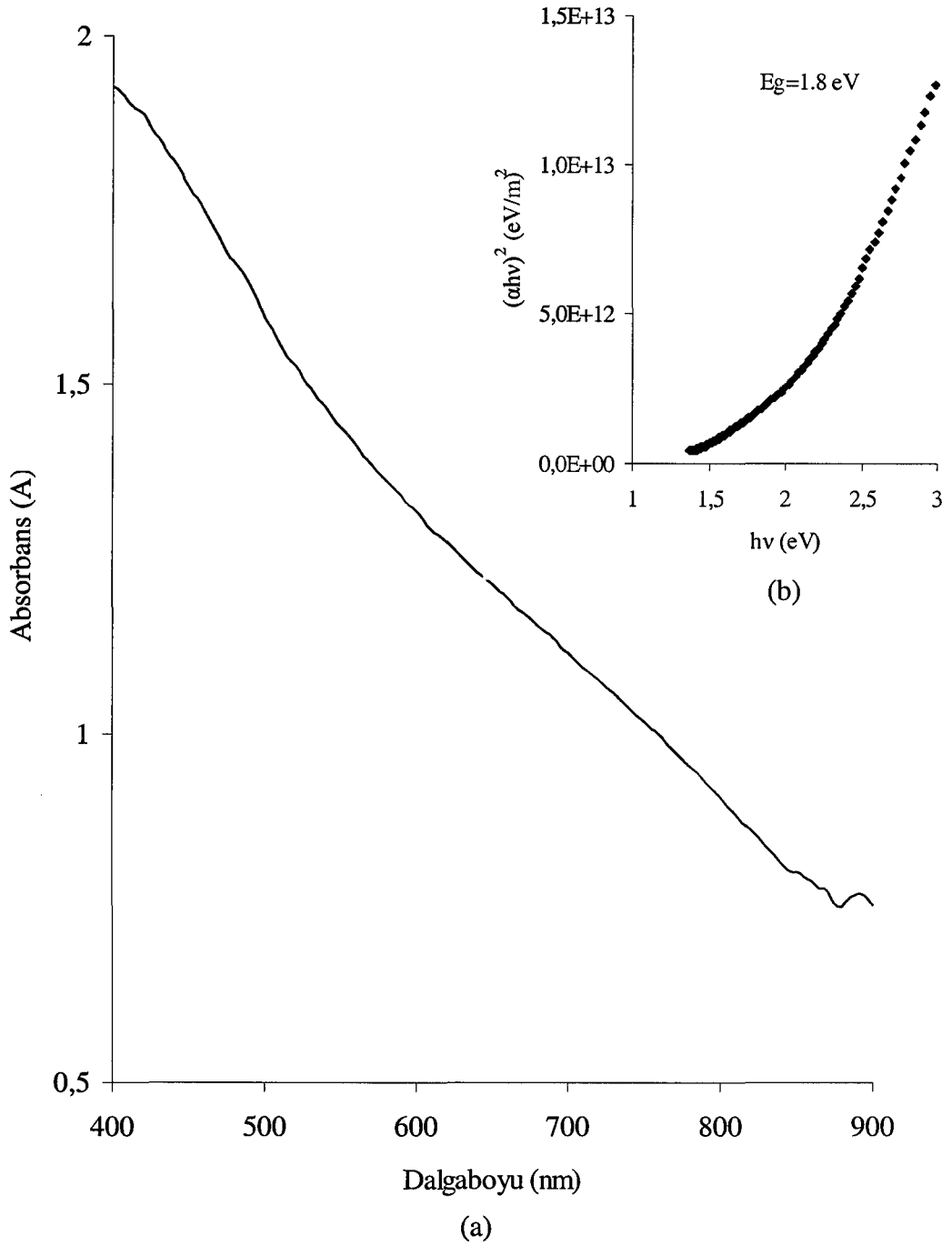
grafiki Şekil 4.10.b'de görülmektedir. Absorpsiyon 600 nm ile 400 nm arasında hızlı bir artış göstermektedir. Şekil 4.10.b'den $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı hv grafiki incelenirse yasak bant aralığının 2,55 eV olduğu görülmektedir.

275±5 °C taban sıcaklığında üretilen %40 Zn ilaveli CuInS₂ filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumunu Şekil 4.11.a'da, $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı hv grafiki Şekil 4.11.b'de görülmektedir. Bu filmde absorpsiyon 650 nm ve 400 nm arasında hızlı bir artış göstermektedir. $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı hv grafiğinden yararlanılarak yasak enerji bant aralığı 2,6 eV olarak bulunmuştur.

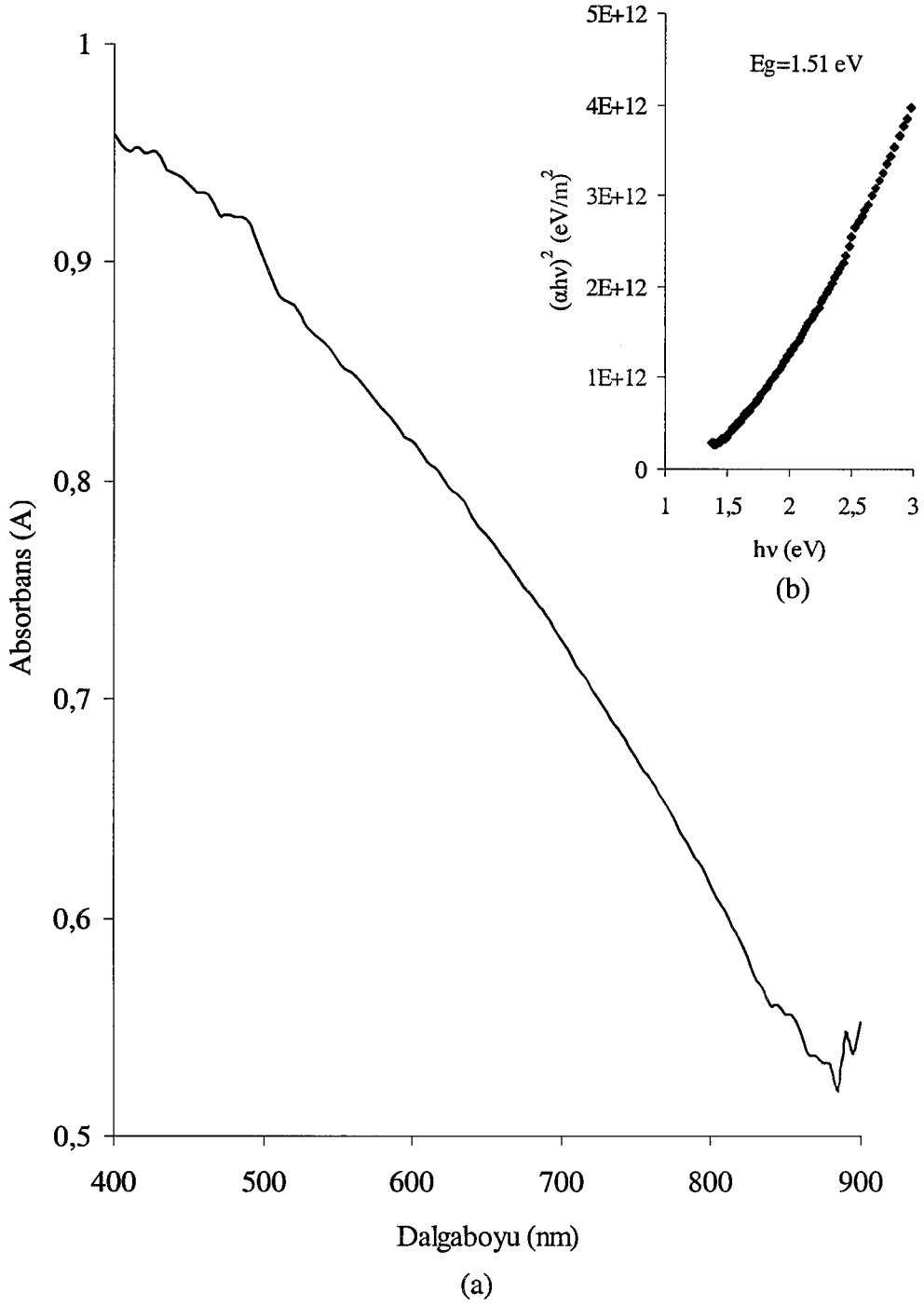
275±5 °C taban sıcaklığında üretilen %50 Zn ilaveli CuInS₂ filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumunu Şekil 4.12.a'da, $(\alpha hv)^2$ ye karşı hv grafiki Şekil 4.12.b'de görülmektedir. Absorpsiyonun 680 nm ve 400 nm aralığında çok hızlı arttığı absorpsiyon grafiğinden görülmektedir. $(\alpha hv)^2$ ye karşı hv grafiğinden yasak enerji bant aralığı 2,7 eV olarak saptanmıştır.

Buradan CuInS₂ yarıiletkeni içerisine %10-50 arasında değişen oranlarda Zn ilave etmek suretiyle, enerji bant aralığının hissedilir bir biçimde arttığı gözlenmiştir.

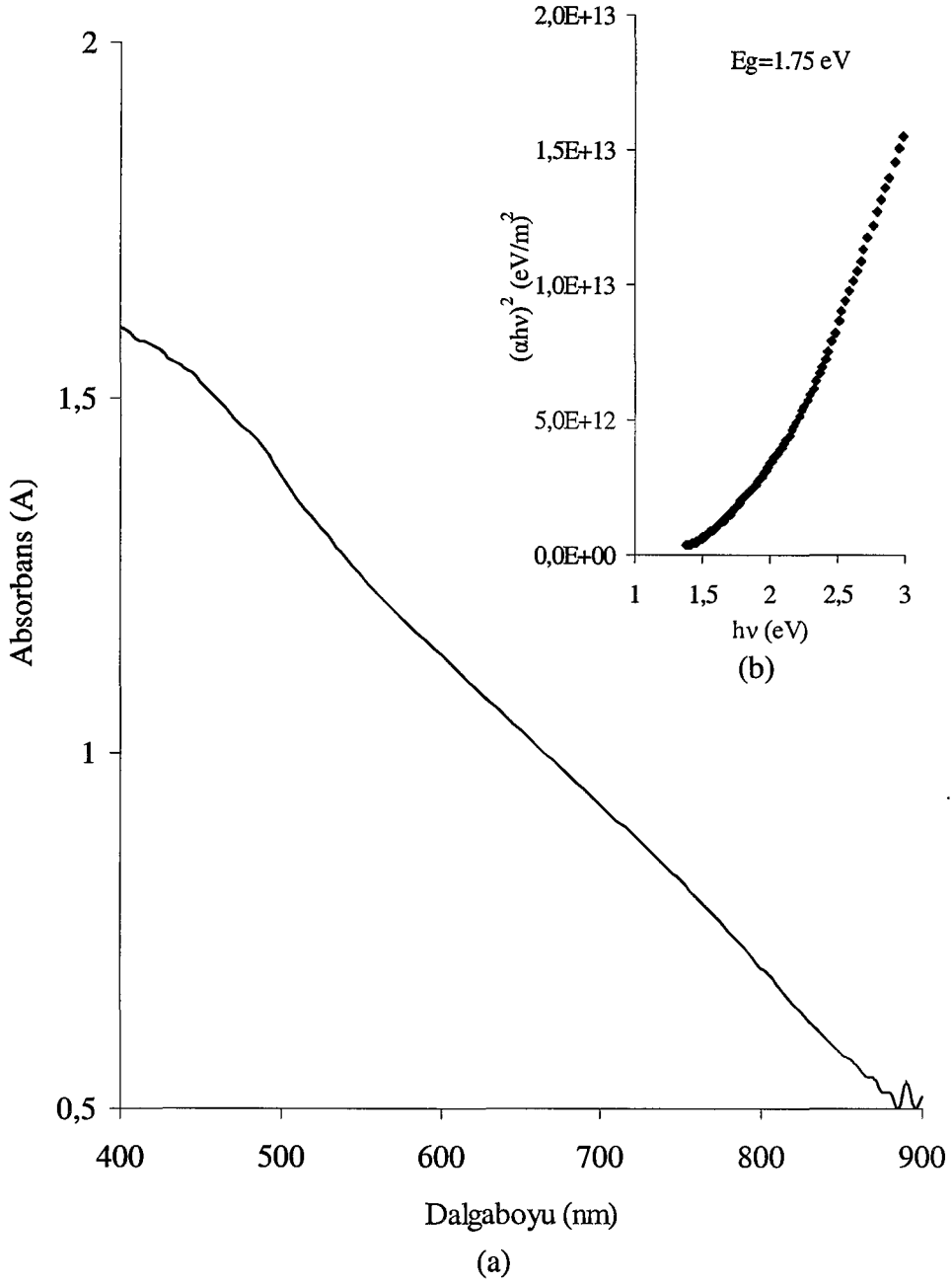
Ayrıca filmlerin iletkenlik türleri hot-probe (sıcak-uç) metodu ile denenmiş ve p-tipi iletkenlik gösterdikleri saptanmıştır.



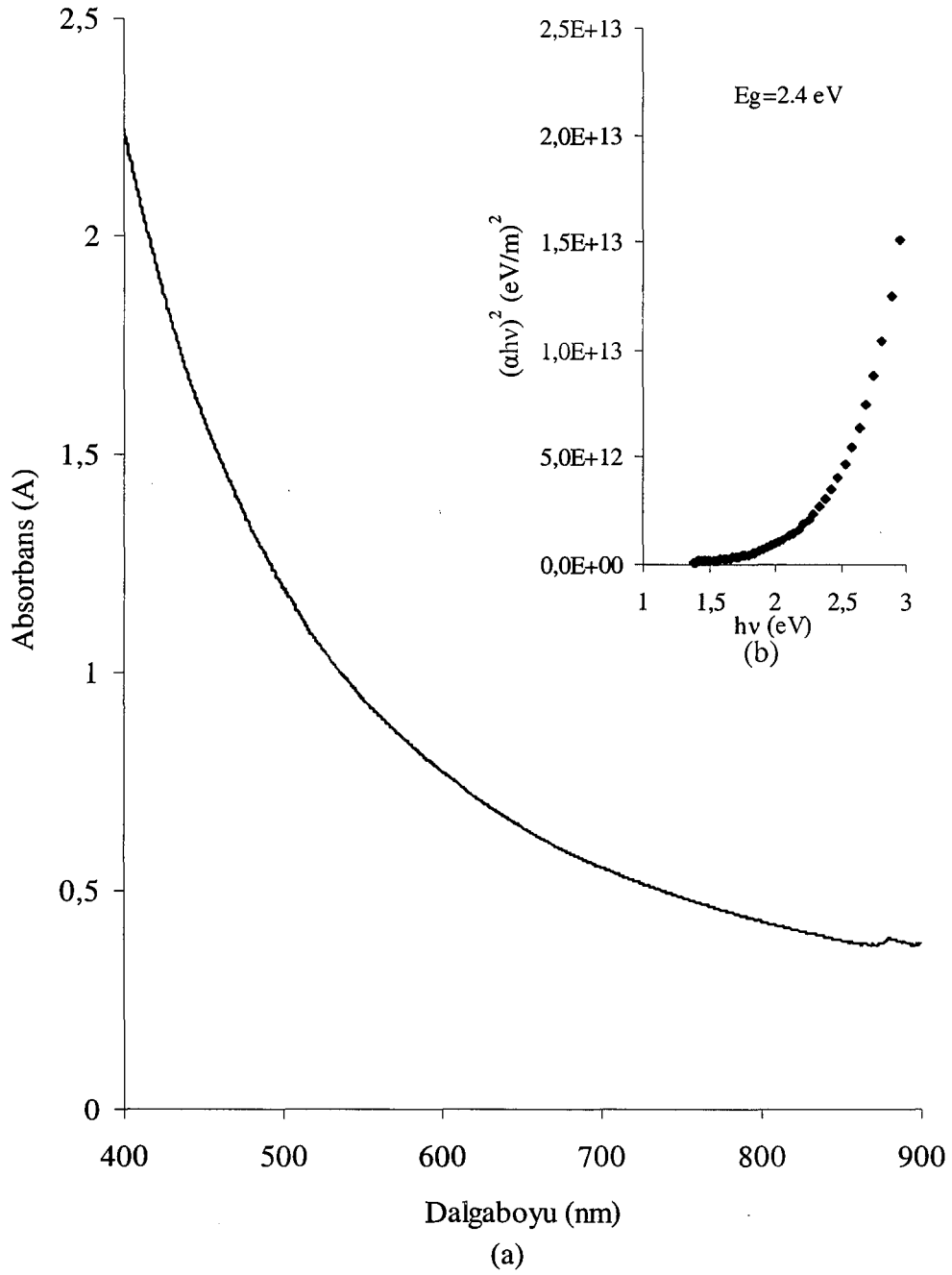
Şekil 4.5. 225 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişimi



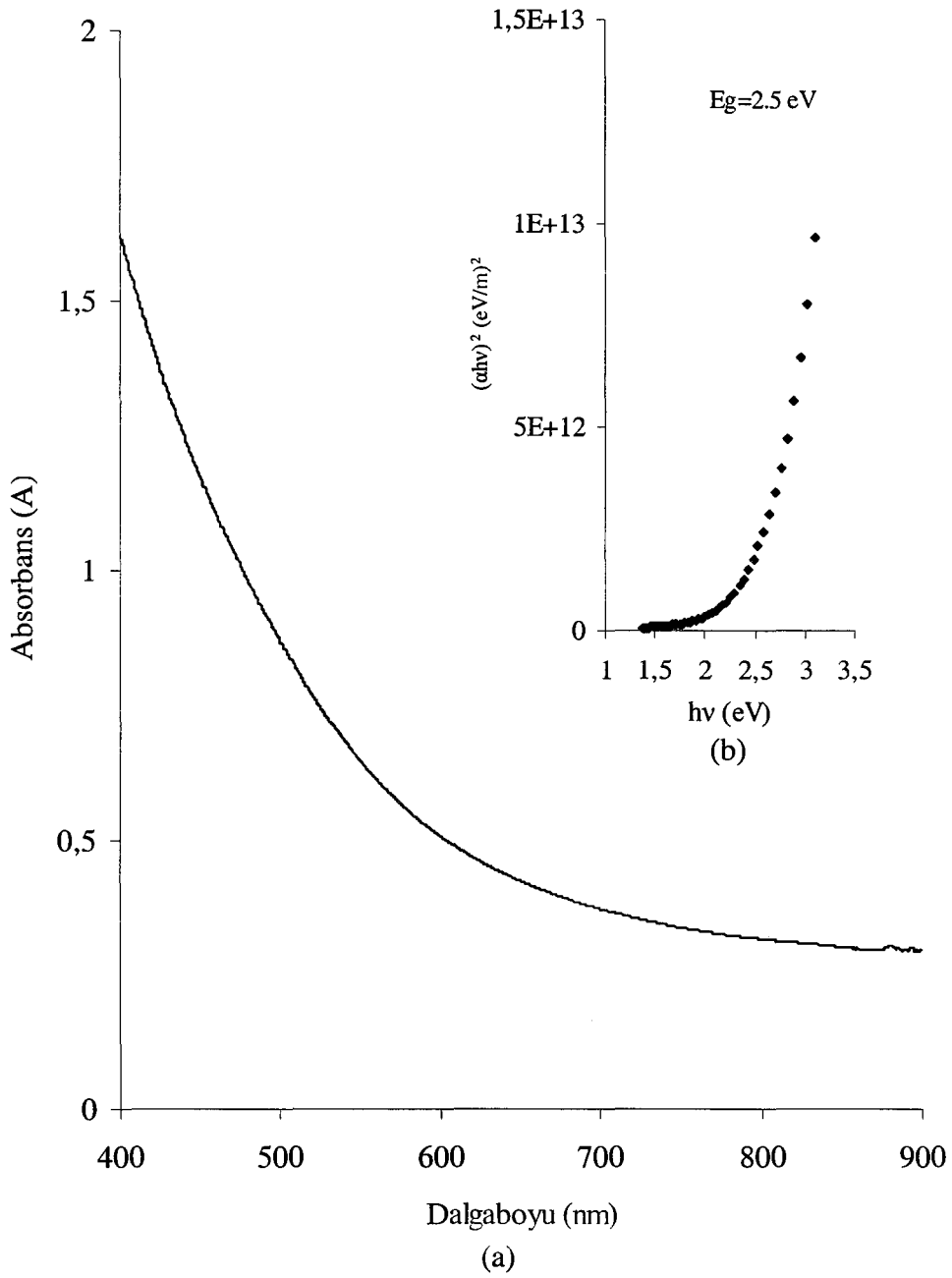
Şekil 4.6. 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 = h\nu$ değişimi



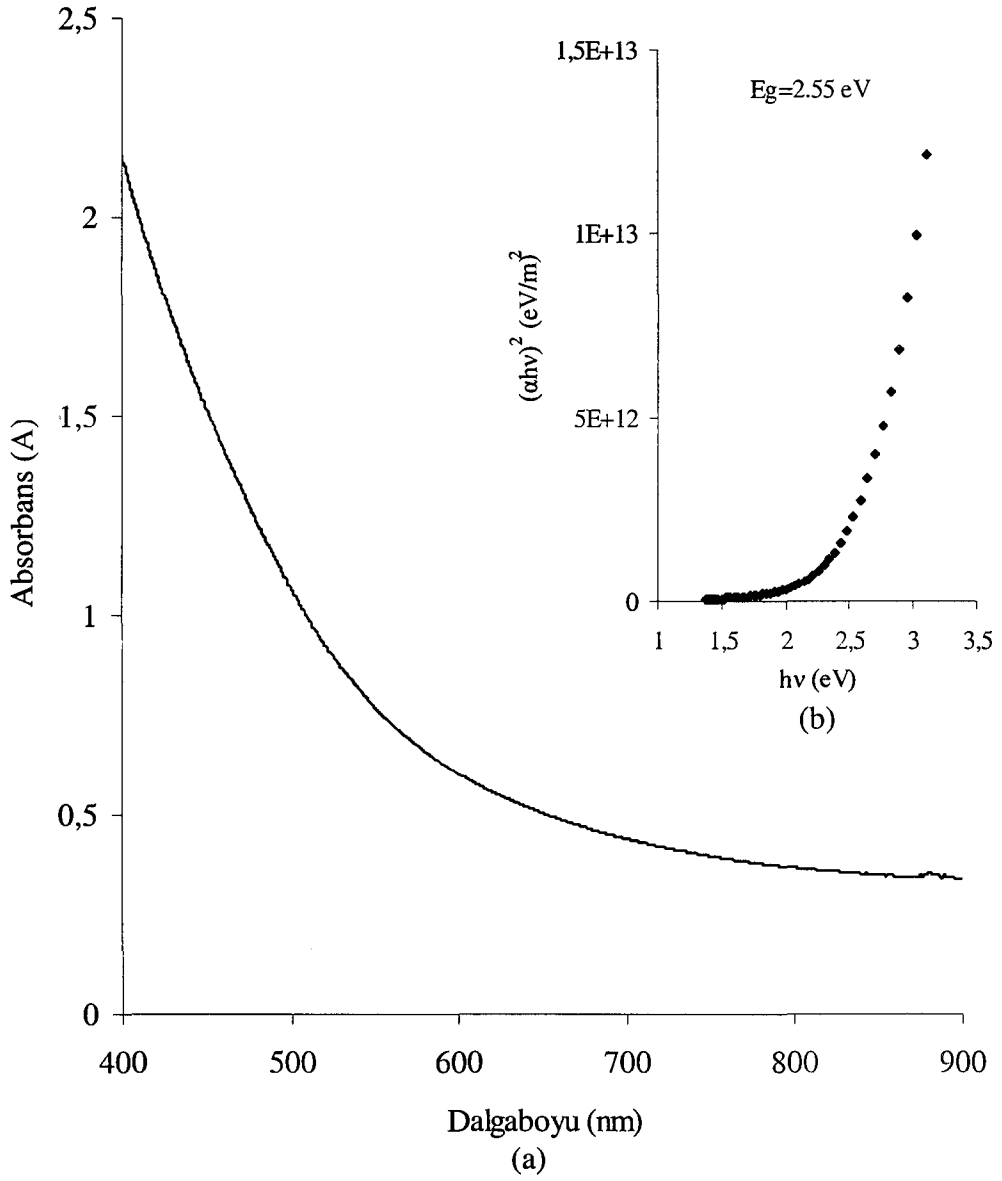
Şekil 4.7. $275 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi



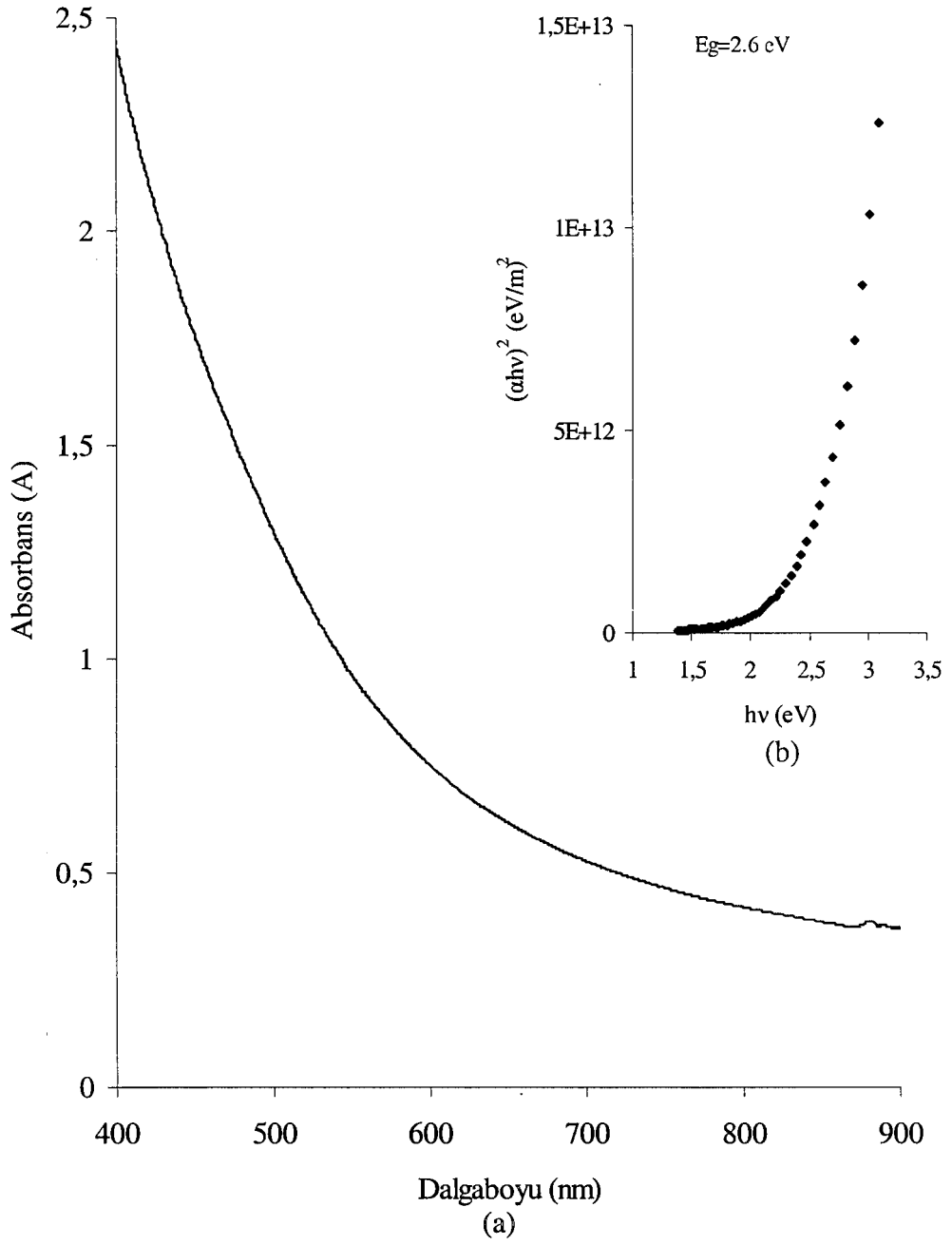
Şekil 4.8. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen % 10 Zn ilaveli CuInS₂ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 = h\nu$ değişimi



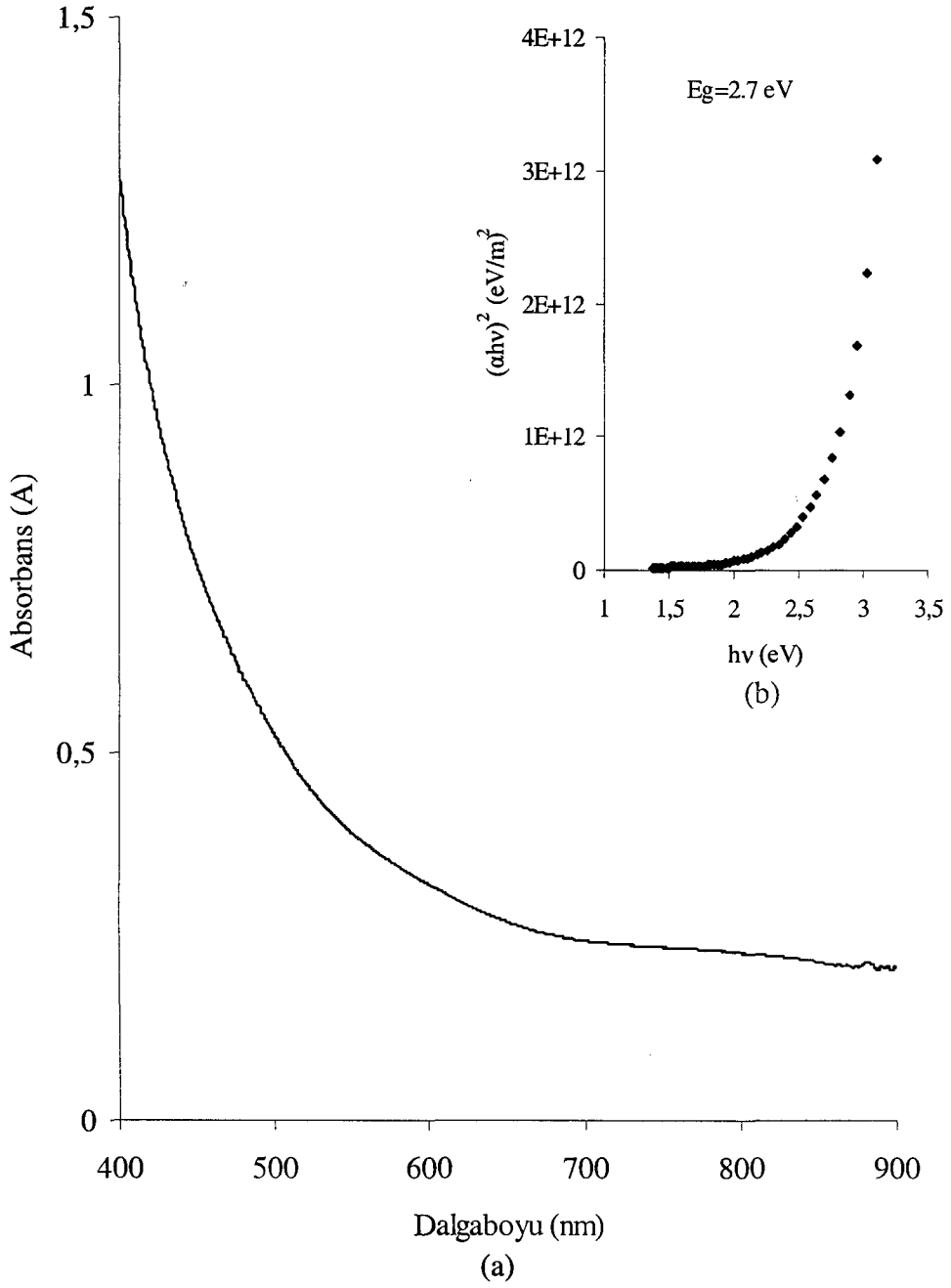
Şekil 4.9. 275±5 °C taban sıcaklığında üretilen % 20 Zn ilaveli CuInS₂ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi



Şekil 4.10. 275±5 °C taban sıcaklığında üretilen % 30 Zn ilaveli CuInS₂ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spekturumu (b) $(\alpha h\nu)^2=h\nu$ değişimi



Şekil 4.11. 275±5 °C taban sıcaklığında üretilen % 40 Zn ilaveli CuInS₂ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi



Şekil 4.12. 275±5 °C taban sıcaklığında üretilen % 50 Zn ilaveli CuInS₂ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spekturumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi

4.4. Cu(Zn)InS₂ Filmlerinin Bazı Optik Özellikleri

Üzerine ışın gönderilen madde bir yarıiletken ise fotonlar malzeme ile etkileşerek absorpsiyon, kırılma, yansıma ve geçirme gibi bir çok optik olaylar meydana gelir (Bilgin 2003).

Yarıiletken üzerine gönderilen fotonun enerjisi yasak enerji aralığına denk veya daha büyük ise elektron fotonun enerjisini alarak ya direkt ya da indirekt olarak valans bandından iletim bandına geçer. Bu olay yarıiletkenlerde absorpsiyon olarak adlandırılır (Kittel 1996). Malzemenin absorpsiyon katsayısı

$$\alpha = 2.303 \frac{\log(1/T)}{t} \quad (4-12)$$

eşitliği ile verilir.

Burada; T, transmittansı (geçirgenliği)

t, yarıiletken malzemenin kalınlığını ifade etmektedir (Natsume ve Sakata 2002; El-Wahabb ve ark. 2001; El-Zahed ve ark. 2003 ve Al-Ani ve ark.1999).

Malzeme üzerine gönderilen fotonun enerjisi elektronu iletim bandına çıkaramayacak kadar azsa malzeme fotonu soğuramaz ve malzeme foton için saydam davranır. Bu olaya ışını geçirme denir. Geçirgenlik T ile gösterilir. Bir fotonun soğrulması veya geçirilmesi fotonun enerjisine, yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve atomların veya molekül gruplarının dizilişine bağlıdır.

Transmittans numuneyi geçen ışının şiddetinin numuneye gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve

$$T = I/I_0 \quad (4-13)$$

eşitliği ile verilir. Transmittans ve absorbans (A) arasındaki ilişki ise

$$A = -\log T \quad (4-14)$$

eşitliği ile verilir (Skoog ve ark. 1998). Numunenin absorpsiyon spektrumundan

$$T = 10^{-A} \quad (4-15)$$

eşitliği ile transmittansı bulunabilir ve dalga boyuna karşı grafiği çizilebilir.

Malzeme ile fotonun bir etkileşmesi de yansımadır. Yansıma malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile gösterilir. Malzeme yüzeyi düz ve gelen fotonların enerjisi yasak enerji aralığından düşükse gelen fotonların bir kısmı yüzeyden yansıtılır. Malzeme üzerine gönderilen ışının, soğurulma, geçirilme ve yansıtılma süreci Şekil 4.13'te gösterilmiştir (Bilgin 2003).

Şekil 4.13'ten de görüldüğü gibi malzemeyi geçen ışının şiddeti $I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha t}$ ile gösterilmiştir.

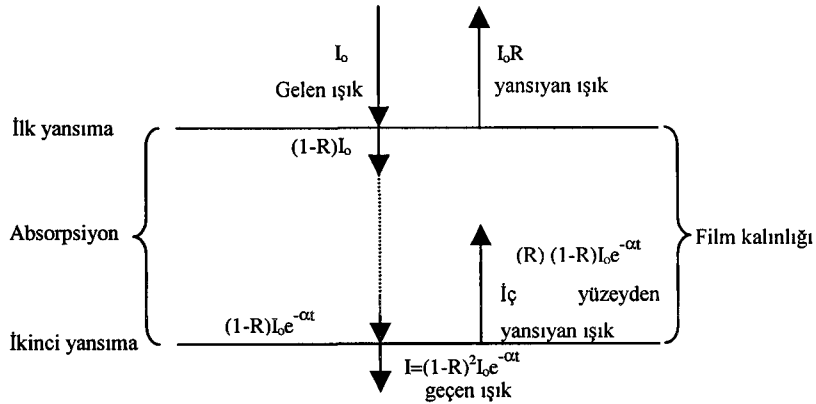
Transmittans absorbans ve yansıma katsayısı arasındaki bağıntı ise

$$T = (1 - R)^2 e^{-A} \quad (4-16)$$

eşitliği ile verilir (El-Zahed 2001a; El-Zahed 2001b ve Gürbulak 2001).

Eşitlik 4-16'dan faydalanılarak

$$R = 1 - \sqrt{10^{-A} e^A} \quad (4-17)$$



Şekil 4.13. Işının materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansıma süreci (Bilgin 2003)

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik bize absorbands ölçümünden faydalanılarak yansıtma katsayısının bulunması olanağını verir.

Absorpsiyon katsayısının yansıtma katsayısı R ve geçirgenlik katsayısı T'ye bağımlılığı

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (4-18)$$

eşitliği verilir (Hernandez ve ark. 2002 ve Al-Ani ve ark.1999).

Işının malzeme ile etkileşmesinden birisi de kırılmadır. Kırılma ışının malzemeye dik gelmediği durumlarda malzemenin içine geçerken, veya daha genel anlamda ışının ortam değiştirirken yön değiştirmesidir. Yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi (n)

$$n = n_0 - ik \quad (4-19)$$

eşitliği ile verilir.

$$n_0 = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (4-20)$$

eşitliği kırılma indisinin gerçel kısmı olup, kırılma indisini verir.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4-21)$$

Eşitliği ise kırılma indisinin sanal kısmı olup sönüm katsayısı olarak ifade edilir (Al-Ani ve ark. 1999; Benramdane ve ark.1997 ve El-Zahed ve ark. 2003).

Malzemenin kırılma indisi dalga boyunun bir fonksiyonudur. Yüksek kırılma indisine sahip malzemeler daha fazla yansıtma özelliğine sahiptirler. Atom numarası arttığında elektron sayısı da artacağından ve kutuplaşma çoğalacağından fotonlar daha fazla etkilenir ve daha fazla kırılmaya uğrarlar. Bu nedenle

malzemenin kırılma indisi ve dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır (Bilgin 2003).

Bir malzeme için kompleks dielektrik sabiti (ϵ)

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (4-22)$$

eşitliği ile verilebilir. Ancak malzemenin dielektrik sabiti doğrudan ölçülemez. Doğrudan ancak optik ölçümlerle yansımaya katsayısı R, kırılma indisi n ve sönüm katsayısı k ölçülebilir. Dielektrik sabiti ve kırılma indisi arasında

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (4-23)$$

ilişkisi bulunmaktadır (Durlu 1996 ve Kittel 1996).

Dielektrik sabitinin gerçel kısmı,

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (4-24)$$

ve sanal kısmı,

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (4-25)$$

eşitlikleri ile verilmektedir (Kittel 1996 ve Benramdane ve ark.1997).

Yapılan birçok çalışmalar göstermiştir ki bir yarıiletkenin optik absorpsiyonu yasak enerji aralığında düzgün ve çok hızlı şekilde artmamaktadır. Fakat bir çok materyallerde optik absorpsiyon spektrumu normal olması gereken kıyının yakınlarında başlar. Bunun sebebi kıyı sarkmalarıdır. Bant kıyısındaki sarkmalar kristal veya amorf yapıların hepsinde bulunur. Bu sarkmaların oluşmasında etkili ve başrol oynayan sebep statik gerilme ve bozukluklardır. Bunun yanı sıra dinamik bir etkisi olan sıcaklık değişiminin de etkisi vardır. Dinamik veya statik etkiler ister kristal ister amorf yapılar olsun hapsinde oluşur ve bu etkilerin absorpsiyon katsayısına bağımlılığı Urbach kuralı olarak bilinir. Urbach kuralı dinamik ve statik etkiler altında

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu + T}{E_0 + T_0}\right)} \quad (4-26)$$

eşitliği ile verilir.

Burada; α_0 , absorpsiyonun başladığı andaki absorpsiyon katsayısını

T, sıcaklığı

E_0 , sarkan bant genişliğini (Urbach parametresini) ifade etmektedir (Weinstein ve ark. 2001).

Etkisi az olan dinamik etkiler ihmal edilirse statik etki altında Urbach kuralı

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{h\nu/E_0} \quad (4-27)$$

eşitliği ile verilir (Bahgat ve ark. 1999 ve Kodolbaş 2003).

Urbach parametresi E_0

$$E_0 = \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial \ln h\nu}\right)^{-1} \quad (4-29)$$

eşitliği ile verilir (Weinstein ve ark. 2001).

Herhangi bir yarıiletken, kristalde veya amorf yapıda bant sarkmaları enerji bant aralığında daralmalara buda absorpsiyon spektrumunda artmalara sebep olur (Kodolbaş 2003).

4.5. Elde Edilen Cu(Zn)InS₂ Filmlerinin Optik Özellikleri

Şekil 4.14 elde edilen filmlerin absorpsiyon katsayıları (α)'nın dalga boyuna göre grafiğini vermektedir. Grafik CuInS₂ filmlerinin α katsayısının $0.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ civarında olduğunu göstermiştir. Bu beklenen bir değerdir. CuInS₂ 10^5 cm^{-1} mertebesinde yüksek absorpsiyon katsayısına sahip bir bileşiktir. CuInS₂ için α katsayısı 850 nm'de başlayıp 400 nm'ye kadar hızlı bir artış göstermiştir. Grafik

çinko ilave etme miktarıyla doğru orantılı olacak şekilde α katsayısının daha kısa dalga boylu bölgelere kaydığını ve 550 nm'den sonra çok hızlı bir artış gösterdiğini vermektedir.

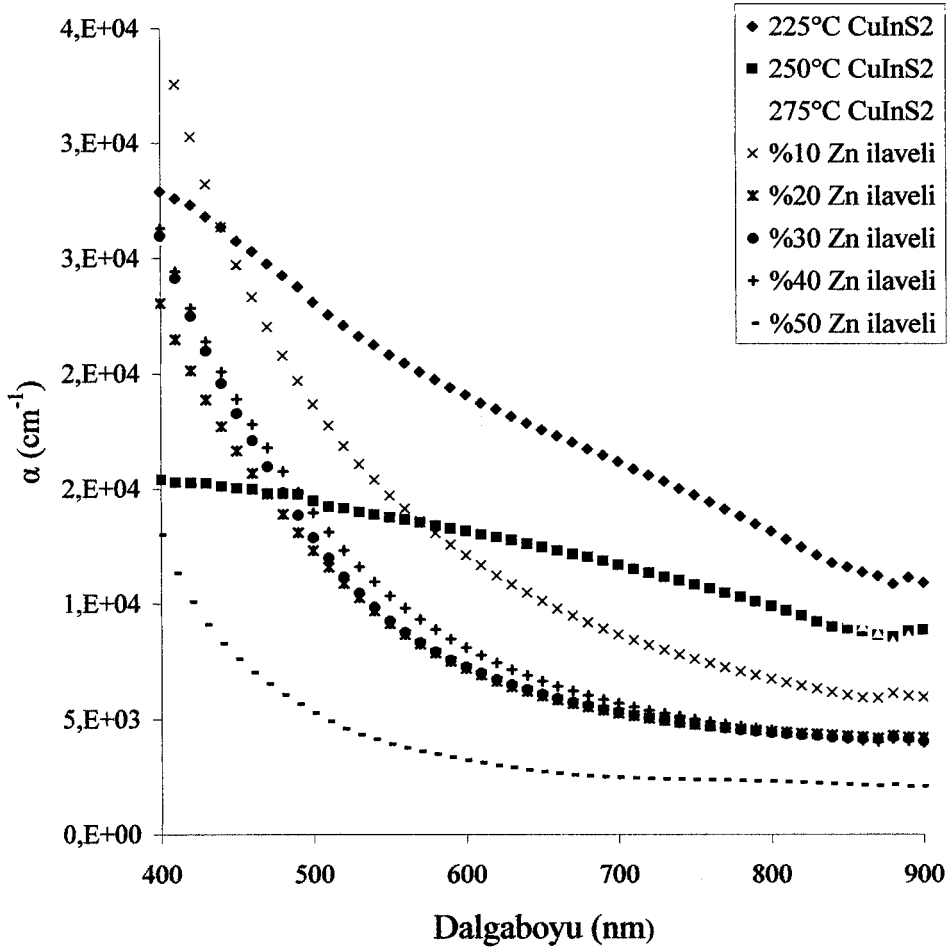
Şekil 4.15 elde edilen filmlerin geçirgenliklerini (T) göstermektedir. CuInS_2 filmleri için $T=900$ nm'den başlayıp 400 nm'ye kadar azalmıştır. Bu da fotonların enerjilerinin yarıiletken materyalin enerji bant aralığına denk veya daha fazla olduğu durumlarda materyalin daha fazla absorplama yaptığını göstermektedir. T'nin ani bir düşüş göstermesinin sebebinin bundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çinko ilave etme oranı arttıkça geçirgenlik büyük değerlerde başlayıp çok hızlı bir düşüş göstermiştir. Kısa dalga boylarına gidildikçe geçirgenlik CuInS_2 filmlerinkine göre çok daha düşük çıkmıştır. Bunun sebebinin çinko ilave ettikçe film kalınlığının artışının sebep olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.16 elde edilen filmlerin yansıma katsayılarının (R) fotonun dalga boyuna karşı grafiğini göstermektedir. Yansıma kısa dalga boylarına kaydıkça artmıştır. Bunun sebebinin fotonların enerjisinin artışından dolayı, fotonların elektronlar, atomlar veya kristal molekülleriyle daha fazla etkileştikleri ve geri yansydıkları düşünülmektedir. Yapıya çinko ilave etme oranı artırıldıkça yansımanın çok daha hızlı arttığı gözlenmiştir. Çinko ilavesi film kalınlığını arttırdığı için yansımanın bu sebepten artacağı düşünülmektedir. Yapıdaki çinkonun artması S bileşiği yerine Zn, Cu ve In kendi aralarında yaptıkları bileşikler arttırmıştır. Bunların atom numarası S'in atom numarasından büyük olduğu için ortamda elektron sayısı artmıştır. Gelen elektromanyetik dalgalar artan elektronlarla etkileşeceği için daha fazla yansımaya uğradıkları düşünülmektedir.

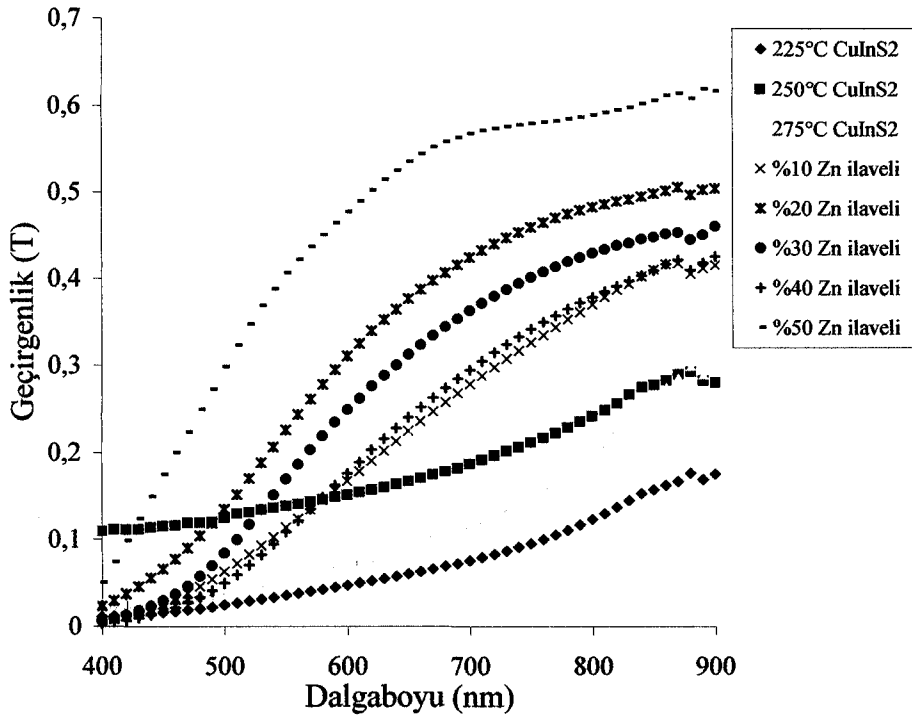
Elde edilen filmlerin kırılma indisleri (n_0) Şekil 4.17'de ve sönüm katsayıları (k) Şekil 4.18'de verilmektedir. Fotonun dalga boyunun azalan değerlerinde kırılma ve sönüm artmıştır. Buna foton enerjisinin artmasından dolayı elektronlarla daha çok etkileşmesinin neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca CuInS_2 içine Zn ilave oranı arttıkça kırılma ve sönüm çok daha hızlı bir artış göstermiştir. Çinko ilave ettikçe hem ortamdaki Zn, Cu ve In temelli bileşikler hem de film kalınlıkları artacaktır. Bu artışlar fotonun materyal içindeki

saçılmalarını arttıracığı için sönüm daha fazla olacak ve sönüm katsayısı artacaktır. Ortamdaki bileşik artışı fotonun net hızını düşüreceğinden ve fotonun artan elektronlarla daha fazla etkileşmesine neden olacağından dolayı kırılma indisi de artacaktır. Kırılma indisinin katkılanan çinko oranıyla hızla artışa geçmesinin sebebinin bu olduğu düşünülmektedir.

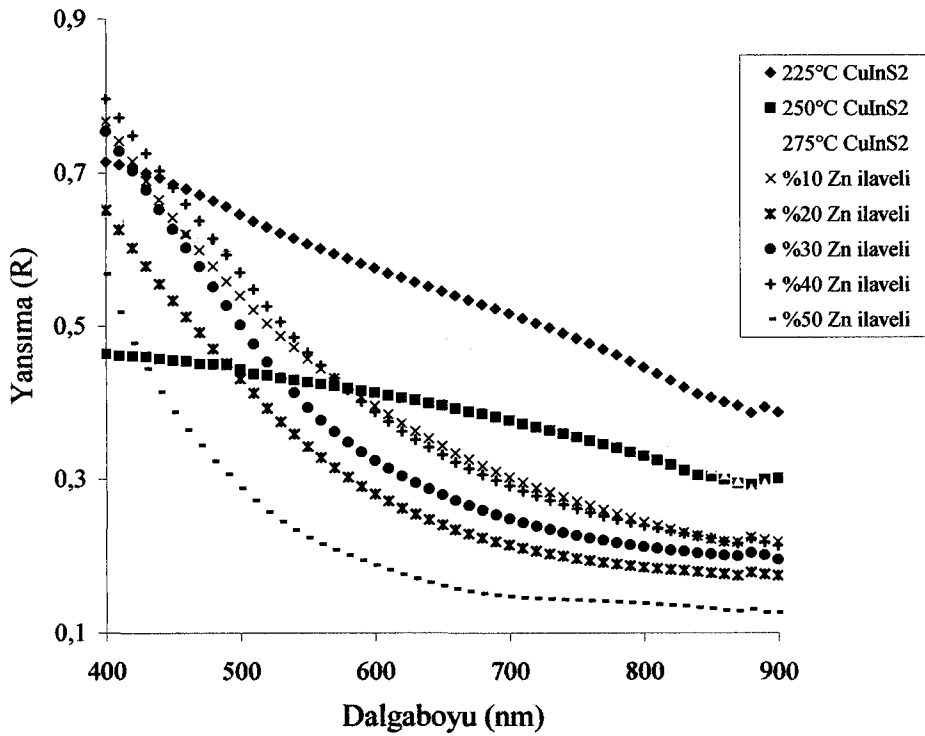
Elde edilen filmlerin dielektrik sabitleri (ϵ_1 ve ϵ_2) sırasıyla Şekil 4.19'de ve Şekil 4.20'de verilmektedir. Dielektrik sabiti materyalin kırılma indisine bağlı bir niceliktir ve yalıtkanlığın bir ölçütüdür. Kırılmanın azalan dalga boyuna göre hızlı artışı aynı şekilde dielektrik sabitlerinin de artışına neden olmaktadır. Çinko ilave etme oranı arttıkça dielektriğin doğrusal değil, çok daha hızlı arttığı görülmektedir. Bu, malzemenin çinko ilave etme oranına bağlı olarak kovalent bağdan iyonik bağa kaydığının ve yalıtkanlığının arttığının bir göstergesidir. Çünkü çinko katkılı olduğu zaman Cu, In ve Zn kendi aralarında bağ yapmaktadır. Bu materyaller grup IV elementlerinden daha önde olduğu için iyonikliği artırır. Yasak bant aralığı hesaplarının, çinko katkılama oranıyla enerji bant aralığının doğrusal bir şekilde arttığını göstermesi bu yorumu desteklemektedir.



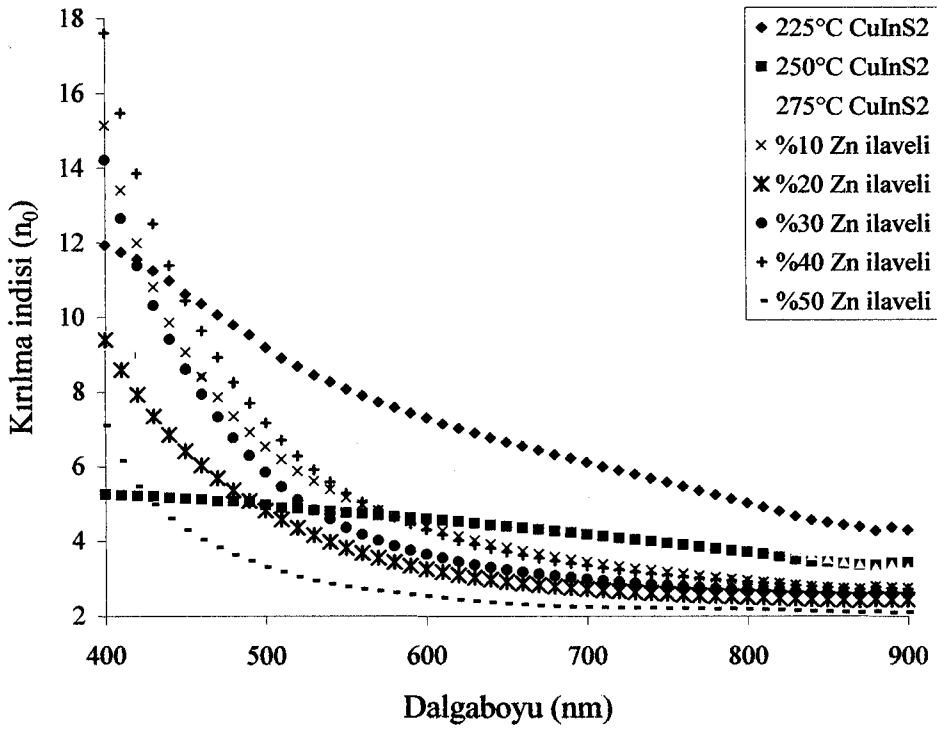
Şekil.4.14. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı absorpsiyon katsayılarının grafiği



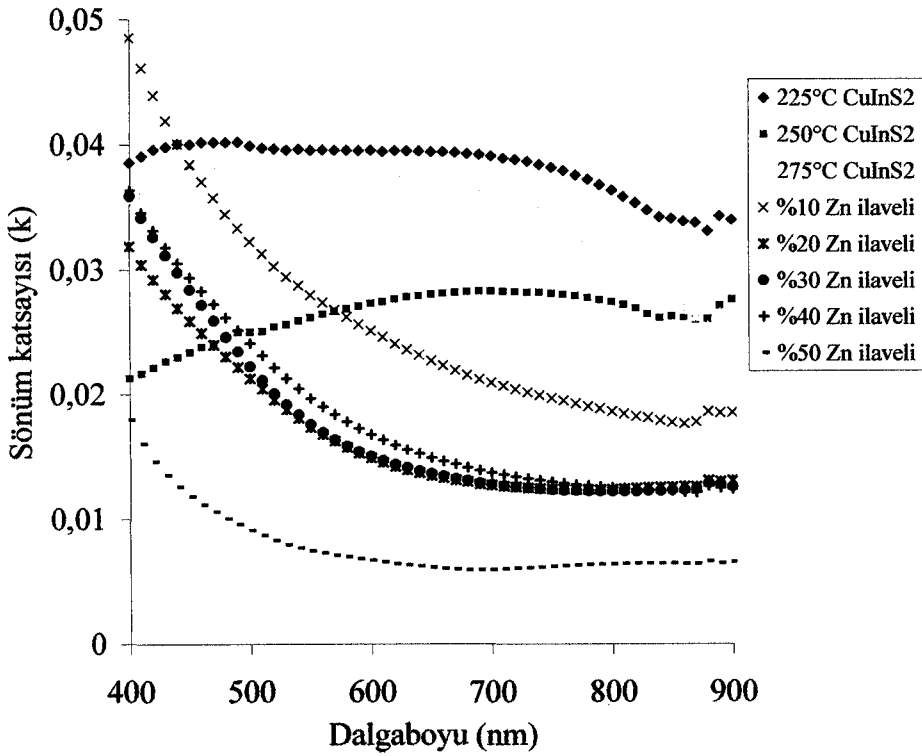
Şekil 4.15. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı geçirgenliklerinin grafiği



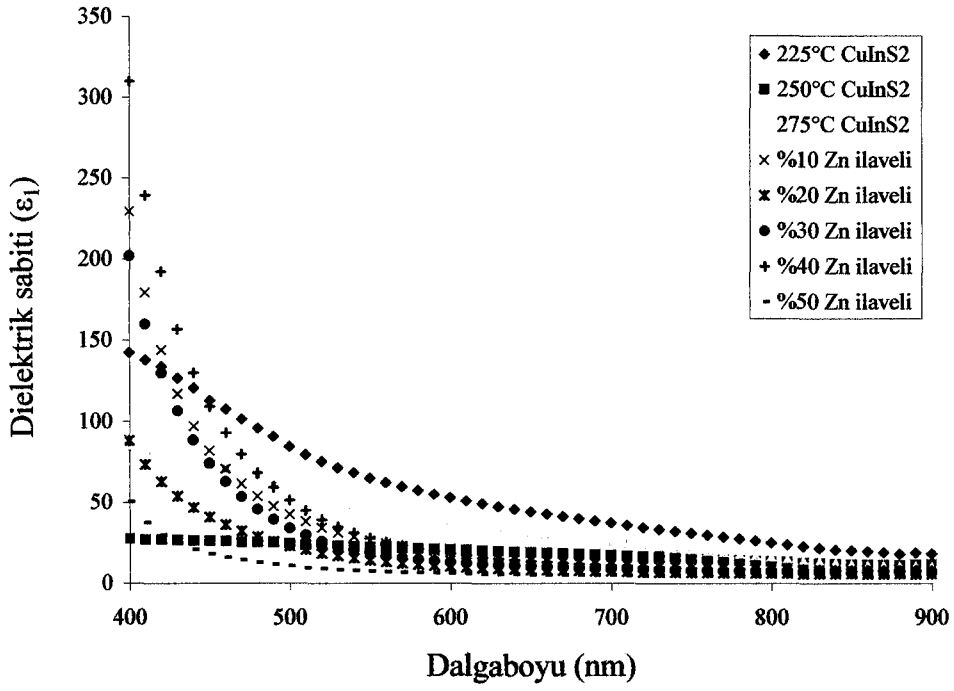
Şekil 4.16. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı yansım katsayılarının grafiği



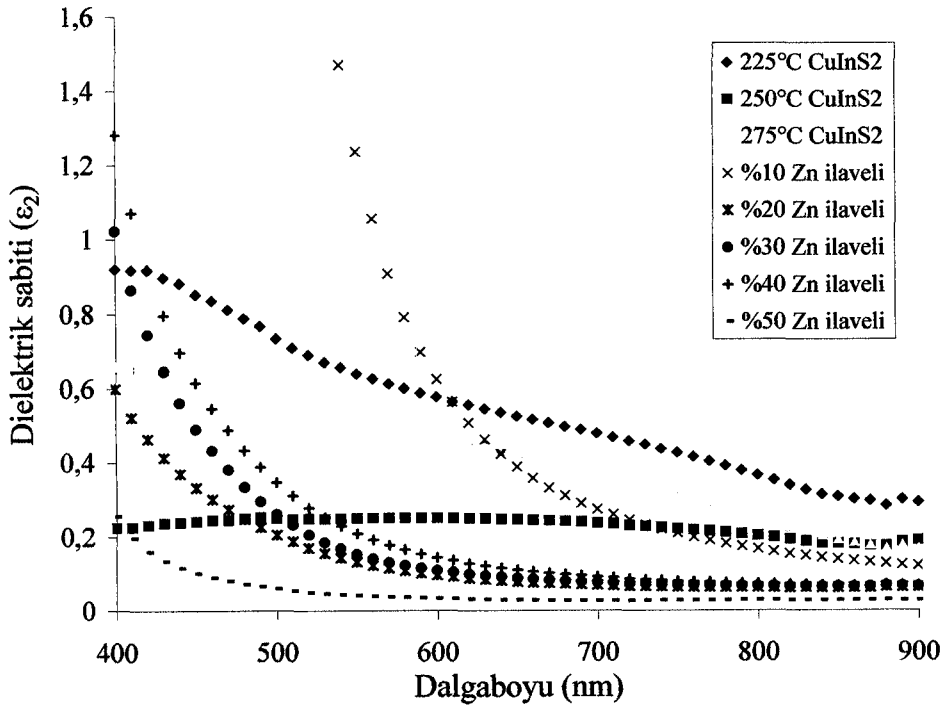
Şekil 4.17. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı kırılma indislerinin grafiği



Şekil 4.18. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı sönmüm katsayılarının grafiği



Şekil 4.19. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı dielektrik sabitlerinin grafiği



Şekil 4.20. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı sanal dielektrik sabitlerinin grafiği

5. Cu(Zn)InS₂ FİLMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

5.1. Giriş

1876'da Strassburg'da fizik profesörlüğü yapan Wilhelm Conrad Röntgen 1895 yılında laboratuvarlarında çalışırken anlayamadığı çok hafif bir pırıldamayı fark etmiştir. Daha sonra bu ışınların katodik ışınının tüp ile çarpıştığı yerde ortaya çıktığını anlamıştır. O zamanlar bu ışınların ne olduğu bilmiyordu (http-5 ve http-6). Bu olay aslında x-ışınlarının ilk keşfiydi. Doğası bilinmediği için x adı ile adlandırılmıştır. Zamanla yapılan çalışmalar sonucu x-ışınlarının doğası anlaşılmıştır.

X-ışınları, x-ışını tüplerinde birkaç bin voltluk gerilim altında hızlandırılan elektronların yüzeye çarpması sırasında oluşur. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya % 1'inden azıda x-ışınlarına dönüşür. Gelen ışınlar farklı dalga boylarında oluşmaktadır. X-ışını tüpünde voltaj belirli bir değerün üstüne (hedef metale bağlı) çıkarılırsa, hedef metalin iç tabaka elektronları enerji düzeylerini değiştirir ve geri dönerken karakteristik x-ışınları yayınlar. Bir çok x-ışını difraksiyonu ölçümlerinde karakteristik x-ışını kullanılır.

X-ışınlarının dalga boyu 1 Å ve civarındadır (Cullity 1996).

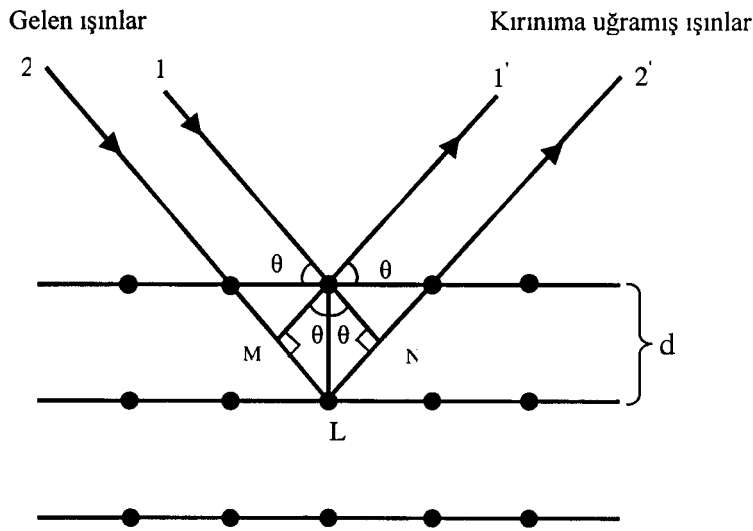
İlk defa x-ışınlarının katı içindeki difraksiyonu (aralarında faz farkı olan ışınların birbirini etkilemesi ve şiddetlerinin değişmesi) 1912 yılında Max Von Laue tarafından ve yine aynı yıl içinde William Lawrence Bragg tarafından doğru bir şekilde analiz edilmiştir (http-6).

Kristal yapı tayininde Bragg yasasından yararlanır. Bu yasaya göre, monokromatik x-ışınları kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelsin ve paralel düzlemler arasındaki uzaklık d olsun (Şekil 5.1).

Kristale giren x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, x-ışınları atomların oluşturduğu düzlemden θ açısı yaparak yansiyacaktır.

İki ışın arasındaki yol farkı $ML+LN$ kadardır.

İki ışın arasındaki yol farkının düzlemler arasındaki mesafe ile ilişkisi $ML+LN=2d\sin\theta$ bağıntısı ile verilir. Buradan,



Şekil 5.1. Kristallerde x-ışını kırınımı (Cullity 1996)

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (5-1)$$

elde edilir ve bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir.

Burada; d , kristalin düzlemleri arasındaki mesafeyi

m , tam sayıları

λ , gelen ışının dalga boyunu ifade etmektedir.

X-ışınları kristalografisinde $m=1$ alınır. Çünkü kırınımına uğrayan ışının şiddeti hızla azalır. Yol farkı, ancak gelen ışının bazı açılarında dalga boyunun tam katları olur. Bu açıya Bragg açısı denir.

Numuneler x-ışınları difraksiyonu yardımı ile üç değişik metot kullanılarak incelenir.

Bunlardan ilki olan Laue metodunda gelen x-ışınlarının dalga boyu değiştirilir. Gelen ışınların açısı sabit tutulur ve difraksiyon desenleri incelenir.

İkinci olan, döner kristal metodunda gelen x-ışınlarının dalga boyu sabit tutulur, numuneye geliş açısı değiştirilir ve oluşan kırınım desenleri incelenir.

Üçüncü ve polikristal yapıları incelemede tek olan bu metotta numune çok ince toz haline getirilir. Bu metotta da gelen x-ışınlarının dalga boyu sabit tutulur ve numuneye düştüğü açı değiştirilir (Cullity 1996).

Spray pyrolysis yöntemiyle elde edilen Cu(Zn)InS₂ filmlerinin kristal yapıları, toz yöntemiyle oluşturulan x-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir.

Polikristal bir malzemede her yönde kristal oluşumu mümkün olabilir. Bu yönelimler x-ışınları difraksiyonu verilerinden yararlanılarak elde edilebilir.

Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yapı sabiti TC (Texture coefficient) kullanılır. TC sabiti

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}}{\frac{1}{N}(\sum I_{(hkl)}/I_{o(hkl)})} \quad (5-2)$$

eşitliği ile verilir.

Burada; I/I_o , difraksiyona uğramış ışının ve numuneye gelen ışının şiddetlerinin oranını

N, difraksiyon sayısını ifade etmektedir (Moon ve ark. 2000; Nasser ve ark. 1998 ve Kaneko ve ark. 2001).

5.2. Cu(Zn)InS₂ Filmlerinin X-İşını Kırınım Desenleri

Bu çalışmada elde edilen numuneler son yöntemle çalışan RIGAKU marka D/MAX 220H modeli ve PHILIPS marka x-ışınları cihazı ile $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ dalga boylu CuK _{α} ışını kullanılarak kristal yapıları tayin edilmiştir.

Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde, pik şiddetleri ve genişlikleri arasında farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan pikler kristallenmenin iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan pikler de kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir.

225±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS₂ filminin X-ışını difraksiyon sonucu Şekil 5.2'de verilmektedir. Kırınım açısı, düzlemler arası uzaklık, miller indisleri, örgü sabitleri, kristal sistemi, şiddet, şiddet oranları ve yapılanma katsayıları (TC) Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu taban sıcaklığına ait pikler incelenirse CuInS₂'ye ait üç farklı yönelimde kristale rastlanılmaktadır. Ayrıca zayıfta olsa In₆S₇ pikine rastlanmaktadır. In₆S₇'nin pik şiddeti CuInS₂'ye göre çok zayıftır. Yapıda üç tane bulunmaktadır. Yapılanma katsayılarına

bakılırsa (112) yönelimine sahip CuInS_2 filminin yapılanma katsayısı en büyük olup 2,294 bulunmaktadır. 225 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen filmin tercihli yöneliminin (112) olduğu belirlenmiştir. (001) yönelimine sahip CuInS_2 filminin yapılanma katsayısı 1,445 bulunmuştur. Bu değer (112) yönelimine sahip CuInS_2 kristalininkine yakın bir değerdir. Yapıda zayıfta olsa (220), (200) yönelimine sahip CuInS_2 ve (201) yönelimine sahip In_6S_7 kristaline de rastlanmaktadır. Fakat bunların yapılanma katsayıları 0,4 mertebesinde olup oldukça zayıftırlar.

250 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen CuInS_2 filminin x-ışını kırınım deseni Şekil 5.3'te gösterilmektedir. Kırınım açısı, düzlemler arası uzaklık, miller indisleri, örgü sabitleri, kristal sistemi, şiddet, şiddet oranları ve yapılanma katsayıları (TC) Çizelge 5.2'de verilmektedir. (112) yönelimine sahip CuInS_2 piki oldukça şiddetlidir. Bu pikin şiddeti 225 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen filmin aynı yönelimine sahip pik şiddetinin iki katından fazladır. 250 ± 5 °C'de üretilen (112) yönelimine sahip CuInS_2 filminin yapılanma katsayısı 3,789 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç kristalin üretim taban sıcaklığının artmasıyla doğru orantılı olacak şekilde kristal yöneliminin (112)'ye kaydığını göstermektedir.

(001), (220) yönelimine sahip CuInS_2 kristalinin yapılanma katsayısı üretim sıcaklığı yükseldikçe azalma göstermiştir. Yapıda şiddetleri çok zayıf olan (011) yönelimine sahip InS , (304) yönelimine sahip In_6S_7 kristaline de rastlanmaktadır. Bunların yapılanma katsayıları oldukça zayıftır.

275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen CuInS_2 filminin x-ışını kırınım deseni Şekil 5.4'de görülmektedir. Kırınım açısı, düzlemler arası uzaklık, miller indisleri, örgü sabitleri, kristal sistemi, şiddet, şiddet oranları ve yapılanma katsayıları (TC) Çizelge 5.3'te verilmektedir. (112) yönelimine sahip CuInS_2 pikinin şiddeti belirgin bir şekilde artmış ve diğer pikler kaybolmuştur. (112) yönelimine sahip CuInS_2 pikinin şiddeti 225 ± 5 °C'de üretilen filmin (112) yönelimine sahip CuInS_2 pikinin dört katı civarında olmuştur. Kristal çok yüksek ölçüde (112) yönelimine sahip CuInS_2 içermektedir. Bu yönelimine sahip CuInS_2 'nin yapılanma katsayısı artmış ve 4,39 olarak hesaplanmıştır. Bu durum CuInS_2 filmi için üretim taban sıcaklığı arttıkça kristallenmenin daha iyi olduğunu göstermektedir. Yapılanma katsayıları 0,1 mertebesinde CuS , InS , In_6S_7 kristallerine de rastlanmaktadır. Fakat bunlar oldukça zayıf şiddetlere sahiptirler.

Bu taban sıcaklığında üretilen filmin (112) yönelimine sahip CuInS_2 pikinin iki yanında bulunan şiddet yükselteleri azalmış ve minimuma inmiştir. Bu yükseltelerin bir çok yönelime sahip bir çok bileşiğin piklerinin üst üste binmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu yükseltelerin azalması kristallenmenin iyileştiği sonucunu çıkarttırmaktadır. Bu sebepten dolayı çinko 275 ± 5 °C taban sıcaklığında CuInS_2 materyaline katkılanmıştır.

%10 çinko ilaveli CuInS_2 yarıiletken filminin x-ışını kırınım deseni Şekil 5.5'te görülmektedir. Kırınım deseni katkılama öncesine nazaran şiddetlerin oldukça zayıfladığını göstermektedir. Sonuçlar üst üste binmiş ve sayılamayacak kadar çok pik olduğunu göstermektedir. Yapıda bulunan bazı kristaller In_6S_7 , InS , $\text{Zn}_{2,5}\text{In}_{2,31}\text{S}_6$, CuZn , Cu_9In_4 bileşikleridir. Cu_9In_4 amorf yapıda olup kristallenmeyi bozan bir durum yaratmaktadır. Fakat diğerlerine göre çok az sayıda bulunmaktadır. Kırınım deseni yapıda bir çok yönelime sahip bir çok tane bulunduğunu göstermiştir. Çok sayıda pik olması yapılanma katsayısının hesabını engellemiştir. Şekilde bazı keskin pikler bulunmuş üst üste binmiş ve yapışık yükselmiş piklerin kesin olarak hangi bileşiğe ait olduğu belirlenememiştir.

%20, %30, %40 ve %50 çinko ilave edilmiş CuInS_2 filmlerinin x-ışını kırınım desenleri sırasıyla Şekil 5.6, Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da verilmiştir. Kırınım açıları, düzlemler arası uzaklıklar, miller indisleri, örgü sabitleri, kristal bileşimleri ve sistemleri Çizelge 5.4'de verilmektedir. Bu ilavelerin sonucunda şiddetler aşağı yukarı aynı çıkmış gürültüler halinde topluca yükselmiştir. Topluca şiddet yükselimi %50 Zn ilave edene kadar 2θ değeri 15° ile 35° arasında gözlenmiştir. Bu yükselişin bir çok materyale ait bir çok yönelimli yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bileşiklerin yapılanma katsayılarının hesabı ise mümkün değildir. Yapıda piklerden ve ASTM kartlarından hesaplanan bazı bileşikler, In_6S_7 , Cu_9In_4 ve In_2S_3 şekliindedirler. Yapıda %10 Zn ilaveden sonra ilave oranıyla doğru orantılı olarak Cu_9In_4 ve In_2S_3 bileşiği bol miktarda bulunmaktadır. Bu iki bileşik amorf yapıda olup kristallenmeyi bozmaktadır. Yapılar sayılamayacak kadar tane, In_2S_3 ve Cu_9In_4 'ten kaynaklanan amorf yapı barındırmaktadır.

Bu sonuçlara dayanarak, yapıya giren Zn miktarının artmasıyla filmlerin kristallenmesinin bozulduğunu ve amorf yapıya doğru kaydığını söyleyebiliriz.

Çizelge 5.1. 225±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS₂ yarıiletken filminin kristal özellikleri, yapılanma katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri

225±5 °C CuInS ₂									
2θ	d değeri (Å)	hkl	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Kristal Sistemi	Şiddet	I/I ₀	TC
9.52	9.28	001	5.52	5.52	11.12	Tetragonal CuInS ₂	223	63	1.445
22.56	3.94	201	9.09	3.89	17.71	Monoklinik In ₆ S ₇	74	21	0.482
27.98	3.19	112	5.52	5.52	11.12	Tetragonal CuInS ₂	353	100	2.294
32.66	2.74	200	5.52	5.52	11.12	Tetragonal CuInS ₂	60	17	0.390
46.46	1.95	220	5.52	5.52	11.12	Tetragonal CuInS ₂	62	17	0.390

Çizelge 5.2. 250±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS₂ yarıiletken filminin kristal özellikleri, yapılanma katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri

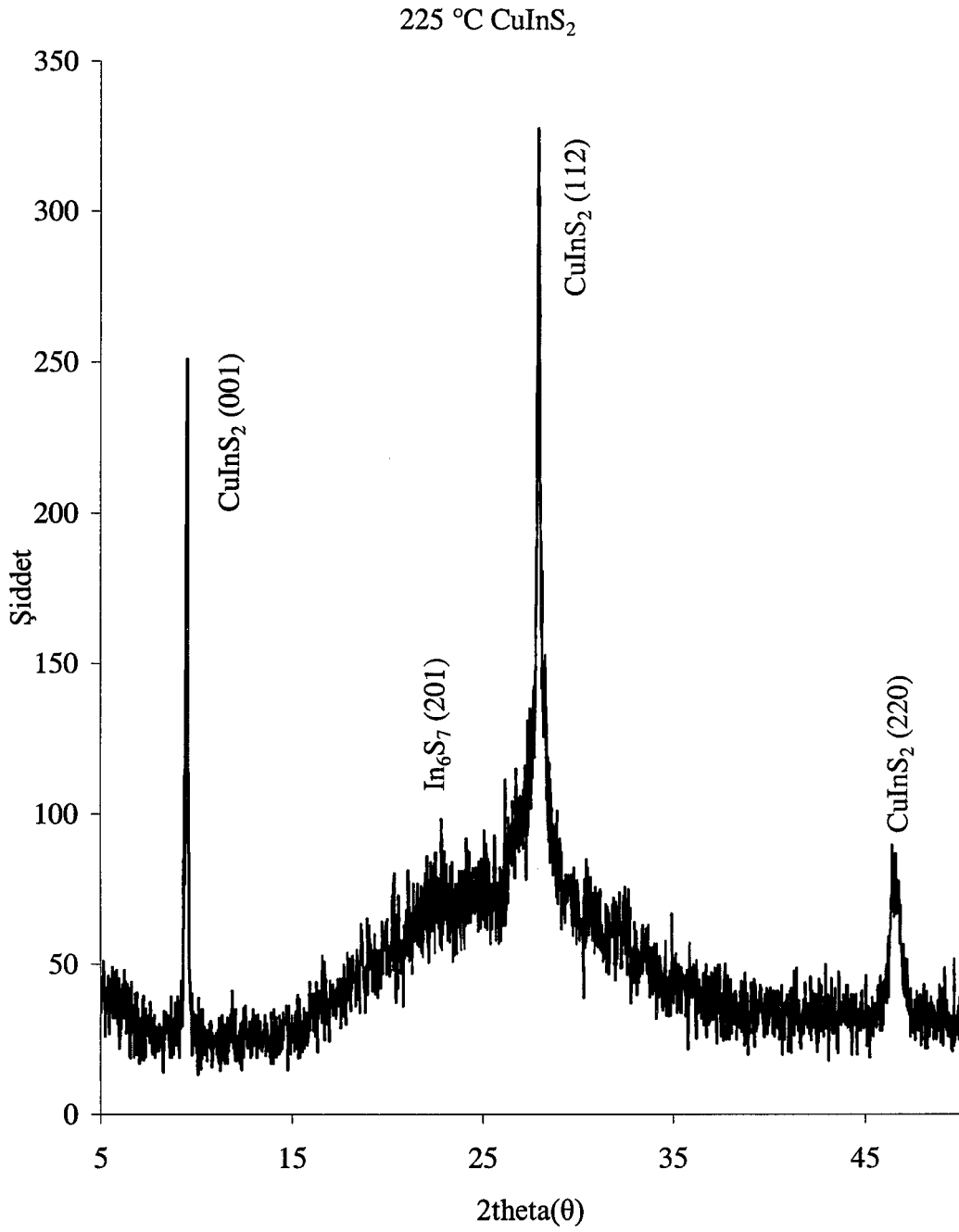
250±5 °C CuInS ₂									
2θ	d değeri (Å)	hkl	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Kristal Sistemi	Şiddet	I/I ₀	TC
9.46	9.34	001	5.52	5.52	11.12	Tetragonal CuInS ₂	100	11	0.417
21.72	4.09	011	3.94	4.48	10.63	Orthorombic InS	56	6	0.227
27.90	3.20	112	5.52	5.52	11.12	Tetragonal CuInS ₂	930	100	3.789
31.70	2.82	30 $\bar{4}$	9.09	3.89	17.71	Monoklinik In ₆ S ₇	57	6	0.227
46.32	1.96	220	5.52	5.52	11.12	Tetragonal CuInS ₂	86	9	0.341

Çizelge 5.3. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 yarıiletken filminin kristal özellikleri, yapılanma katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri

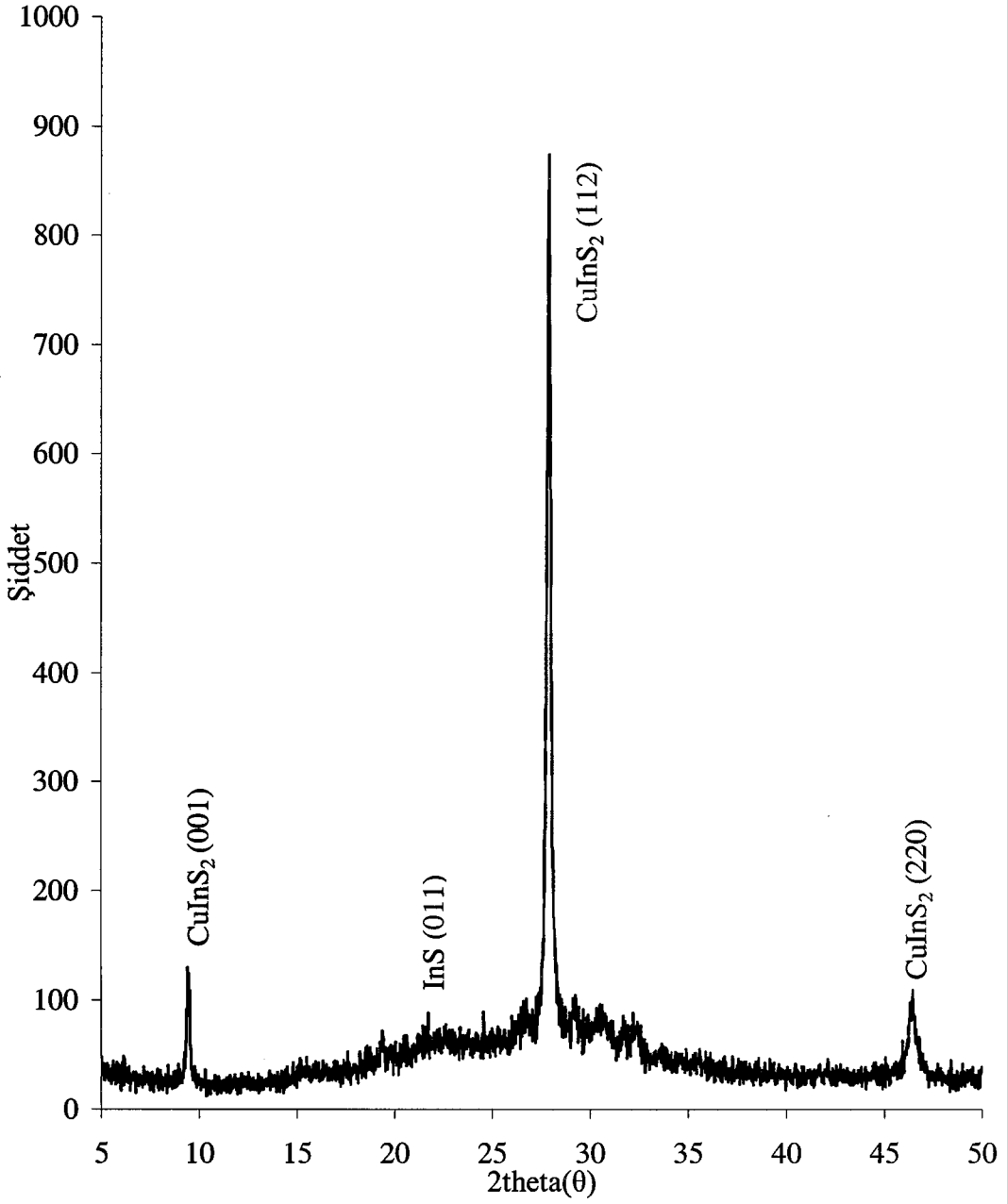
275 ± 5 °C CuInS_2									
2θ	d değeri (Å)	hkl	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Kristal Sistemi	Şiddet	I/I₀	TC
26.68	3.34	100	3.79	3.79	16.34	Hexagonal CuS	52	4	0.18
27.78	3.21	112	5.52	5.52	11.12	Tetragonal CuInS ₂	1424	100	4.39
30.30	2.95	110	3.94	4.48	10.65	Orthorombic InS	51	4	0.18
32.00	2.79	$20\bar{6}$	9.09	3.89	17.71	Monoclinik In ₆ S ₇	35	2	0.09
46.38	1.96	220	5.52	5.52	11.12	Tetragonal CuInS ₂	58	4	0.175

Çizelge 5.4. 275±5 °C taban sıcaklığında % 10, 20, 30,40 ve 50 Zn ilaveli CuInS₂ filmlerinin kristal özellikleri

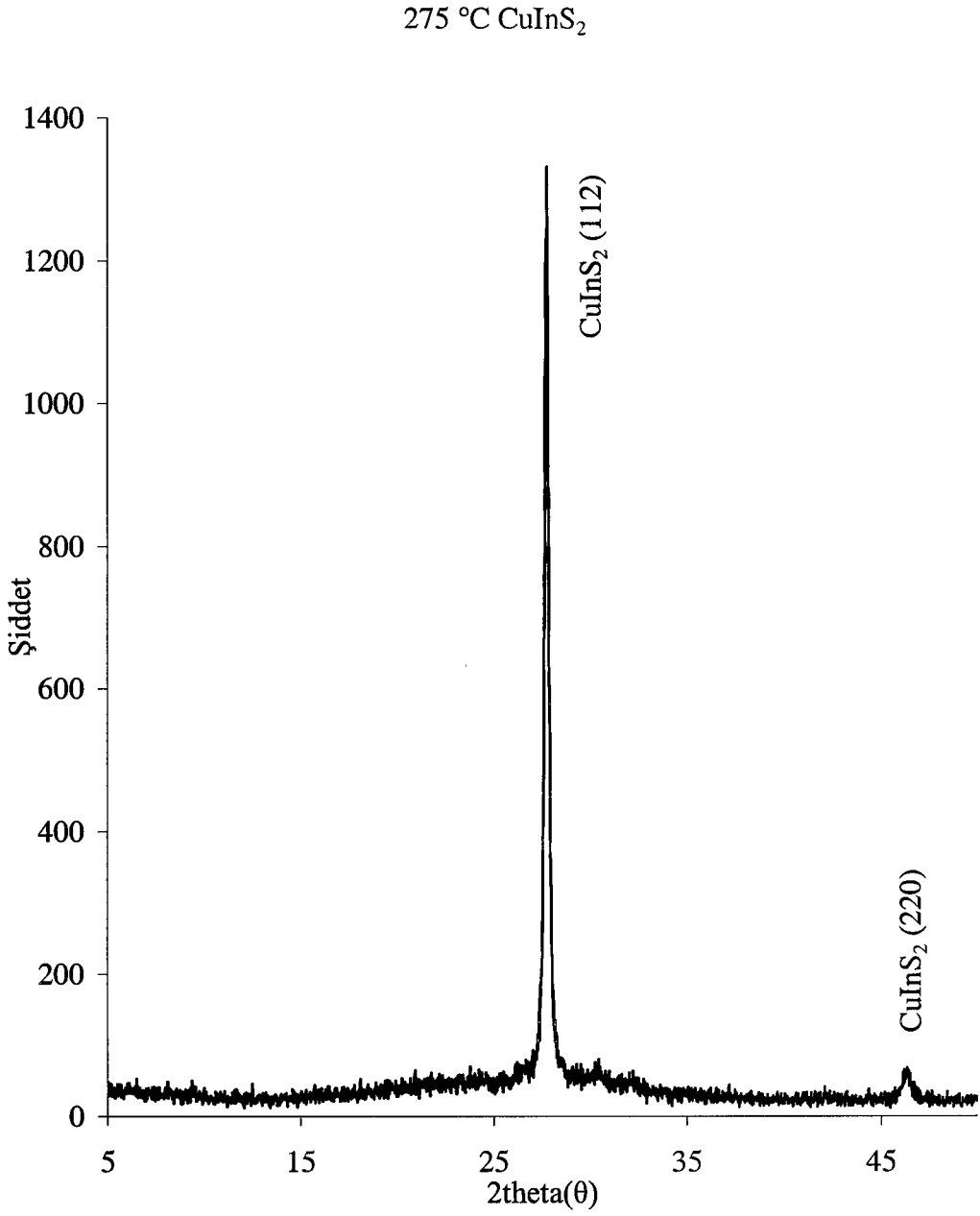
Materyal	2θ	d (Å)	hkl	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Kristal Sistemi
%10 Zn katkılı CuInS ₂	20,33	4,36	(10 $\bar{4}$)	9,09	3,39	17,71	Monoclinic In ₆ S ₇
	21,66	4,09	(011)	3,94	4,45	10,65	Orthorombik InS
	22,3	3,98	(201)	9,09	3,39	17,71	Monoclinic In ₆ S ₇
	24	3,70	-	-	-	-	Cu ₉ In ₄
	26	3,42	(012)	3,94	4,45	10,65	Ortohorombik InS
	27,25	3,27	(010)	3,84	3,84	18,66	Hegzagonal Zn _{2,5} In _{2,31} S ₆
	30,18	2,95	(100)	2,95	2,95	2,95	Kübik CuZn
44,53	2,03	(009)	3,84	3,84	18,66	Hegzagonal Zn _{2,5} In _{2,31} S ₆	
%20 Zn katkılı CuInS ₂	29,4	3,03	(30 $\bar{2}$)	9,09	3,39	17,71	Monoclinic In ₆ S ₇
	49,2	1,84	-	-	-	-	Cu ₉ In ₄
%30 Zn katkılı CuInS ₂	27,9	3,19	(013)	9,09	3,39	17,71	Monoclinic In ₆ S ₇
	49,2	1,84	-	-	-	-	Cu ₉ In ₄
%40 Zn katkılı CuInS ₂	29,34	3,04	-	-	-	-	Cu ₉ In ₄
	34,18	2,62	-	-	-	-	Cu ₉ In ₄
%50 Zn katkılı CuInS ₂	31,34	2,85	-	-	-	-	In ₂ S ₃
	36,03	2,49	-	-	-	-	Cu ₉ In ₄



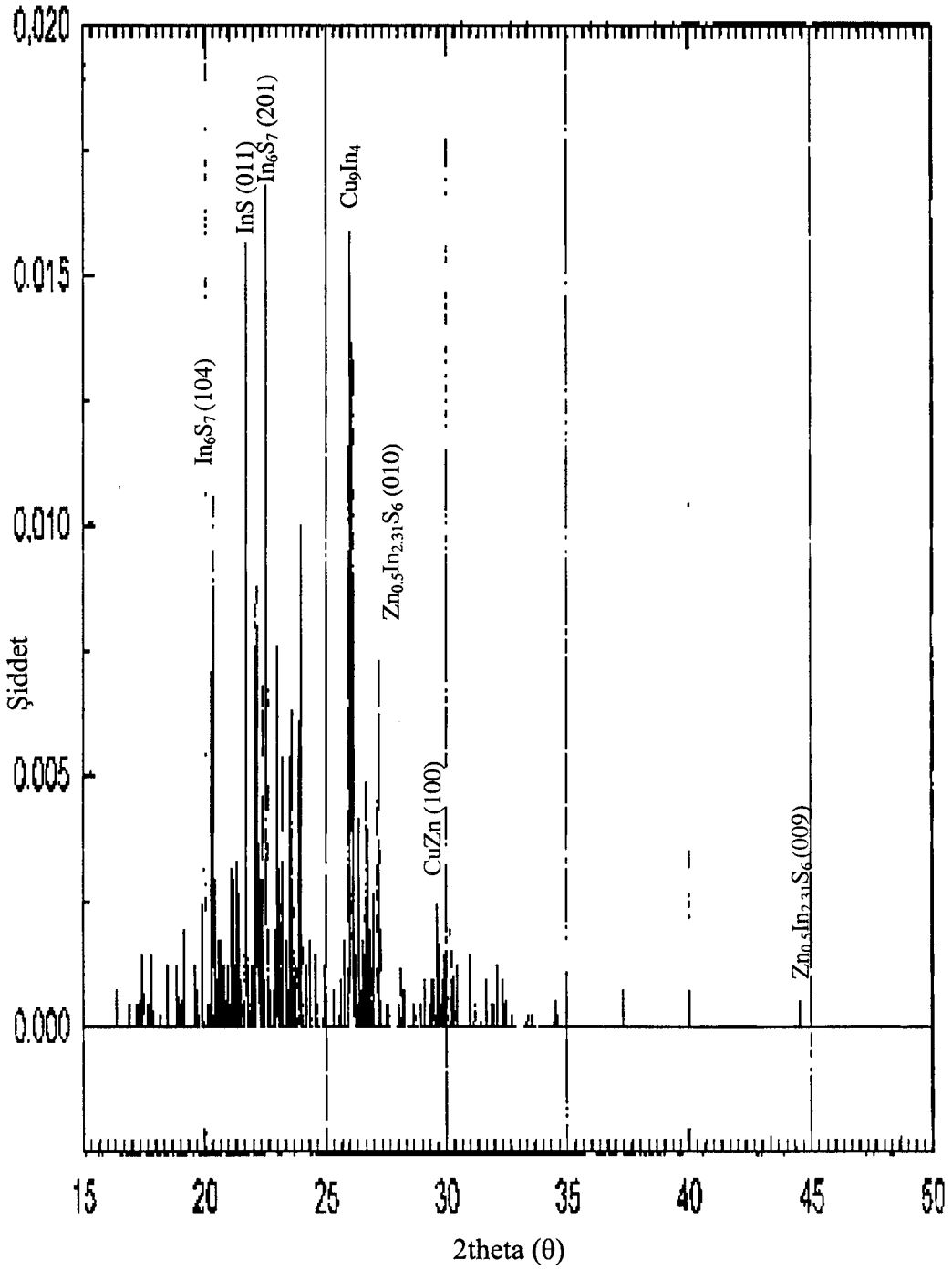
Şekil 5.2. 225±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS₂ filmin x-ışını kırınım deseni

250 °C CuInS₂

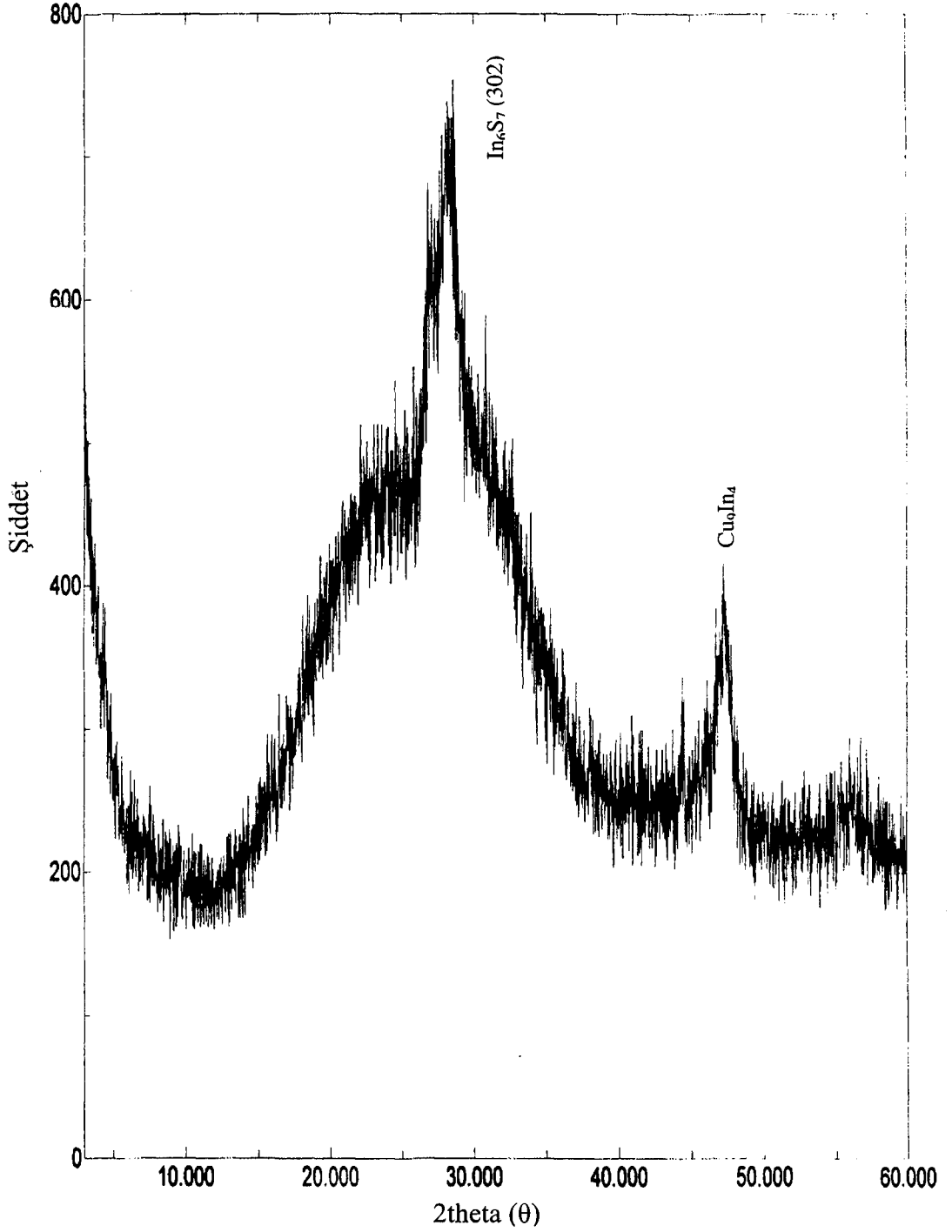
Şekil 5.3. 250±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS₂ filminin x-ışını kırınım deseni



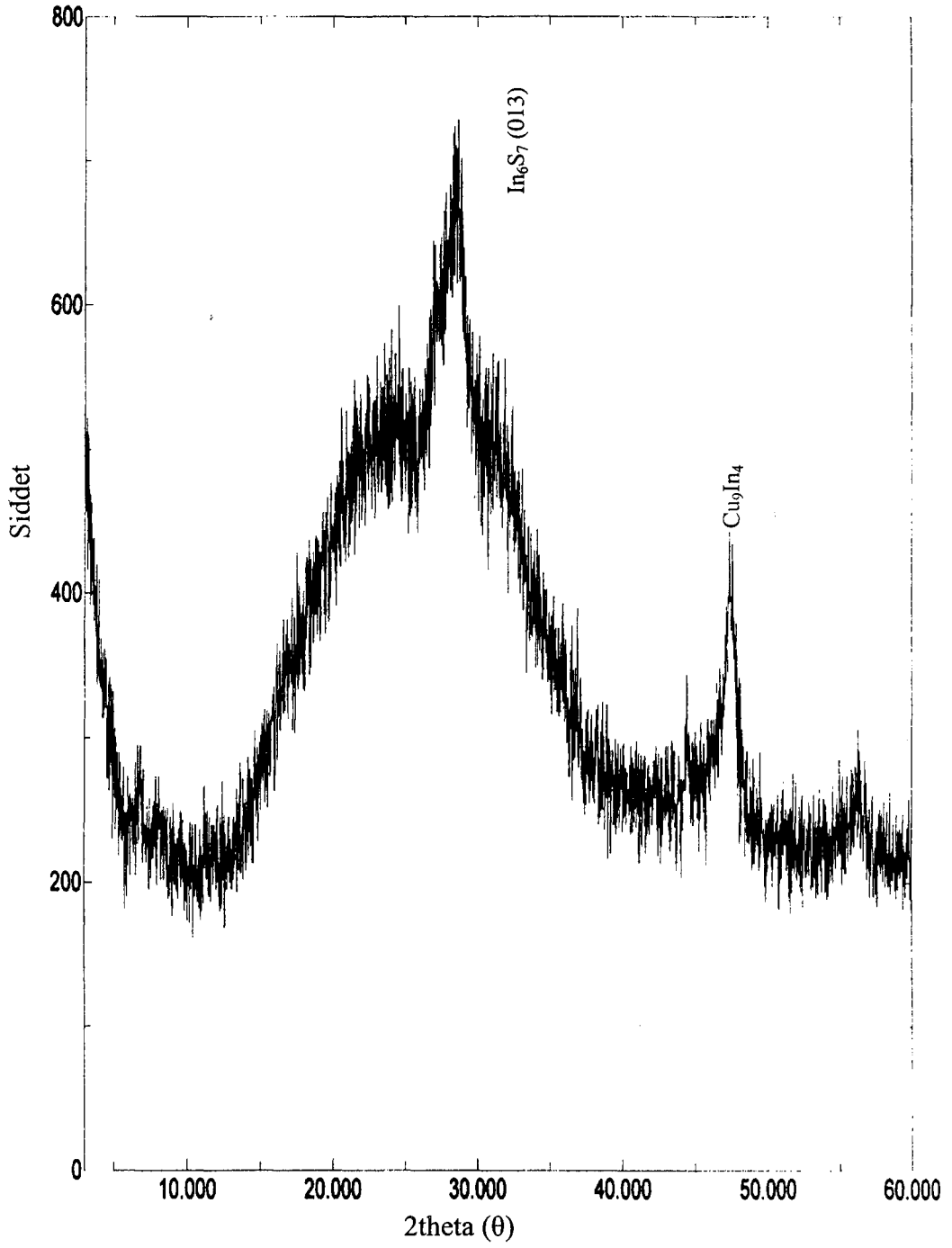
Şekil 5.4. 275 ±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS₂ filminin x-ışını kırınım deseni



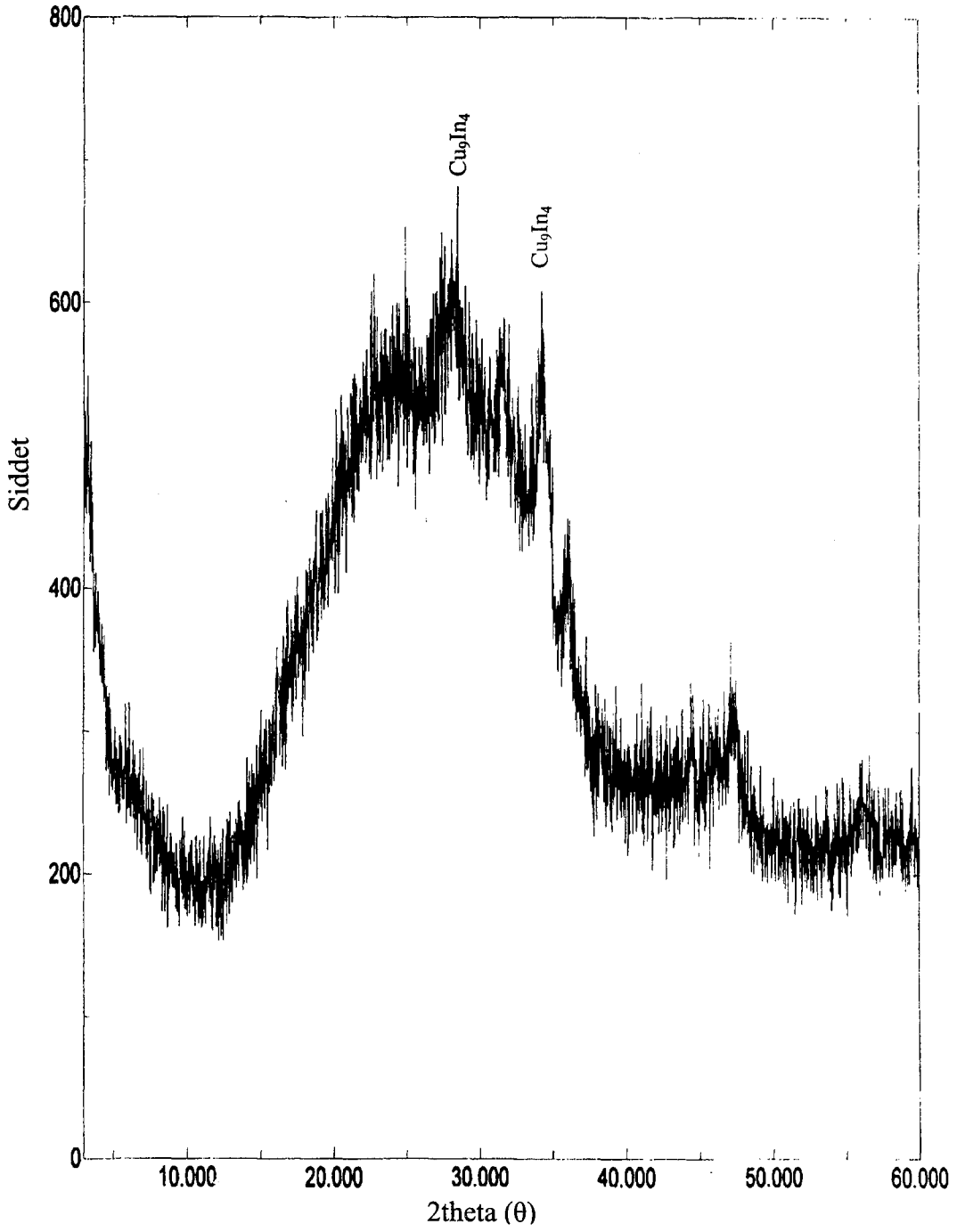
Şekil 5.5. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %10 Zn ilaveli CuInS_2 filminin x-ışını kırınım deseni



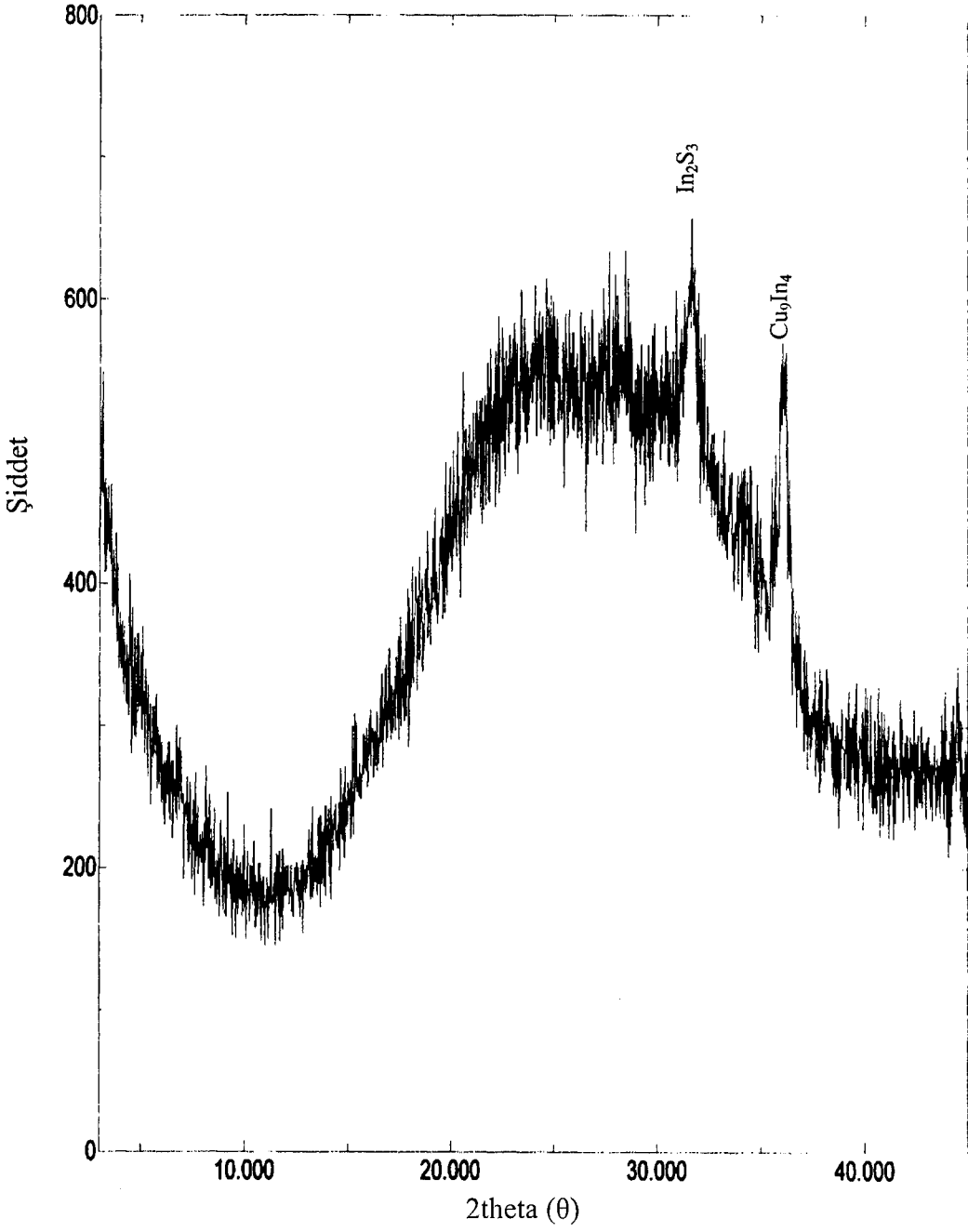
Şekil 5.6. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %20 Zn ilaveli CuInS_2 filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 5.7. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %30 Zn ilaveli CuInS_2 filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 5.8. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %40 Zn ilaveli CuInS_2 filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 5.9. 275 ± 5 °C Taban sıcaklığında elde edilen %50 Zn ilaveli CuInS_2 filminin x-ışını kırınım deseni

6. Cu(Zn)InS₂ FİMLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ

6.1. Giriş

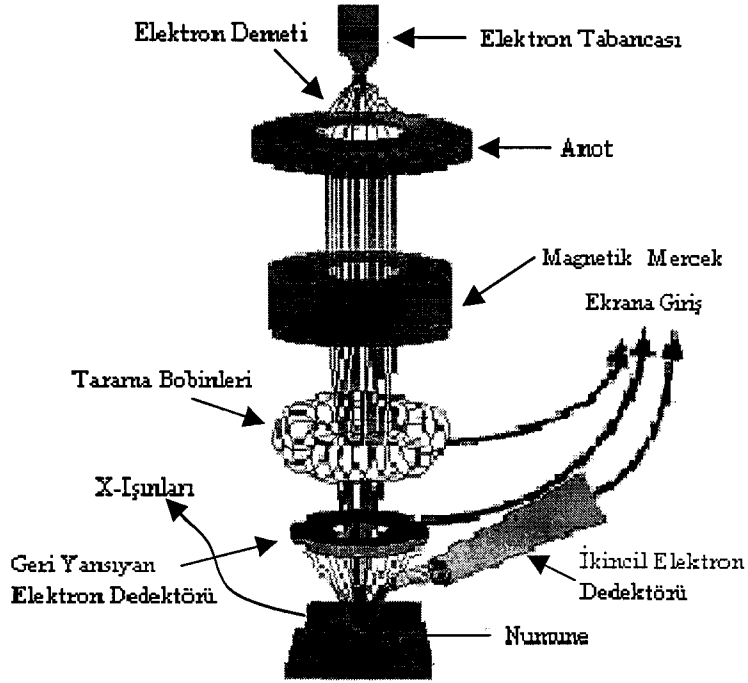
Numunenin bütününün ve yüzeyinin üç boyutlu olarak incelenmesi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mümkün olmaktadır. SEM malzeme yapılarının mikroskobik incelenmesinde kullanılan elektron mikroskoplarından biridir.

SEM'in oluşumunda ilk çalışmalar, elektron optik alanında birçok öncü çalışması olan M. Knoll tarafından 1935'te Almanya'da başlamıştır. 1938'de M. Von Andenme tarama bobinlerini buna ekleyerek STEM'i oluşturmuştur. Bununla incelenen ilk numunede ZnO' dur (http-7). Katı numunenin SEM yöntemiyle incelenmesi ilk defa 1942 yılında Zworykin ve arkadaşlarının SEM'i geliştirmeleriyle ve katı numuneleri incelemeleriyle başlamıştır (http-7 ve http-8). Bu çalışmalardan sonra Dennis Mc Mullan SEM'i tekrar ele almış ve 1953'de üç boyutlu görüntü incelemesini başarmıştır (http-7). SEM'in genel olarak kullanımı 1965 yılında Cambridge Instrument Company'nin ilk SEM'i piyasaya sürmesiyle başlamıştır (http-8). Numune incelemesinde kullanılan SEM Şekil 6.1'de genel hatlarıyla görülmektedir.

Sırasıyla SEM'in parçaları genel olarak aşağıda açıklandığı gibidir.

Elektron kaynağı (Electron Source): En çok tercih edilen elektron kaynağı tungsten saç tokası filamenti, lantanum hegzobor kristali (LaB₆) ve field emission kaynağı (FEG) dır. SEM lerde kullanılan genellikle tungsten saç tokasıdır. Parlaklık (saniyede kaç elektronu numunenin belli yüzeyine gönderme ölçüsü) yönünden tungsten diğerlerinden düşükte olsa gerektirdiği basınç yönünden diğerlerinden daha az basınca ihtiyaç duyar. Belli bir sıcaklığın üzerinde (örneğin tungsten 2700 K) tel ısıtılırsa elektronlar iyonlaşır, iyonlaşan elektronlar potansiyel farkla hızlandırılıp hedefe gönderilirler. Tungsten yerine LaB₆ kullanılırsa parlaklık on kat artabilir.

Mercekler: Bunlar genellikle iki veya daha fazla mercekten oluşur. Elektromanyetik mercek, mikroskobun çevresi boyunca bir bobin sarılarak eksen



Şekil 6.1. SEM cihazının ana parçaları (http-9)

boyunca manyetik alan meydana getiren mercektir. Doğru boyunca gelen elektronlar bu manyetik alandan etkilenmeden geçer ve diğerleri spiral hareket edip sonra yansılır (Turan).

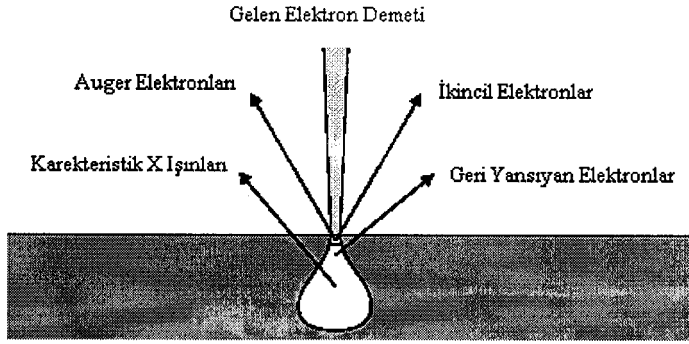
Negatif yüklü Wehnelt silindirinin açık bir bölümü elektrostatik mercek olarak rol oynayıp elektronları bir noktaya odaklandırır (Turan).

Tarama bobinleri: Elektron demetinin sağdan sola veya yukarıdan aşağıya tarama yapabilmesi için iki farklı yönde bobin kullanılır. Numune üzerinde elektron demetini saptırırlar.

Objektif mercekler: Odaklayıcı mercekler arasında yer alan bu mercekler tarama bobinlerinden sonra elektronları odaklamada kullanılır. Objektif mercek olarak adlandırılırlar (Turan).

Elektronlar numune üzerine çarptıkları zaman etkileşirler. Bu etkileşme sonuçları uygun dedektörler kullanılarak görüntüye çevrilebilirler. Bu görüntüler numune hakkında bizlere bilgiler verirler. SEM mikroskobunda elektron demeti ve numune etkileşmesi Şekil 6.2’de şematik olarak verilmiştir.

Birincil elektronlar numuneye gelen elektronlardır.



Şekil 6.2. Numune yüzeyine gelen elektronlarla numune etkileşmesi (http-10)

Karakteristik x-ışınları, numunenin atomlarının iç yörüngelerindeki elektronların, numuneye çarpan elektronlardan enerji alıp dışarı çıkmaları ve boşalan yerleri üst tabaka elektronlarının enerjilerini foton olarak salıp doldurmalarıyla oluşur.

Auger elektronları x-ışınlarının bir yan ürünüdür. Uyarılmış bir atomun bir elektron salmasıdır. Salınan elektronun kinetik enerjisi, x-ışını fotonunun enerjisi ile fırlatılan elektronun bağ enerjisi arasındaki fark kadardır. Burada uyarılmış atom ışın yapmadan bir elektronunu salar.

Geri yansıyan elektronlar, inelastik olarak yansıyan, bir miktar enerji kaybeden ve elastik olarak numunenin düzlemleri tarafından yansıyan yani enerji kaybetmeden yansıyan elektronlardan oluşur.

İkincil elektronlar SEM’de en çok bilgi için kullanılan elektronlardır. Numunenin dış yörüngelerinde atoma zayıfça bağlı elektronlara, numuneye gönderilen elektronların enerjisinin bir miktarının transferiyle atomdan ayrılması sonucu oluşurlar. Enerjileri yaklaşık olarak 50 eV civarındadırlar.

Bu cihazın görüntüsü her sinyal için üretilmiş dedektörler ile sağlanır ve her SEM mikroskobu ikincil elektronlar ve yanı sıra geri yansıyan elektronları toplayan dedektöre sahiptir.

İkincil elektronlar everhar thornley denilen bir dedektörde toplanırlar. İkincil elektronlar sintilatöre (fosfor olabilir) çarpıp ışık saçarlar, bu ışıklar ışık borusundan fotoçoklayıcıya geçirilirler, orada elektron pulslarına çevrilerek daha da güçlendirilirler ve SEM’de görüntü oluşturulan elektronik devreye

gönderilirler. İkincil elektronların enerjisi küçük (10-50 eV) olduğu için sintilatörü çevreleyen alüminyuma 10 kV'luk bir pozitif voltaj uygulanır. Sintilatörün uç kısmında birkaç yüz voltluk Faraday kafesi takılarak sintilatörün yüksek voltajının elektron demetini etkilemesi engellenir ve dedektöre doğru hareket etmeyen elektronlar çekilir. Eğer sintilatörün biası kapatılırsa veya Faraday kafesine negatif voltaj (≈ -200 V) verilirse ikincil elektronlar yerine geri yansıyan elektronlar toplanırlar (Turan).

6.2. Elde Edilen Cu(Zn)InS₂ Filmlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri CamScan 54 serisi ve JEOL marka JSM-5600LV modeli SEM cihazları ile incelenmiştir.

225±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS₂ filminin 1000 ve 4000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 6.3.a ve Şekil 6.3.b'de verilmektedir. 1000 büyütmedeki yüzey görüntüsü film yüzeyinde artıklar olduğunu, homojen bir dağılım olmadığını ve rasgele dağılmış büyük beyaz parçacıklar olduğunu göstermektedir. Kristallenme bu taban sıcaklığında kötü olmuştur. Yüzeydeki çatlaklar filmin bu taban sıcaklığında yüzeye iyi tutunmadığını göstermektedir. Bu çatlakların yeterli sıcaklığa ulaşmış atomize çözelti parçalarının neden olduğu düşünülmektedir. Bu taban sıcaklığı atomize çözeltiyi aktivasyon enerjisine ulaştırmamış olabilir. Bu durum bazı bölgelerde kimyasal bağ oluşmamasına ve çatlaklar bulunmasına neden olmuş olabilir. Ayrıca film yüzeyinde, beyaz rasgele dağılmış tanelere rastlanmıştır. Bu tanelerin, düşük taban sıcaklığından dolayı buharlaşmamış çözelti damlacıklarının yüzeye çökmesiyle oluştuğu düşünülmektedir. Film yüzeyi homojen bir dağılım göstermemektedir. Yüzeyin Şekil 6.3.b'de 4000 kez büyütmedeki görüntüsü incelenirse büyüklü ve küçüklü rasgele dağılmış beyaz tanecikler ve çok az miktarda da siyah noktalara rastlanmaktadır. Beyaz noktaların yukarıda söylendiği gibi farklı büyüklükte çöken damlacıklardan oluştuğu düşünülmektedir. Siyah bölgelerin ise kristal oluşmamış çukurluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

250±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS₂ filminin 1000 ve 4000

kez büyütülmüş SEM yüzey fotoğrafları sırasıyla Şekil 6.4.a ve Şekil 6.4.b'de görülmektedir. Şekil 6.4.a'da 1000 büyütmedeki yüzey görüntüsü incelenirse 225 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen filmin yüzeyine göre çok daha iyi homojen dağılım gösterdiği görülmektedir. Yalnız film yüzeyinde çok az da olsa rasgele dağılmış beyaz tanelere rastlanmaktadır. Beyaz tanelerin yeterli sıcaklığı alamadan tabana ulaşan ve tabana çöken çözelti damlacıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat bunlar çok az sayıdadır. Bazı bölgelerin daha koyu çıkmasının sebebi ise hafif çukurluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çukurluklar Şekil 6.4.b'de 4000 büyütmedeki film görüntüsünde daha iyi görülmektedir. Bu taban sıcaklığında üretilen filmlerde çatlaklar kaybolmuş beyaz tanelerin sayısı büyük ölçüde azalmış ve siyah bölgeler çok az ortaya çıkmıştır.

275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 filminin 1000 ve 2000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 6.5.a ve Şekil 6.5.b'de verilmektedir. Bu taban sıcaklığında üretilen filmin 1000 ve 2000 büyütmedeki görüntüleri incelenirse homojen bir yapı göze çarpmaktadır. 1000 büyütmedeki görüntüde beyaz büyük lekeler, çatlaklar ve koyu noktalar tamamen kaybolmuştur. Yüzeydeki homojen dağılımının sebebinin bu taban sıcaklığında üretilen filmin aynı yönelime sahip tanelerden ve iyi kristalize olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. x-ışınları difraksiyonu analizi de bu yorumu desteklemektedir.

%10 Zn ilaveli CuInS_2 filminin 750 kez büyütmedeki SEM yüzey görüntüsü Şekil 6.6.a'da, 5000 kez büyütmedeki SEM yüzey görüntüsü Şekil 6.6.b'de görülmektedir. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen CuInS_2 filminin oldukça homojen çıkan yüzeyinin, yapıya %10 Zn ilave edince bozulduğu ve rastgele dağılmış beyaz taneler olduğu görülmektedir. Filmin x-ışınları kırınım desenlerine bakılırsa farklı kristal sistemleri ve birçok yönelimler olduğu görülmektedir. Farklı kristal sistemleri yapıda farklı bileşikler dolayısıyla farklı bağ uzunluklarının olduğu anlamına gelmektedir. Yapıda birbirinden farklı kristal sisteminin bulunması film yüzeyinin homojenliğini bozmaktadır. Ayrıca film yüzeyinde koyu noktaların bulunması bazı bölgelerde film oluşmadığını ve film kalınlığının homojen olmadığını göstermektedir.

%20 Zn ilaveli CuInS_2 filminin 750 kez büyütmedeki SEM yüzey

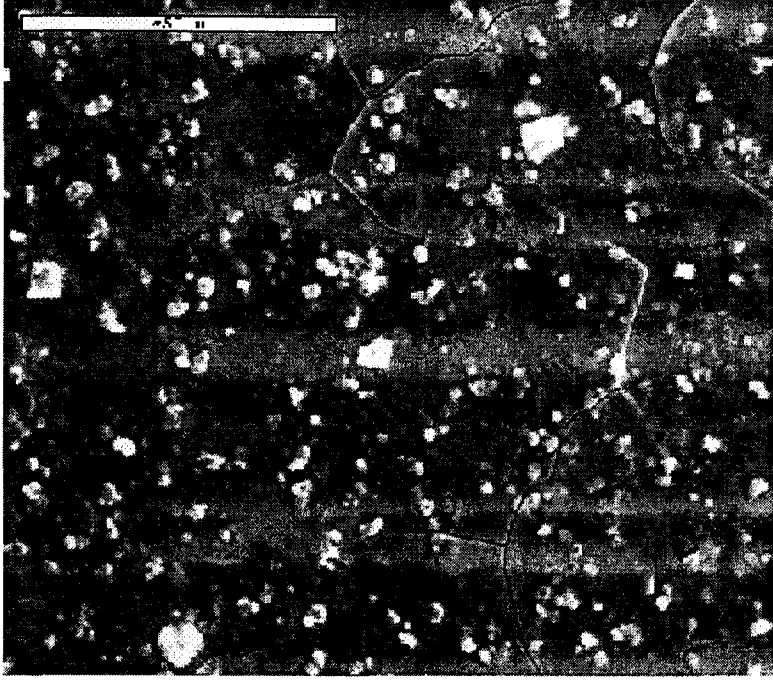
görüntüsü Şekil 6.7.a'da, 5000 kez büyütmedeki SEM yüzey görüntüsü Şekil 6.7.b'de görülmektedir. Yapıya Zn ilave etme oranı arttıkça beyaz ve rastgele dağılmış tanelerin sayısının oldukça arttığı görünmektedir. Bu durum iyi bir kristallenme olmadığını ve yapıda çok sayıda kristal sistemi ve yönelimi olduğunu göstermektedir. Yapıya Zn ilave ettikçe dört farklı elementin farklı birleşme ve bileşik oluşturma olasılığı artmıştır. Bu durumun yüzey homojenliğini bozduğu düşünülmektedir. Filmin x-ışınları kırınım deseni de incelenirse üst üste binmiş birçok pike rastlanılır. Filmde göze çarpan bir nokta ise beyaz tanelerin çoğaldığı ve birbirlerine bazı bölgelerde oldukça yaklaştığıdır. %20 Zn ilavede de film kalınlığının homojen olmadığı gözlenmiştir.

%30 Zn ilaveli CuInS_2 filminin, 750 kez büyütmedeki SEM yüzey görüntüsü Şekil 6.8.a'da, 5000 kez büyütmedeki SEM yüzey görüntüsü de Şekil 6.8.b'de görülmektedir. %30 Zn ilave edilmiş filmin yüzey görüntüsü hemen hemen %20 Zn ilave edilmiş filmin yüzey görüntüsü ile benzer çıkmıştır. X-ışını kırınım desenleri %20 ve %30 Zn ilaveli filmlerin birbirlerine yakın olduklarını desteklemektedir. Bu yapı da homojen değildir ve iyi bir kristallenme görünmektedir.

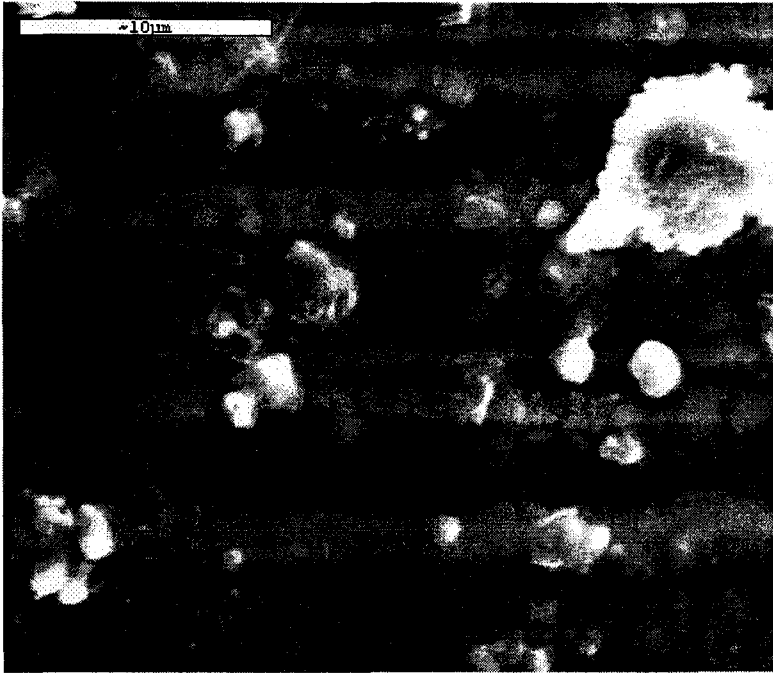
%40 Zn ilaveli CuInS_2 filminin 500 kez büyütmedeki SEM yüzey görüntüsü Şekil 6.9.a'da, 5000 kez büyütmedeki SEM yüzey görüntüsü de Şekil 6.9.b'de görülmektedir. %40 Zn ilavede durum tamamen değişmiştir. Yüzey sarmal şekilde bir örgü şeklini almıştır. Yüzeyde azda olsa rastgele dağılmış beyaz tanelere de rastlanmıştır. Beyaz tanelerin yüzeye çöküp tortulaşmış çözelti damalacıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüzeyin sarmal örgü şeklinde olmasının sebebi ise ortamda çok sayıda bulunan Zn atomlarının diğer yapıların arasına girerek, sıkışıp yapıyı bozmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. X-ışını kırınım deseni de net ve keskin herhengi bir pike rastlanmaması bu yorumu desteklemektedir.

%50 Zn ilaveli CuInS_2 filminin 500 kez büyütmedeki SEM yüzey görüntüsü Şekil 6.10.a'da, 5000 kez büyütmedeki SEM yüzey görüntüsü de Şekil 6.10.b'de görülmektedir. Bu görüntüler sarmal örgülerin küçüldüğünü ve yapının iyice bozulduğunu göstermektedir. Şekil 6.10.b'de 5000 kez büyütmedeki yüzey görüntüsü incelenirse beyaz tanelerin kendi aralarında bazı kimyasal bağlar

yaptığı ve bazı bölgelerde belirgin koyu yerlerin olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebinin, Zn ilave etme oranı yarıya ulaştığı zaman, dört farklı elementin, yapıların arasına sıkışarak homojenliği tamamen bozmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

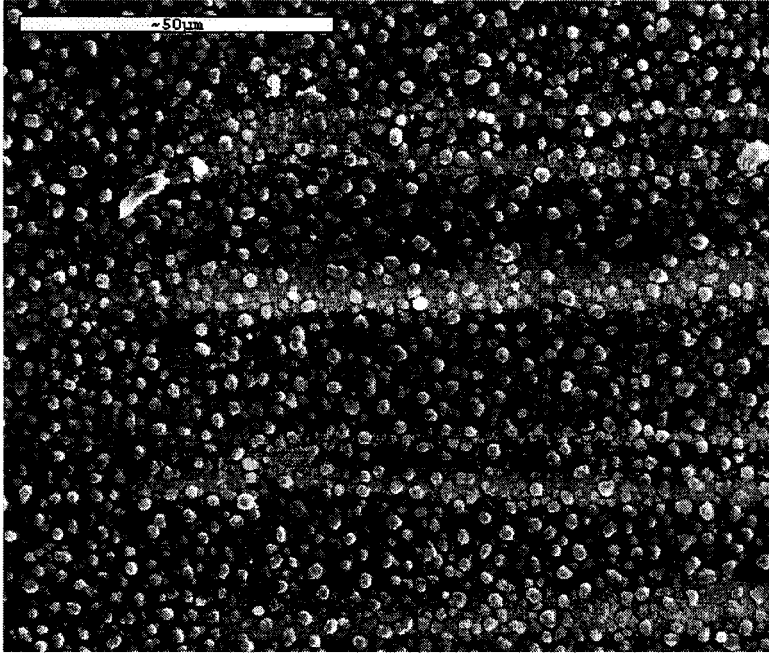


(a)

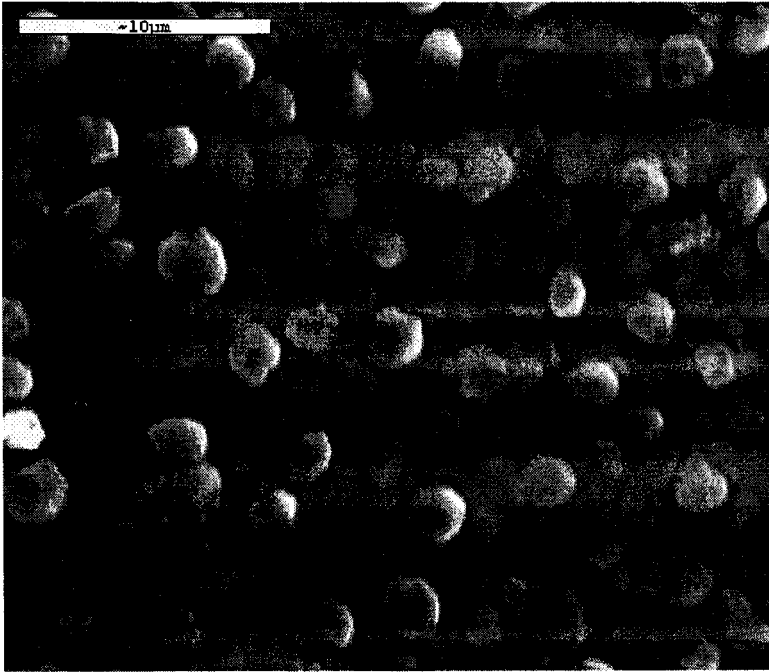


(b)

Şekil 6.3. 225 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 filminin (a) 1000 (b) 4000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

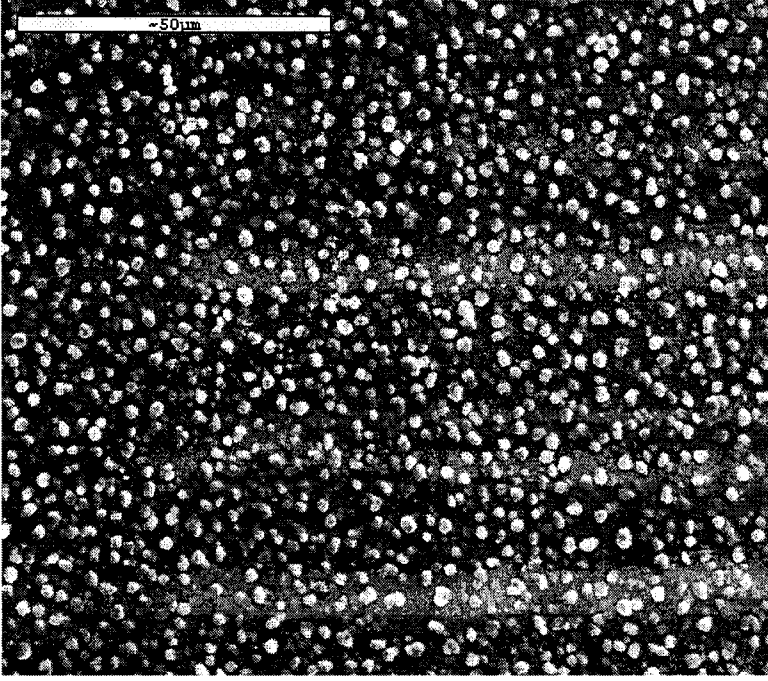


(a)

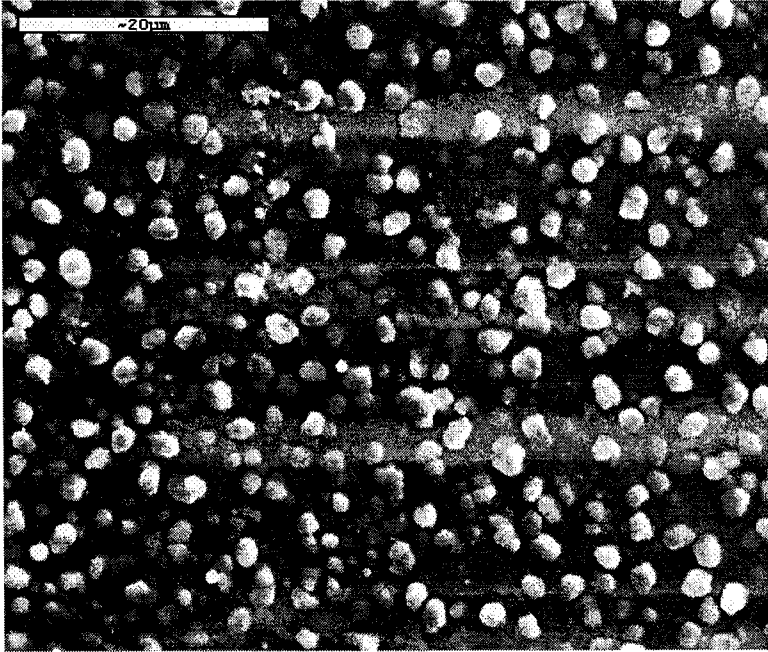


(b)

Şekil 6.4. 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 filminin (a) 1000 (b) 4000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

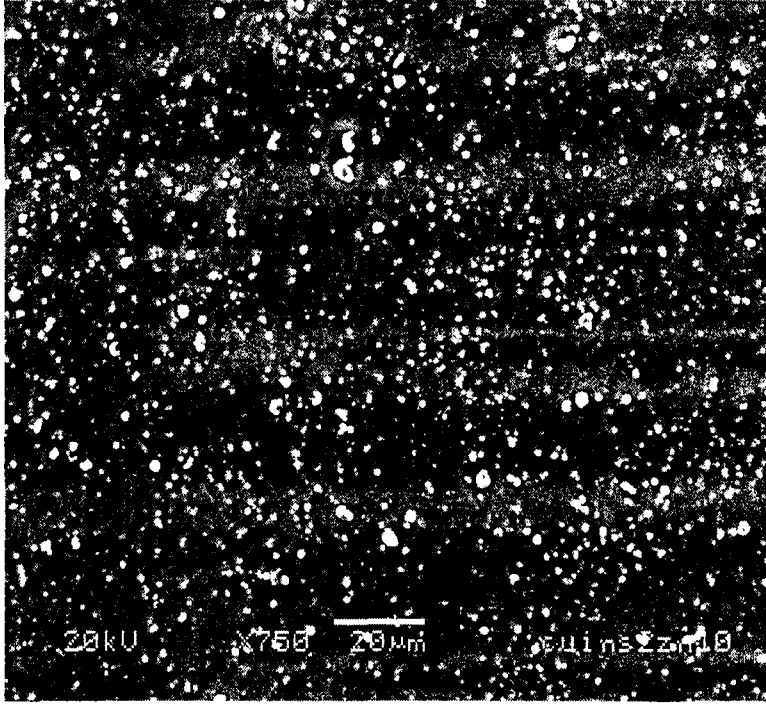


(a)

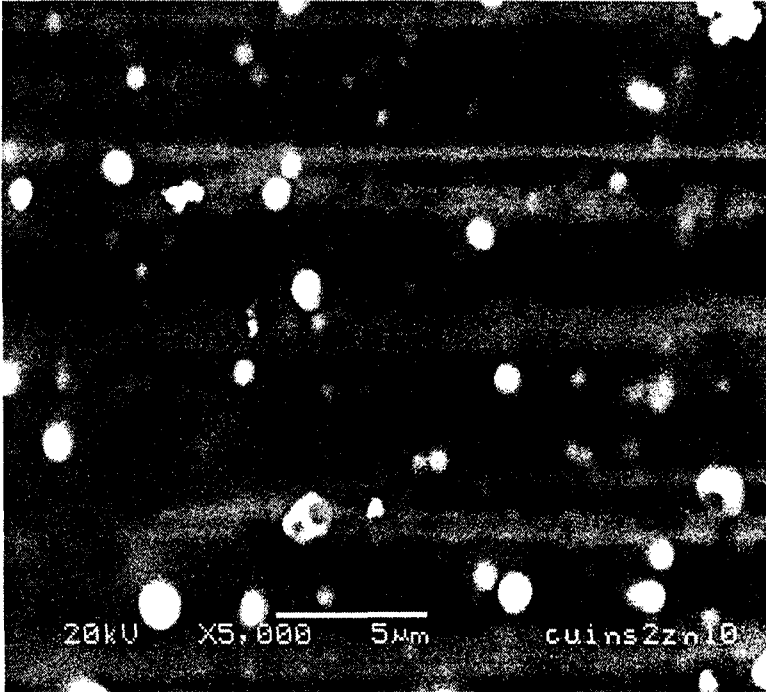


(b)

Şekil 6.5. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CuInS_2 filminin (a) 1000 (b) 2000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

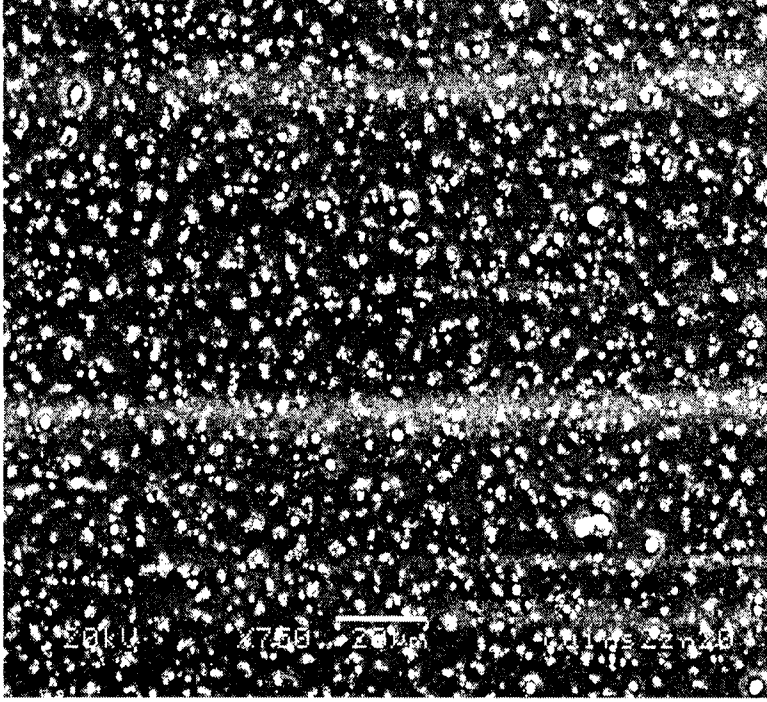


(a)

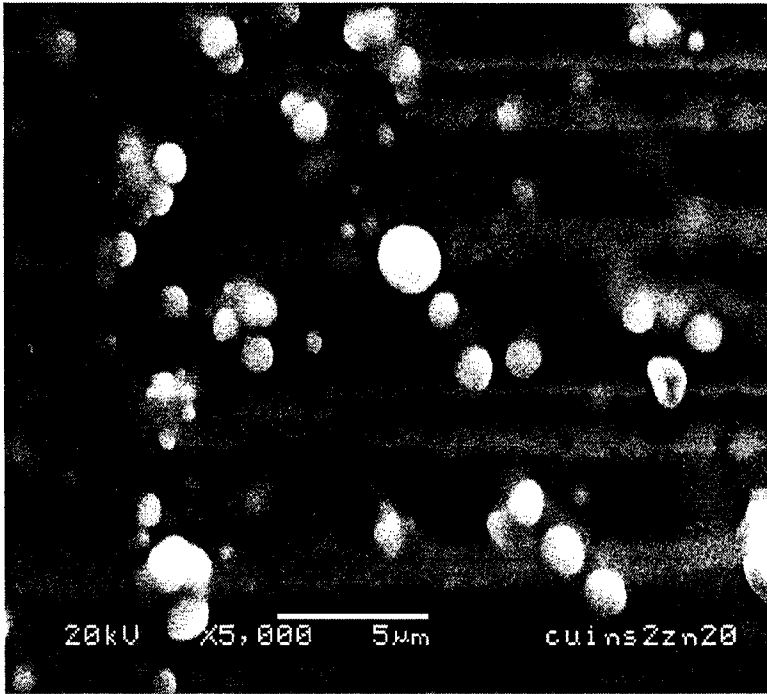


(b)

Şekil 6.6. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %10 Zn ilaveli CuInS_2 filminin (a) 750 (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

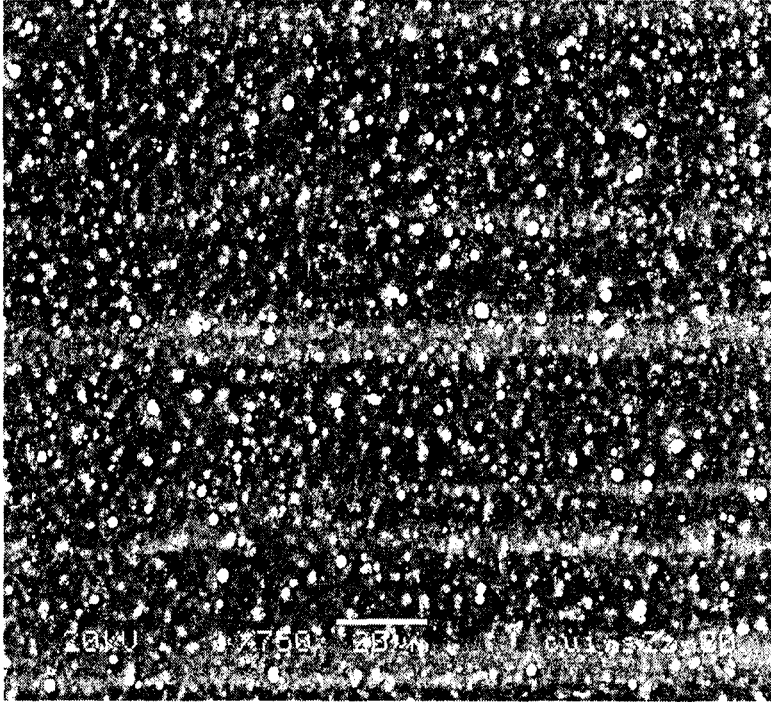


(a)

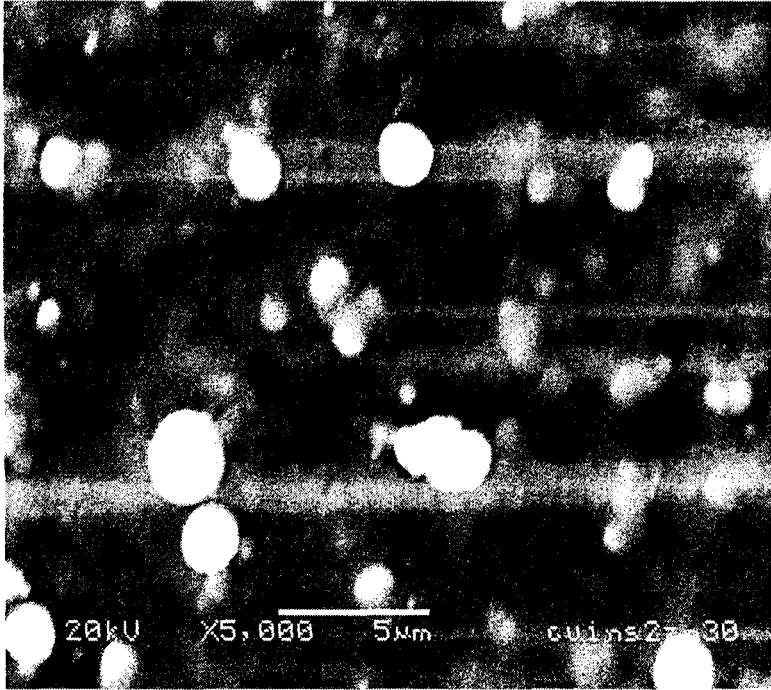


(b)

Şekil 6.7. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %20 Zn ilaveli CuInS_2 filminin (a) 750 (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

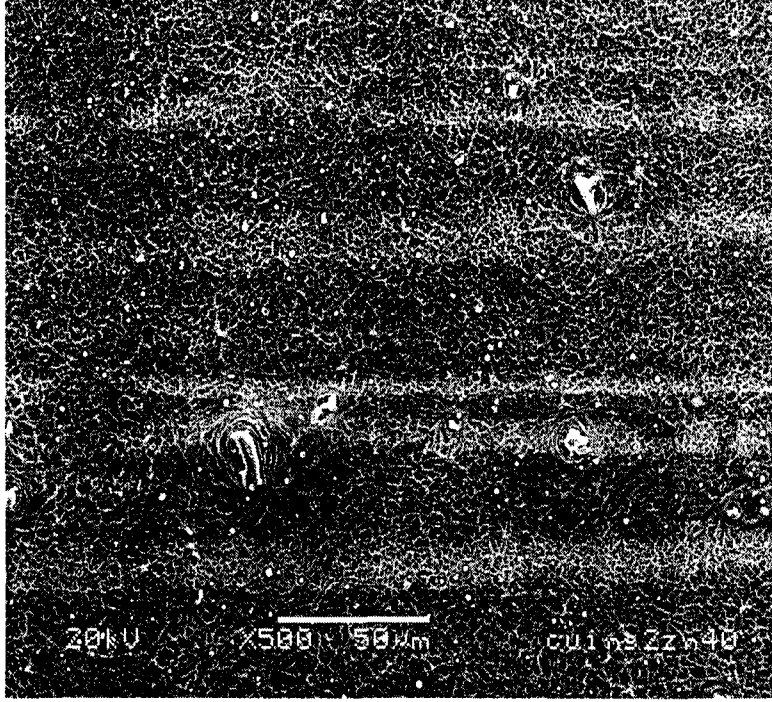


(a)

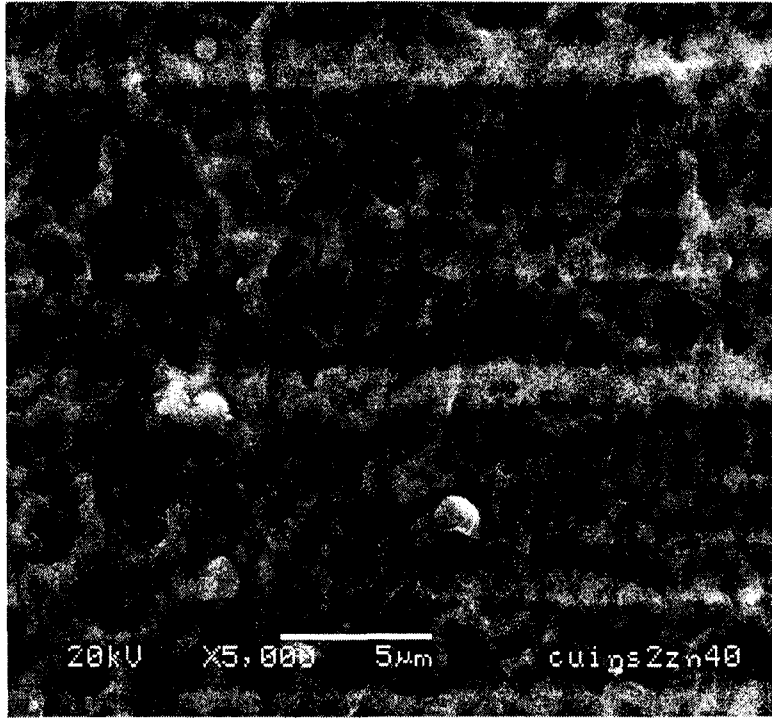


(b)

Şekil 6.8. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %30 Zn ilaveli CuInS_2 filminin (a) 750 (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

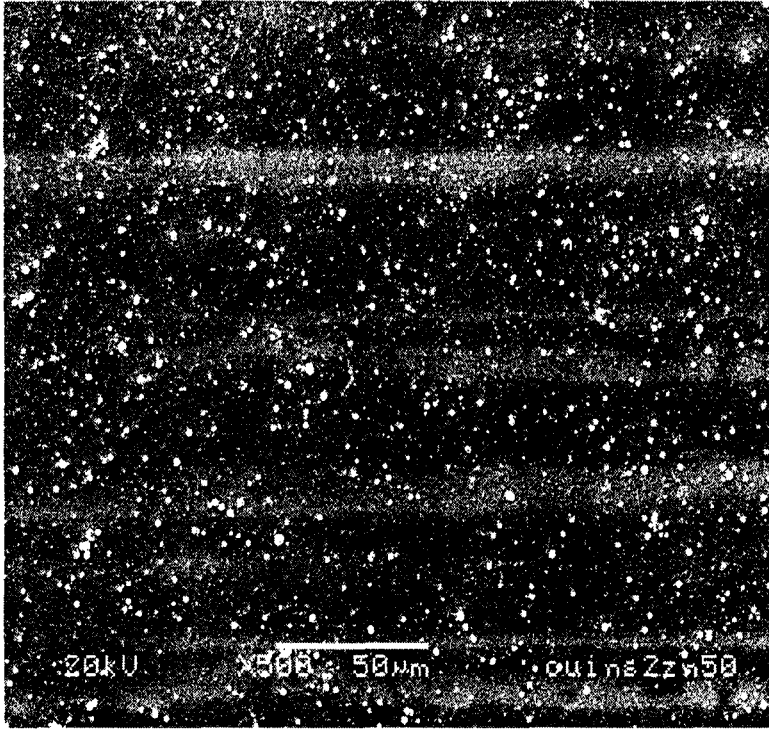


(a)

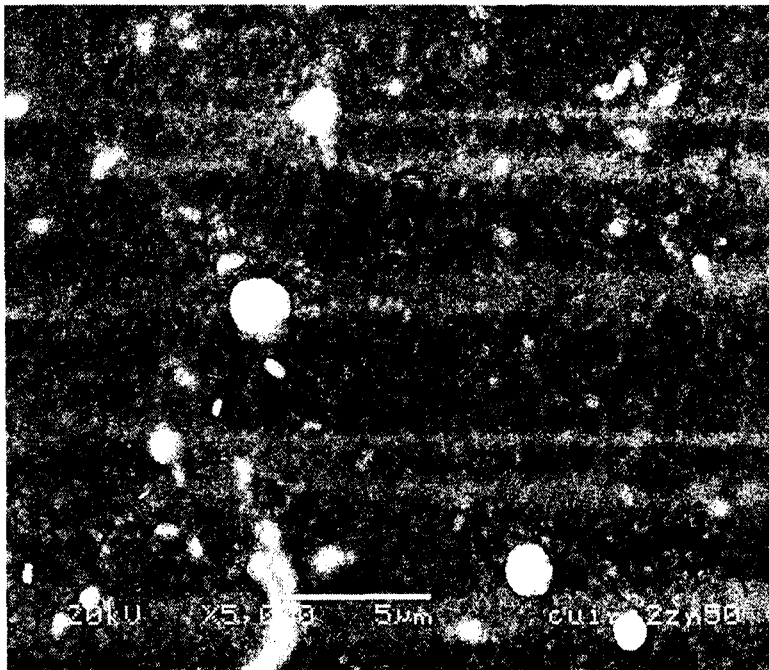


(b)

Şekil 6.9. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %40 Zn ilaveli CuInS_2 filminin (a) 500 (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri



(a)



(b)

Şekil 6.10. 275 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %50 Zn ilaveli CuInS_2 filminin (a) 500 (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada CuInS_2 filmleri spray pyrolysis yöntemiyle 225 ± 5 °C, 250 ± 5 °C ve 275 ± 5 °C taban sıcaklıklarında üretilmiş, CuInS_2 içerisine %10-50 arasında değişen oranlarda Zn ilave edilerek 275 ± 5 °C taban sıcaklığında filmler elde edilip bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir.

CuInS_2 filmlerinin kalınlıklarının $1,39-1,59$ μm arasında değiştiği ve çinko konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak film kalınlıklarının arttığı belirlenmiştir.

Filmlerin iletim türü hot-probe yöntemiyle belirlenmiş ve tüm filmlerin p-tipi iletim gösterdiği saptanmıştır.

$\text{Cu}(\text{Zn})\text{InS}_2$ filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak, absorpsiyon katsayıları, geçirgenlikleri, kırılma indisleri, yansıma katsayıları, sönüm katsayıları, dielektrik sabitleri ve yasak enerji aralıkları tespit edilmiştir.

CuInS_2 filmlerinin absorpsiyon katsayıları düşük dalga boylarına kaydıka artış göstermiştir. 225 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen filmin büyük dalga boylarında daha yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olduğu belirlenmiştir. Çinko ilave oranı arttıkça yüksek dalga boylarının da absorpsiyon katsayısı düşmüş ve kısa dalga boylarına kayarken CuInS_2 filmlerine göre daha erken yükselişe geçmiş ve CuInS_2 filmlerinden daha büyük absorpsiyon katsayısına ulaşmıştır. Elde edilen filmlerin, çinko ilave oranıyla geçirgenlikleri uzun dalga boylarında artmış kısa dalga boylarına kaydıka daha hızlı düşüş göstermiştir. Görünür bölgelerde geçirgenlik %30 civarında olmuştur. Yansıma CuInS_2 filmleri için uzun dalga boylarında yüksek çıkmış ve kısa dalga boylarına kaydıka hızlı olmayan bir doğrusal artış göstermiştir. Çinko ilave ettikten sonra ilave oranına bağlı olarak uzun dalga boylarında yansıma düşmüş, kısa dalga boylarına gidildikçe hızlı artış göstermiş ve ilave öncesi üretilen filmlerin yansımalarını geçmiştir. Kırılma indisi CuInS_2 filmleri için uzun dalga boylarında üretim sıcaklığı düştükçe yükselmiş, kısa dalga boylarına kaydıka doğrusal artışlar yapmıştır. Çinko ilave oranı arttıkça uzun dalga boylarında kırılma düşmüş, kısa dalga boylarına kaydıka hızlı artışlar göstermiştir. CuInS_2 filmleri için sönüm

katsayıları dalga boyuyla hemen hemen hiç değişmemiş ve uzun dalga boylarında yüksek değerlerde başlamıştır. Bu değerler 0,03-0,04 arasında değişmiştir. Çinko ilave oranı arttıkça sönüm katsayıları 0,01 civarına düşmüş ve kısa dalga boylarında hızlı artışa geçerek 0,05 değerine ulaşmıştır. Elde edilen filmlerin sanal dielektrik sabitleri 0,0-1,5 arasında çıkmış ve gerçel dielektrik sabitleri yanında çok küçük kalmışlardır. CuInS_2 filmleri için dielektrik sabitleri 50 civarında çıkmış, kısa dalga boylarına kaydıkça artmış ve 150 değerini görmüştür. Filmlerde çinko ilave oranı arttıkça uzun dalga boylarında dielektrik sabiti 10'a kadar düşmüş, kısa dalga boylarına kaydıkça 300'ü geçmiştir.

Cu(Zn)InS_2 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu)$ değişim grafiği çizilmiş ve buradan faydalanılarak filmlerin direkt bant aralığına sahip oldukları belirlenmiştir. CuInS_2 filmleri için yasak bant aralığı 1,51-1,8 eV arasında değişmiştir. Çinko ilave ettikten sonra yasak bant aralığı artmış ve 2,7 eV'ye kadar çıkmıştır.

Elde edilen Cu(Zn)InS_2 filmlerinin kristal yapıları x-ışını difraksiyonu verilerinden faydalanılarak tespit edilmiştir. CuInS_2 için taban sıcaklığının artmasıyla doğru orantılı olarak daha iyi kristallenme olduğu ve kristalde (112) yöneliminin oranının arttığı belirlenmiştir. CuInS_2 filmlerinin tetragonal (chalcopyrite) yapıda oldukları saptanmıştır. CuInS_2 filmlerinin (112) yönelimine sahip yapılanma katsayısı değeri $TC=2,294$ 'te başlamış ve üretim sıcaklığı arttıkça $TC=4,39$ 'a kadar yükselmiştir. X-ışınları difraksiyonu sonuçlarına göre CuInS_2 filmlerinin kristallenme düzeyinin artan çinko konsantrasyonuna bağlı olarak bozulduğu ve amorf yapıya doğru kaydığı belirlenmiştir.

Cu(Zn)InS_2 filmlerinin SEM ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. SEM fotoğraflarından, CuInS_2 filmlerinin hemen hemen homojen yapıya sahip oldukları görülmüştür. Artan Zn konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey homojenliğinin bozulduğu ve kaybolduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

ABOU-HELAL, M.O. ve SEEGER, W.T., *Rare earth ion doped semiconducting films by spray pyrolysis*, Journal of Non-Crystalline Solids, **218**, 139-145 (1997).

AKSAY, S., *Cu(Zn, Cd)In(S_{1-x}Se_x)₂ Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1996).

ALLISON, J., *Elektronik Engineering Semiconductors and Devices*, McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, London, England (1989).

AL-ANİ, S.K.J., AL-RAMADIN, Y., AHMAD, M.S., ZIHLIF, A.M., VOLPE, M., MALINEONICO, M., MARTUSCELLI, E. ve RAGOSTA, G., *The optical properties polymethylmethacrylate polymer dispersed liquid crystals*, Polymer Testing, **18**, 611-619 (1999).

ARABACI, E., *ZnS Yarıiletken Bileşiğinin Spray Pyrolysis Yöntemi İle Elde Edilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2001).

ARSHAK, A., ZLEETNI, S. ve ARSHAK, K., *γ -radiation Sensors Using Optical and Electrical Properties of Manganese phthalocyanine (MnPc) Thick film*, Sensors, **2**, 174-184 (2002).

ATAY, F., *Cd_{1-x}Ni_xS Filmlerinin Elektriksel Optiksel Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2001).

AYBEK, A.Ş., *Zn(In₂S₃)S Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1996).

BAHGAT, A.A., EL-SAMANOUDY, M.M. ve SABRY, A.I., *Optical and electrical properties of binary WO₃-Pb₃O₄ glasses*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **60**, 1921-1931 (1999).

BEISER, A., *Modern Fiziğin Kavramları*, (çev. G. ÖNENGÜT), Akademi Yayınları, İstanbul, Türkiye (1997).

BENRAMDANE, N., MURAD, W.A., MISHO, R.H., ZIANE, M. ve KEBBAB, Z., *A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO*, Materials Chemistry and Physics, **48**, 119-123 (1997).

BİLGİN, V., *ZnO Filmlerinin Elektrik Optik Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2003).

BOUZIDI, A., BENREMDANE, N., NAKRELA, A., MATHIEU, C., KHELIFA, B., DESFEUX, R. ve COSTA, A.D., *First synthesis of vanadium oxide thin films by spray pyrolysis technique*, Materials Science&Engineering B, **B95**, 141-147 (2002).

CORREA-LOZANO, B., COMNINELLIS, C. ve BATTISTI, A.D., *Preparation of SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray pyrolysis technique*, Journal of Applied Electrochemistry, **26**, 83-89 (1996).

CULLITY, B.D., *X-Işınları Difraksiyonu*, (Çev.A.SÜMER), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye (1996).

KAYNAKLAR

DURLU, T.N., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye (1996).

EL-WAHABB, E.A., EL-SAMANOUDY, M.M. ve FADEL, M., *Effect of thickness and heat treatment on the electrical and optical properties of $(Ge_2S_3)_1(Sb_2Se_3)_1$ thin films*, Applied Surface Science, **174**, 106-117 (2001).

EL-ZAHED, H., *Optical absorption study of amorphous $Cu_xGe_{20-x}T_{80}$ films as a function of composition*, Physica B, **307**, 95-104 (2001a).

EL-ZAHED, H., *The effect of γ -doses on the optical band gap of AgInSe₂ films*, Journal of Physics and Chemistry of Solids., **62**, 641-646 (2001b).

EL-ZAHED, A., EL-KORASHY, A. ve RAHEM, M.A., *Effect of heat treatment on some of the optical parameters of $Cu_9Ge_{11}T_{80}$ films*, Vacuum, **68**, 19-27 (2003).

GAFFAR, M.A., EL-FADL, A.A. ve ANOOZ, S.B., *Electron irradiation-induced effects on optical spectra of $(NH_4)_2ZnCl_4 \cdot x Sr^{+2}$ single crystals*, Crystal Resorce Technology, **38**, 83-99 (2003).

GÜRBULAK, B., *The optical investigation of $TlGa_{0,999}Pr_{0,001}Se_2$ and $TlGaSe_2$ single crystals*, Physica B, **B 293**, 289-296 (2001).

GOOTZBERGER, A., HEBLING, C. ve SCHOCK, H.W., *Photovoltaic materials , history, status and outlook*, Materials Science and Engineering, **R 40**, 1-46 (2003).

HAUG, F.J., *Development of Cu(In,Ga)Se₂ superstrate thin film Solar Cells*, Doktora Tezi, İsviçre Federal Enstitüsü, Zürih, İsviçre (2001).

HE, Y.B., POLITY, A., ALVES, H.R., ÖSTERREICHER, I., KREIGSEIS, W., PFISTERER, D., MEYER, B.K. ve HAROT, M., *Structural and Optical Characterization of RF Reactively Sputtered $CuInS_2$ thin Films*, Thin Solid Films, **403-404**, 62-65 (2002).

HE, Y.B., POLITY, A., GREGOR, R., PFISTERER, D., Osterreicher, I., HASSEI KAMP, D. ve MEYER, B.K., *Characterization of RF reactively sputtered Cu-In-S thin films*, Physica B, **308-310**, 1074-1077 (2001).

HERMANDEZ, J.G., GORLEY, P.M., HORLES, P.P., VARTSABYUK, O.M. ve VOROBİEV, Y.V., *X-Ray kinetic and optical properties of thin $CuInS_2$ films*, Thin Solid Films, **403-404**, 471-475 (2002).

http-1: <http://www.courses.vcu.edu/PHYS320/pdf/7SolidState023.pdf>

http-2: http://faculty.eng.fiu.edu/~vlassov/3-1-Bonding_forces-slides.pdf

http-3:

<http://www.usafa.af.mil/dfp/classes/315/Readings/Solid%20State%20Primer.pdf>

http-4: <http://www-rjn.physics.ox.ac.uk/cmplects/semiconnotes.pdf>

http-5: <http://www.xray2000.f9.co.uk/Site3/history/history.htm>

http-6: <http://www.vigyanprasar.com/dream/mar2001/X-Rays.htm>

http-7:

<http://www-g.eng.cam.ac.uk/125/achievements/oatley/history.html>

http-8:

<http://www-g.eng.cam.ac.uk/125/achievements/mcmullan/mcm.htm>

http-9: <http://eep.stanford.edu/seepweb/cee373/lect9.pdf>

http-10: <http://www.ub.rug.nl/eldoc/dis/science/a.b.kloosterman/c2.pdf>

KAYNAKLAR

ITO, K. ve HASHIMOTO, Y., *CuInS₂ Thin Film Solar Cells*, Ipap Books, **1**, 342-347 (2001).

KANEKO, S., YAGI, I., MURAKAMI, K. ve OKUYA, M., *Thermal decomposition of di-n-butyltin (IV) diacetate as a precursor for the spray pyrolysis deposition of oriented SnO₂ thin films*, Solid State Ionics, **141-142**, 463-470 (2001).

KITTEL, C., *KatıhalFiziğine Giriş*, (Çev. B. KARAOĞLU), Güven, İstanbul, Türkiye (1996).

KUL, M., *Cd(In₂S₃)S Yarıiletken filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1996).

KODOLBAŞ, A.O., *Empirical calibration of the optical gap in a-Si_{1-x}C_x:H(x<0.20) alloys*, Materials Science Engineering B, **B98**, 161-166 (2003).

KRUNKS, M., BIJAKINA, O., VEREMA, T., MIKLI, V. ve MELLIKOV, E., *Structural and optical properties of sprayed CuInS₂ films*, Thin Solid Films, **338**, 125-130 (1999).

KRUNKS, M., KIJATKINA, O., REBANE, H., OJA, I., MIKLI, V. ve MERE, A., *composition of CuInS₂ thin films prepared by spray pyrolysis*, Thin Solid Films, **403-404**, 71-75 (2002).

KRUNKS, M., MIKLI, V., BIJAKINA, O., REBANE, H., MERE, A., VAREMA, K. ve MELIKOV, E., *Composition and structure of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis*, Thin Solid Films, **361-362**, 61-64 (2000).

MANDALE, A.B., SATHAYE, S.D. ve PATIL, K.R., *Preparation of Q-copper indium sulfide thin films by liquid-liquid interface reaction technique (LLIRT)*, Materials Letters, **55**, 30-33 (2002).

MATSUSHITA, H. ve KATSUI, A., *Cu-Based Ternary and Quaternary Compounds Derived from Chalcopyrite-Rule and Their Crystal Growth*, Ipap Books, **1**, 62-67 (2001).

McKELVEY, J.P., *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper & Row Ltd., London, UK (1966).

MIYAKE, H. ve HIRPNATSU, K., *THM Growth of Cu-III-VI₂ Chalcopyrite Semiconductors*, Ipap Books, **1**, 45-50 (2003).

MOON, W.S., WHOO, S.I. ve PARK, S.B., *Preparation and characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition*, Thin Solid Films, **359**, 77-81 (2000).

NASSER, S.A., AFIFY, H.H., EL-HAKİM, S.A. ve ZAYED, M.K., *Structural and physical properties of sprayed copper-zinc okside films*, Thin Solid Films, **315**, 327-335 (1998).

NATSUME, Y. ve SAKATA, H., *Electrical and optical properties of zinc oxide films post-annealing in H₂ after fabrication by sol-gel process*, Materials Chemistry and Physics, **78**, 170-176 (2002).

NIKIFOROV, K.G., *Magnetically Ordered Multinary Semiconductors*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 1-104 (1999).

KAYNAKLAR

NOMURA, S. ve ENDO, S., *Lattice dynamics of the chalcopyrite and defect stannite phases in the Cu-(In,Ga)-Se system*, Thin Solid Films, **237-239**, 2014-2018 (2002).

OLVERA, M.L., MALDONODO, A. ve ASOMOZA, R., *Propiedades físicas de películas delgadas de $CuInS_2$ obtenidas mediante la técnica de rocío químico*, Sociedad Mexicana de Ciencias de Superficies y de Vacío, **8**, 109-113 (1999).

ORAL, M., *Güneş Pilleri*, İlker Matbaası, İzmir, Türkiye (1979).

ORTEGA-LOPEZ, M. ve MORALES-ACEVEDO, A., *Characterization of $CuInS_2$ thin films for solar cells prepared by spray pyrolysis*, Thin Solid Films, **330**, 96-101 (1998).

PATIL, P.S., *Versality of chemical spray pyrolysis technique*, Materials Chemistry and Physics, **59**, 185-198 (1999).

REDDY, K.T.R. ve CHALAPATHY, R.B.V., *Structural Properties of $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ Thin Films deposited by Spray Pyrolysis*, Crystal Resource Technology, **34**, 127-132 (1999).

RIYAD, N. ve AHMAD-BITAR., *Effect of doping and heat treatment on the photoluminescence of CdS films deposited by spray pyrolysis*, Renewable Energy, **19**, 579-586 (2000).

SCHONMAN, J., *Nanostructured materials in solid state ionics*, Solid State Ionics, **135**, 5-19 (2000).

SEEBER, W.T., ABOU-HELAL, M.O., BARTH, S., BEIL, D., HÖCHE, T., AFIFY, H.H. ve DEMEIAN, S.E., *Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis*, Materials Science Semiconductor Processing, **2**, 45-55 (1999).

SIEFERT, W., *Properties of Thin In_2O_3 and SnO_2 Films Prepared by Corona Spray-Pyrolysis and a discussion of the Spray-Pyrolysis Process*, Thin Solid Films, **121**, 275-282 (1984).

SINGH, J., *Semiconductor Optoelectronics*, McGraw-Hill, Inc, USA (1995).

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J. ve NIEMAN, T.A., *Enstrümental Analiz İlkeleri*, (Çev.E.KILIÇ, F.KÖSEOĞLU, H.YILMAZ), Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye (1998).

SU, D.S., NEUMANN, W. ve GIERSIG, M., *Structure Modifications in chalcopyrite semiconductor*, Thin Solid Films, **361-362**, 218-222(2000).

SZE, S.M., *Semiconductor Devices*, John Wiley&Sons, New York, USA (1985).

TURAN, S., AÜ, *Mühendislik Fakültesi, Doç.Dr. Ders El Notları*, Eskişehir, Türkiye.

WEINSTEIN, I.A., ZATSEPIN, A.F. ve KORTOV, V.S., *Effect of structural disorder and Urbach's rule in binary lead silicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **279**, 77-87 (2001).

YAMAMOTO, T., LUCK, I.V. ve SCHEER, R., *Materials design of n-type $CuInS_2$ thin films using Zn or Cd species*, Applied Surface Science, **159-160**, 350-354 (2000).

KAYNAKLAR

ZHAOCHUN, Z., RUIWU, P. ve NIANYI, C., *Artificial neural network prediction of the band gap and melting point of binary and ternary compound semiconductors*, Materials Science&Engineering B, **B54**, 149-152 (1998).

ZOR, M., *Spray-Pyrolysis ile elde edilen AgInS₂ Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye (1982).