

YARIİLETKENLERİN
OPTİK ÖZELLİKLERİ

Tülay HURMA

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR



Şubat-1989

ANNEME ve BABAMA

Tülay HURMA'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "YARIİLETKENLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

30./7./1989

Üye : Prof. Dr. Muhsin Zor

Üye : Doç. M. Selami Keliskaya

Üye : Yrd. Doç. Dr. Önder Orkun

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11 TEMMUZ 1989
gün ve 215/2..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Rüstem KAYA

ÖZET

Elektronik endüstrisinde ve günlük yaşamımızda önemi tartışılmayacak kadar büyük olan yarıiletkenlerin optik özellikleri oldukça geniş kapsamlıdır. Bu çalışmada yeteri kadar enerjiye sahip bir fotonun soğurulması ve valans banddan iletim bandına bir elektron geçişi ele alınmıştır.

Valans banddan bir elektronun iletim bandına geçişi, bir foton soğurularak, iki türlü olmaktadır; i) direkt geçiş, ii) indirekt geçiş. Bunlardan birincisinde valans bandındaki elektronun iletim bandına geçmesi sonucu momentumunda bir değişikliğin olmamasıdır. Diğerinde ise iletim bandına geçen elektronun momentumunun valans bandındaki durumuna göre farklı olmasıdır. Bu durumda momentumun korunumu için bir fononun oluşumu veya soğurulması söz konusudur.

Püskürtme yöntemi ile elde edilen AgInS_2 ve Cd-Pb-S bileşiklerinin temel absorpsiyonu elde edilmiştir. Absorpsiyon spektrumlarından, bu iki bileşikte de direkt geçiş olduğu, bir başka deyişle, band yapılarının direkt band olduğu ve AgInS_2 bileşiğinde yasak enerji aralığı 1.94 eV ve Cd-Pb-S bileşiğinde de 2.25 eV olarak belirlenmiştir. Cd-Pb-S bileşiğinde 1,44 eV olarak ölçülen ikinci bir band aralığının nereden kaynaklandığı belirtilememiş ancak bileşikte bulunan PbS'ün etkisinin önemi vurgulanmıştır.

SUMMARY

The importance of semiconductors in electronics industry and everyday life is not arguable. Although their optical properties are so wide, in this study we looked at the absorption of a photon with enough energy that results the creation of an electron-hole pair.

The transition of an electron from the valance band by an absorption of a photon to the conduction band takes place in two ways; i) direct transition, ii) indirect transition. In the former, there will not be a change in the momentum of an electron during the transition from the valance band to the conduction band. Whereas in the latter, the momentum of an electron will differ during the transition. In order the momentum to be conserved either a phonon is created or absorbed.

Fundamental absorption of the AgInS₂ and Cd-Pb-S films which were produced by the "spray-pyrolysis", have been obtained. It was seen that these two compounds own direct band gap with the values of 1.94 eV for the AgInS₂ and 2.25 eV for the Cd-Pb-S films. The second band gap value of 1.44 eV for the Cd-Pb-S films was also observed but it could not be clearly identified. We think that the presence of PbS in the compound is the possible reason of this anomaly.

T E Ş E K K Ü R

Bu çalışmamda yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarımı yönlendiren Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Muhsin ZOR'a, çalışmamın gerçekleşmesi için bana gerekli imkanı sağlayan ve desteklerini esirgemeyen TÜLOMSAŞ Satınalma Daire Başkanı Suat BARAŞ ve Şube Müdürü Sacit İZBELİ'ye, ayrıca Absorbsiyon Spektrumlarının çekiminde, değerlendirilmesinde büyük emeği geçen Öğr.Gör. Ömer ÖZBAŞ'a ve konuların daktiloğrafisinde bana yardım eden arkadaşım Mine AKALIN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY , , ,	v
1. GİRİŞ	1
2. YARIİLETKENLER	3
2.1. Yarıiletkenlerin Tanımı	3
2.2. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgiler	4
2.3. Yarıiletkenlerin Enerji Bandları ve Oluşumu	8
2.4. Elektron Hol Oluşum ve Birleşmesi	12
3. IŞIGIN SOĞURULMASI	17
3.1. Temel Absorbsiyon	17
3.1.1. Direkt geçiş	18
3.1.2. İndirekt geçiş	19
3.2. Optik Soğurma ile Yarıiletken Band Aralığının Tesbiti	21
4. Cd-Pb-S VE AgInS ₂ BİLEŞİKLERİNİN TEMEL ABSORBSİYONLARI	25
4.1. AgInS ₂ Bileşiğinin Temel Absorbsiyonu	25
4.2. Cd-Pb-S Bileşiğinin Temel Absorbsiyonu	28
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	31
KAYNAKLAR DİZİNİ	32

1. GİRİŞ

Yarıiletkenlerin özellikle elektronik endüstrisinde çok önemli bir yeri vardır. Yarıiletken teknolojisi, son 25 Yıl içinde gösterdiği inanılmaz gelişme ile bugünkü ekonomi ve sosyal yaşantının ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir.

Ba → Elektronik endüstrisinin temel taşlarından olan diyot ve transistörler esas olarak pn eklemidir. pn eklemi ise p tipi bir yarıiletkene n tipi bir yarıiletkenin belirli koşullar altında eklenmesinden oluşur. Alternatif akımın doğru akıma çevrilmesi veya sinyalin yükseltilmesi gibi özellikler, pn eklemının özündeki fiziksel olayların doğal sonuçlarıdır. Bu olayların anlaşılması veya kontrol altına alınması yarıiletken fiziğinin bilinmesi ile mümkündür. Band yapıları, optik özellikleri v.b. konuları içeren bir kültürün üzerine kurulabilen yarıiletken fiziği; elektronik gibi çağımızın önemli bir uygulama alanı ile bütünleşmiş durumdadır. Etken elektronik elemanların gelişmesi, yarıiletken fiziğinde kaydedilen gelişmelerden kaynaklanmıştır. —Ba.

Yarıiletken tarihi Edmond Becquerel ve Faraday'a kadar uzanır. 1839 da Edmond Becquerel aynı elektrolitik içine batırılmış iki elektroddan biri üzerine ışık düşürüldüğü zaman bunlar arasında bir potansiyel farkının meydana geldiğini gözlemiştir. 1883 yıllarında Faraday, gümüş sülfatın direncinin sıcaklık ile değişim katsayısının negatif olduğunu keşfetmiştir.

1920 Yılına kadar bakır oksit, selenyum doğrultucuları (rectifier) ve fotoseller kullanılmaya başlanmış ancak bunların çalışmalarındaki fiziksel prensipleri empirik düzeyde kalmıştır. Gerçek düzeyde anlaşılması ise Sommerfeld, Bloch ve Wilson'un metallar ve yarıiletkenlerde elektron davranışı üzerine geliştirdikleri genel teorileri ortaya koymaları ile olmuştur. Bu teoriler modern katıhâl fiziğinin genel bir çerçevesini oluşturmuşlardır. Bugün bile kullanılan temel kavramlar o günlere uzanmaktadır.

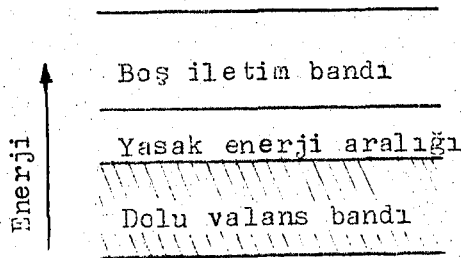
Bloch, band modeli kavramını geliştirmiş ve katılarda elektronların, birbirlerinden yasak bölgelerle ayrılmış izinli enerji bandlarında dağıldıklarına ortaya koymuştur. Serbest hol kavramını Wilson önermiş ve bunun yanında katkı atomlarının elektron ve hol yoğunluklarını nasıl etkilediklerini açıklamıştır. Hol ve elektronun yarıiletkende birlikte buldukları anlaşıldıktan sonra fotoiletkenlik olayı daha açıklık kazanmış zira bu olay elektron - hol oluşumu ve elektron - hol bileşimi kavramları ile kolay izah edilebilmiştir.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Yarıiletkenlerin Tanımı

Yarıiletken materyaller yalıtkan ve iletkenlerden elektriksel ve optik özellikleri bakımından ayrılırlar. Germanyum gibi bir yarıiletkenle gümüş gibi iyi bir iletken arasındaki önemli bir fark sıcaklık azaldıkça iyi bir iletkenin direncinin azalırken yarıiletkenin direncinin artmasıdır. Sıcaklık mutlak sifıra yaklaşırken yarıiletkende direnç yüksek bir değere ulaşır ve bu sıcaklıkta artık bir yalıtkan gibi davranır. Şekil 1'i inceleyerek bu olayı daha ayrıntılı olarak açıklayabiliriz.

Bir yarıiletkende elektriksel iletim yarıiletkenin band yapısından da görülebileceği gibi iletim bandında bulunan serbest elektronlar ve/veya valans bandında bulunan hollerle olmaktadır. 0 K mutlak sıcaklıkta valans band tamamen dolu ve iletim bandı da tamamen boştur. Yarıiletken bu durumda mükemmel bir yalıtandır. Sıcaklık arttıkça valans bandında bulunan bazı elektronlar iletim bandı ile valans bandı arasındaki enerji kadar bir enerjiyi temin ettiklerinde iletim bandına geçebilirler. Geride, yani valans bandında bir boşluk bırakırlar. Valans bandındaki bu boşluklardan dolayı iletim söz konusudur. Böylece iletimin olabilmesi için ya iletim bandında serbest elektronların bulunması veya valans bandında bundan böyle hol diye adlandıracağımız boşlukların olması gerekmektedir. Sıcaklığın artması ile birlikte iletim bandına geçen elektronların sayısında da artış gözlenir. Dolayısıyla hol sayısı da buna bağlı olarak artar. Bu da iletkenliğin artmasına sebep olur.



Şekil 1 Yarıiletkenlerin yapısının basit olarak gösterilişi.

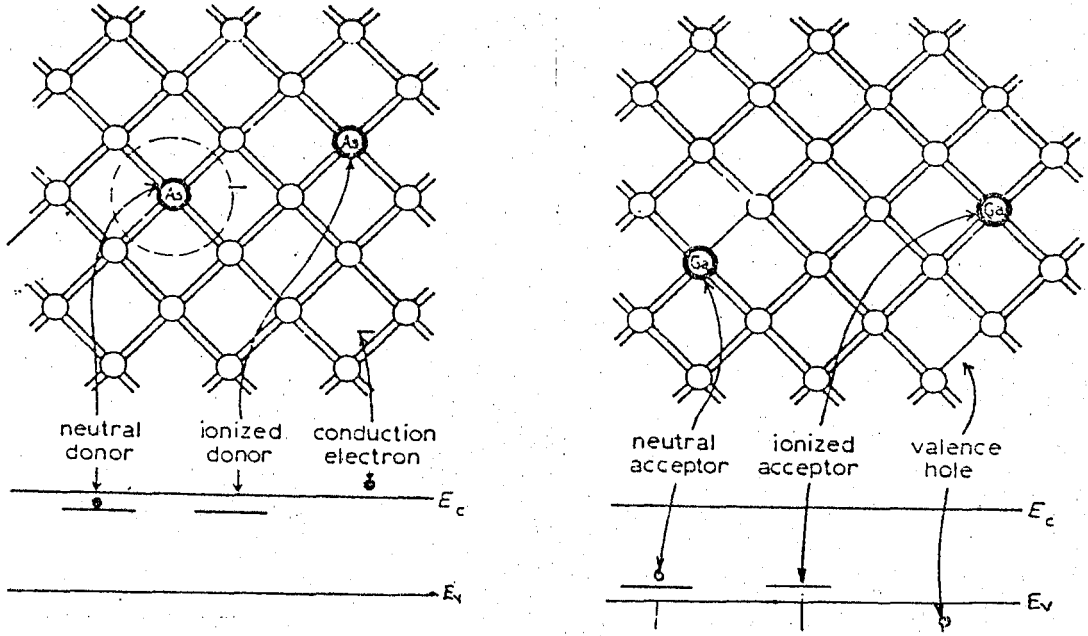
Oda sıcaklığında metalik iletkenler ile endüstriyel iyi yalıtkan cisimler arasında yer alan ve öz dirençleri $10^3 - 10^7$ ohm-cm. arasında değişen element ve bileşikler yarıiletkenlerdir.

2.2. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgiler

Silisyum (Si) ve germanyum (Ge) özellikleri en iyi bilinen ve elektronik endüstrisinde, bilahare silisyum çok geniş uygulama alanı bulan yarıiletkenlerdir.

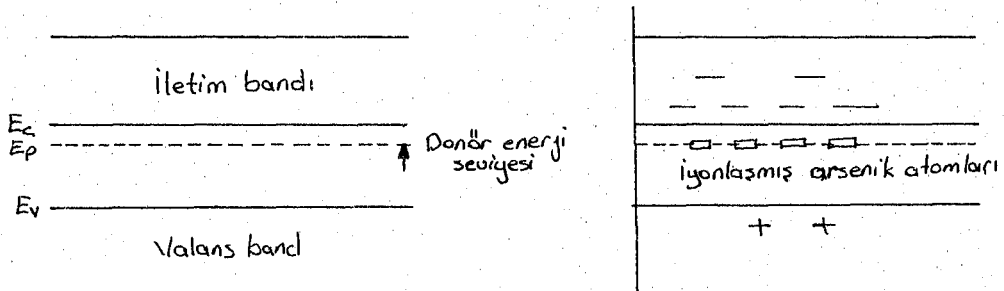
Yarıiletkenler önce saflıklarına göre saf (intrinsic) ve saf olmayan (extrinsic) yarıiletkenler olmak üzere ikiye ayrılır. Saf yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektron yoğunluğu valans bandındaki hol yoğunluğuna eşittir. Örneğin; oda sıcaklığında bu miktar yaklaşık olarak silisyumda 10^{10} cm^{-3} ve germanyumda ise 10^9 cm^{-3} kadardır. Saf silisyum ve germanyumun öz dirençleri ise sırayla 2×10^5 ohm-cm. ve 42 ohm-cm.dir. Serbest elektron ve hol yoğunluklarının farklı olduğu yarıiletkenler ise katkılı yarıiletkenler adını alırlar. Bu tür yarıiletkenler, içerisine belirli oranda uygun katkı maddesi katılarak elde edilir. Bir yarıiletkende, serbest elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan büyük ise yarıiletkenler n - tipi, hol yoğunluğunun büyük olduğu yarıiletkenler de p- tipi yarıiletken adını alırlar. n - tipinde çoğunluk taşıyıcılar elektronlar, p - tipinde de hollerdir.

✓ Bir yarıiletkeni n-tipi yapabilmek için örneğin silisyum yarıiletkenine belirli yöntemlerle Periyodik Tablo'nun V.grubunda bulunan As, Sb, P gibi 5 değerli elementlerin katılanması gereklidir. Katkı maddesinin 4 elektronu, çevresindeki 4 Si atomunun birer elektronu ile "elektron çifti" bağı yapar ve bir elektron serbest kalır (Şekil 2a). Yani katkı atomları iyonize olur. Bu tür katkı atomlarına "donör" buldukları enerji seviyesine "donör seviyesi" denir (Şekil 3a). Donör enerji seviyesi iletim bandına çok yakındır. Serbest olan donör elektronları, iletim bandında bulunarak serbest elektron sayısını arttıırırlar.

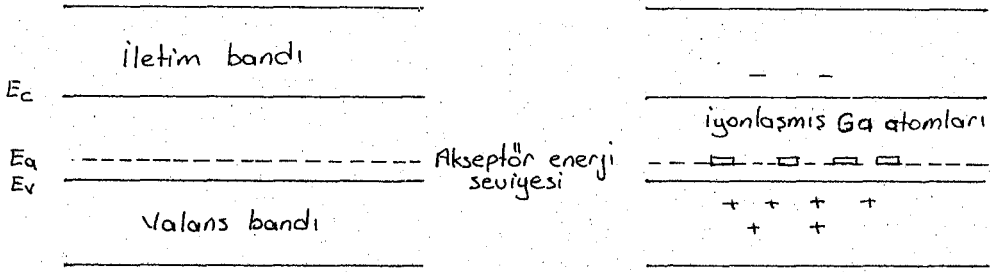


Şekil 2. a) n-tipi yarıiletken b) p-tipi yarıiletken

Eğer silisyuma Periyodik Tablo'nun III. grubunda bulunan elementlerden Ga gibi 3 değerli bir elementi katkılırsak p tipi bir yarıiletken elde edilir. Katkı atomlarınının 3 elektronu çevresinde bulunan 4 silisyumdan üçünün birer elektronu ile "elektron çifti bağı" yapar, dördüncüsü ise tek kalır (Şekil 2b). Bu bağı tamamlamak için Si - Si bağından bir elektron yerinden ayrılır ve Ga - Si bağına tamamlar. Böylece valans bandında bir hol oluşmuş olur. Hol kristal örgü içerisinde serbesttir ve valans bandında bulunur. İyonize olan bu üç değerli katkı atomlarına "akseptör" işgal ettikleri enerji seviyesine de "akseptör seviyesi" denir (Şekil 3b). Bu seviye ise valans bandına çok yakındır.



Şekil 3a



Şekil 3b

Elektronlar ve holler yarıiletkenlerde Fermi İstatistiğine göre dağılım gösterirler. Fermi İstatistiği ise bir enerji seviyesinin dolu olmasına bir olasılık faktörü ile tanımlar. Bu olasılık faktörüne Fermi faktörü denir. Fermi faktörü dolu olma olasılığı sözkonusu edilen seviyenin enerjisini, belirli bir referans enerjiye göre tanımlayan bir terim içerir. Referans enerji aslında varolmayan, iletim ve valans bantlardaki taşıyıcı sayısına göre, yasak enerji aralığında hayali bir seviye olup "Fermi Enerji Seviyesi" adını alır. Yani fermi enerji seviyesi bir yarıiletkende elektronların 0 K mutlak sıcaklıkta bulunabilecekleri en yüksek enerji seviyesi olarak adlandırılır.

Buna göre herhangi bir E enerji seviyesinin dolu olma olasılığını tanımlayan fermi faktörü;

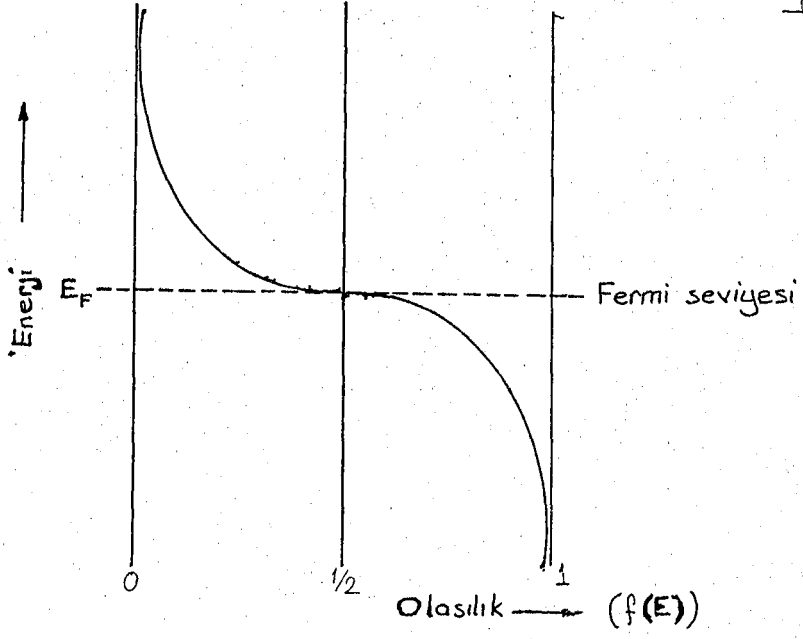
$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{k T}} \quad (1)$$

dir. Burada ;

- E_F : Fermi enerjisi
- k : Boltzman sabiti
- T : Mutlak sıcaklık

dir.

f (E) nin bu değişimi (Şekil 4) de gösterilmiştir.



Şekil 4 Fermi faktörünün enerji ile değişimi.

Fermi enerjisinden yukarı çıkıldıkça dolu olma olasılığı azalmakta, aşağı inildikçe çoğalmaktadır. Burada da görüldüğü gibi bir yarı iletkende boş konumlar iletim bandında, dolu konumlar ise valans bandında çoğunluktadır.

İletim bandının alt enerji seviyesi E_c , bu banddaki enerji durumları (veya kuantum durumları) yoğunluğu N_c ve bandın dolu olma olasılığı $f(E_c)$ ise, iletim bandındaki elektron yoğunluğu,

$$n = N_c \cdot f(E_c) \quad (2)$$

olur. $f(E_c)$ yerine Eş.(1) deki ifade yazılırsa

$w_f = E_c$
 $w_c = E_f$

$$n = N_c \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_c - E_f}{kT}\right)} \quad (3)$$

bulunur. Oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda, yani $T \gg 300$ K de $(E_c - E_f) \gg kT$ olduğundan Eş.(3)'ü

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k T}\right) \quad (4)$$

olarak yazmak mümkündür. Aynı şekilde valans bandının enerji seviyesi E_v ve enerji durumu sayısı N_v ise valans bandındaki holler içinde benzeri ifade bulunur.

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k T}\right) \quad (5)$$

Bir yarıiletkende bulunan hol yoğunluğu ile elektron yoğunluğu çarpımı verilen bir sıcaklıkta sabittir.

$$p \cdot n = K(T) \quad (6)$$

Saf (intrinsic) yarıiletkende ise serbest elektron yoğunluğu hol yoğunluğuna eşit olduğundan ($n_o = p_o$)

$$n_o \cdot p_o = n_o^2 = K(T) \quad (7)$$

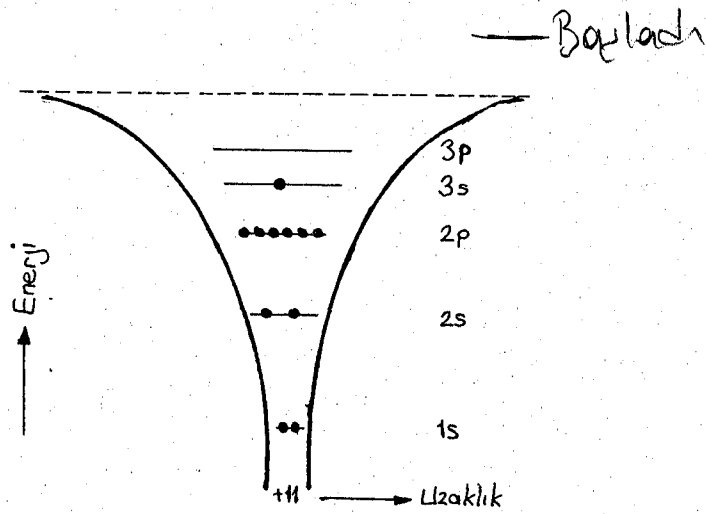
olur.

Hol ve elektron yoğunlukları çarpımı intrinsic (saf) yarıiletkende katılanmış yarıiletkendeki ile aynı olduğu halde taşıyıcı yoğunluklarının toplamı katılanmış yarıiletkende saf yarıiletkendekine göre daha yüksektir. Dolayısıyla iletkenlikte daha büyük olabilmektedir.

2.3. Yarıiletkenlerin Enerji Bandları ve Oluşumu

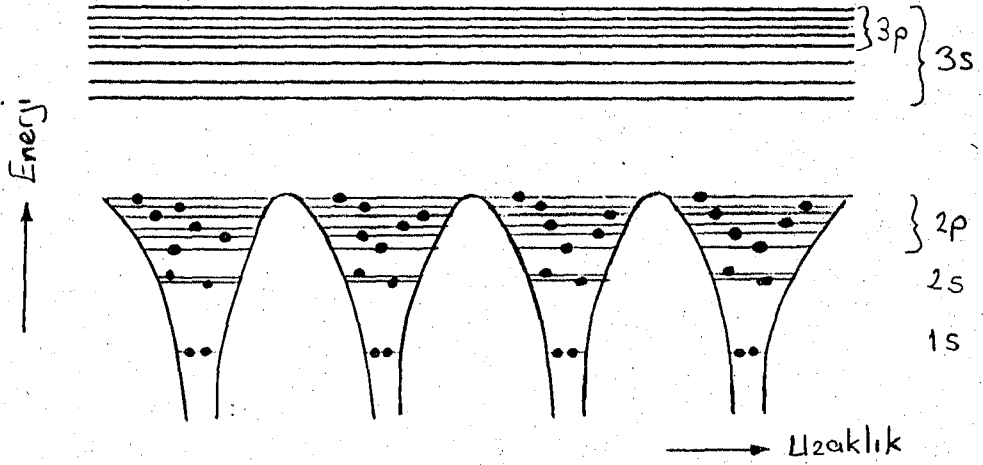
Yarıiletkenler dahil herhangi bir katı maddenin özellikleri katıyı teşkil eden atomların yapısına ve bunların gruplaşma tarzına bağlıdır. İzole bir atomda elektronlar belirli enerji seviyelerini işgal ederler.

Bu durumun kolay anlaşılır olması için açıklamaların örnek bir atom üzerinde yapılmasında yarar vardır. (Şekil 6) daki sodyum atomuna ait elektron enerji seviyelerini gösteren diyagrama dikkat edilirse, sodyumun 11 elektronunun, kuantum şartlarını sağlayarak 1s , 2s , 2p ve 3s seviyelerinde yerleştikleri, 3p seviyesinin ise boş kaldığı görülür. 3s deki elektron valans elektronu olup, kimyasal işlemlerde rol alır; diğer elektronlar ise yakınlıkları dolayısıyla çekirdeğe sıkı bağlı olduklarından, ısısal, optik ve kimyasal işlemlere kolayca katılamazlar.



Şekil 5 Sodyum atomuna ait elektron enerji seviyeleri diyagramı.

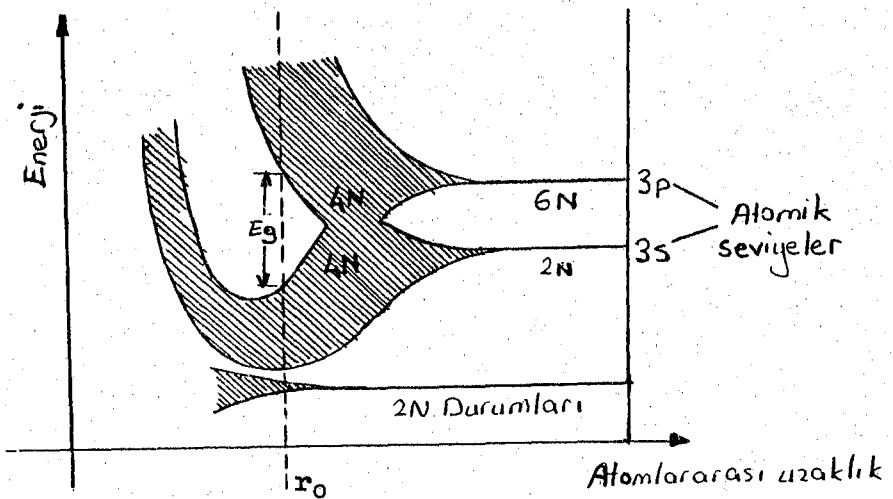
Sodyum kristalinin oluşması için çok sayıda sodyum atomunun biraraya geldiği dikkate alınır, (Şekil 6) de 4 atom için çizilmiş olan diyagrama benzer bir durum ortaya çıkar. Şöyle ki; birbirine çok yakın sodyum atomlarının, en dış yörüngelerden başlayarak, elektron dalgaları üstüste biner ve elektronlar aynı anda iki atoma birden ait olur. Bu durum "Pauli Dışarılama İlkesi" ne ters düştüğünden elektronlardan birinin kuantum şartlarında değişik olması gerekir. Böylece serbest olan sodyum atomunun elektron enerji seviyesi, sodyum atomlarının biraraya gelmesinden sonra yarılmış olur (Şekil 6). Yarılan seviyenin tanımlandığı enerji aralığına "Enerji Bandı" adı verilir.



Şekil 6 Sodyum atomlarının biraraya gelmesi halinde elektron enerji seviyeleri diyagramı

Herbir elektron konumunda, spin nedeniyle 2 kuantum durumu bulunduğundan (Şekil 6) daki 4 atomlu model için 8 yarılma olması gerekir. Ancak, dalga fonksiyonu çiftlerinin yalnızca spin yönünden ayrılık göstermesi enerjide çok az bir fark doğurur. Böylece enerji seviyelerinde 8 yerine 4 yarılma gösterir. Dolayısıyla enerji bandında, kristaldeki atom sayısı kadar enerji seviyesi vardır. Aynı şekilde, bir kristalde kristali oluşturan atomların serbest halde sahip oldukları elektron enerji seviyesi kadar enerji bandı bulunur. — Bitti —

Aynı durum (Şekil 7) de Si atomu için gösterilmiştir.



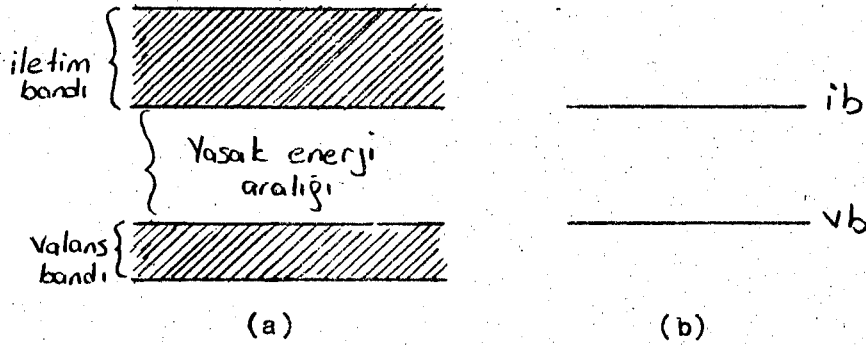
Şekil 7 Silisyumun atomik durumlarından meydana gelen bandlar.

Bağl-

Gerçekte, yarılmadan sonra oluşan seviyeler kesiklidir. Fakat seviyeler arası 10^{-13} eV gibi küçük bir değere sahip olduğundan, seviyeleri sürekli bir band olarak kabul edilebilir.

Elektron dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşmesi nedeni ile, dış yörüngelere ait enerji bandları, iç yörüngelerdekine nazaran daha geniştir. Hatta, en iç yörünge için, etkileşmenin hiç meydana gelmemesinden dolayı band kavramından söz edilmeyebilir.

(Şekil 6) da görüldüğü gibi, yarılmadan sonra dış bandlar üstüste binebilir. Genellikle dış bandlarda kuantum durumları ya boş veya kısmen doludur. Bandlar oluştuktan sonra, bandlar arası elektron geçişleri başlar ve istatistiksel bir denge kuruluncaya kadar, geçişler devam eder. Bu suretle alt bandlar üst banddaki elektronlarla doldurulmuş olur. En üstteki dolu banda "valans bandı" adı verilir ve elektronlarla dolu olması nedeni ile bu bandda elektron iletkenliği meydana gelmez. Valans bandının üstünde bulunan ve atomların en dış yörüngelerine tekabül eden boş veya kısmen boş olan banda ise "iletim bandı" denir. Elektron iletkenliği ancak bu bandda mümkündür. Tanıma göre, sodyumun üst üste binen 3s ve 3p seviyelerine ait band iletim, 2p seviyesine ait olanı valans bandıdır. İletim ve valans bandları arasındaki enerji aralığı hiçbir kuantum durumuna sahip bulunmadığından enerji içermez ve "yasak enerji aralığı" adını alır. Şuhalde yarıiletken (Şekil 8a) da gösterildiği gibi, birbirinden belirli bir enerji aralığı ile ayrılmış valans ve iletim bandlarından ibaret olarak gösterilir ve (Şekil 8b) deki gibi yasak enerji aralığını tanımlayacak şekilde valans bandının üst, iletim bandının alt çizgisi ile temsil edilebilir.



Şekil 8 Bir katının valans ve iletkenlik bandlarının temsili gösterilmesi.

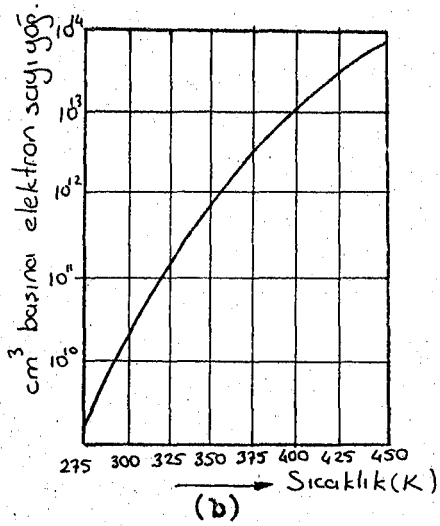
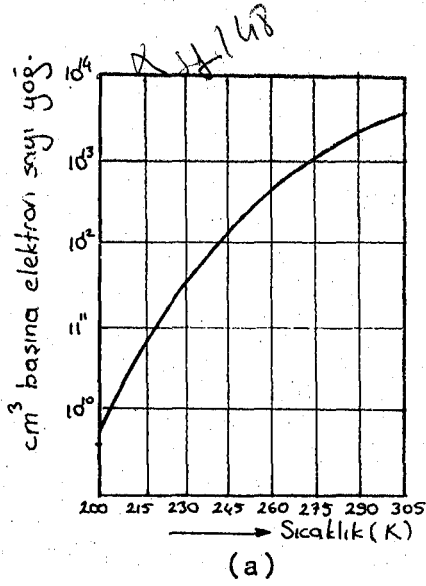
Bitli.

2.4. Elektron Hol Oluşum ve Birleşimi

Oda sıcaklığında yarıiletken kristali içindeki termal enerji nedeniyle birkaç elektron yasak enerji aralığını aşarak iletim bandına yükselebilir.

Mutlak sıfır sıcaklığında (0 K.) bulunan bir yarıiletkenin sıcaklığı arttırıldığı zaman valans bandındaki elektronların bir kısmı yasak enerji aralığına eşit veya bundan büyük bir enerji kazandıkları zaman, valans bandından iletim bandına geçerler ve iletim elektronu adını alırlar. Valans bandından termal etkiyle sökülerek iletim bandına geçen bu elektronlar yerlerine hol adı verilen boş kuantum durumlarını bırakırlar. Holler valans bandı içerisinde boş kuantum durumu olduklarından komşu atomlardan bir elektron bir holün yerine geçerek birleşirse kendi yerine bir hol bırakır. Böylece bu durum devam eder ve holler valans bandı içerisinde serbest taşıyıcı bir yük gibi dolaşır ve

$$m_e \simeq m_h, \quad q_h = 1,6 \times 10^{-19} \text{ coul dur.}$$



Şekil 9 Sıcaklığın işlevi olarak (a) Ge ve (b) Si için serbest elektron yoğunluğu. Özgün koşullar altında hol yoğunluğu elektron yoğunluğuna eşittir. Verilen bir sıcaklıkta germanyumdaki elektron yoğunluğu silisyumdakinden yüksektir. Çünkü Ge(0,67 eV)daki enerji aralığı Si(1,14)eV)dakinden daha azdır.

Yarıiletkende pek çok sayıda bulunan serbest elektronlar ve holler yapı içinde rastgele dolaşmaları sırasında birbirleriyle birleşirler. Bir taraftan da ortamın enerjisinin (veya yarıiletkene verilen enerji türünün) etkisi ile yeni elektronlar ait oldukları yarıiletken atomundan koparak yeni elektron - hol çiftleri meydana getirirler. Oluşum adı verilen bu olayda birim hacimde ortaya çıkan elektron veya hol sayısı g ile gösterilir. Yarıiletken içinde bir taşıyıcının ortaya çıkmasından, bir birleşme ile yokalmasına kadar geçen ortalama süre (ortalama taşıyıcı ömrü) τ ise elektron ve hol yoğunluklarının zaman içinde değişimleri;

$$\frac{dn}{dt} = g - \frac{n}{\tau_n} \quad (8)$$

$$\frac{dp}{dt} = g - \frac{p}{\tau_p} \quad (9)$$

bağıntıları ile ifade edilebilir. Burada n ve p ortamdaki elektron ve hol yoğunluklarını göstermektedir.

Uyarılmamış (dengede) bir yarıiletkende verilen bir sıcaklıkta elektron ve hol yoğunlukları belirli ve sabittir. Dolayısı ile elektronlar için birinci bağıntıdan;

$$0 = g - \frac{n}{\tau_n} \quad (10)$$

yazılabilir. Buradan ısı dengede bir yarıiletken için

$$g = \frac{n_0}{\tau_n} \quad (11)$$

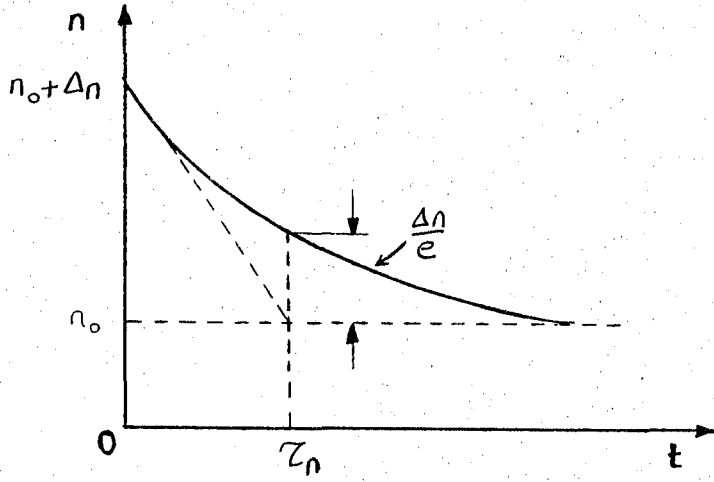
bulunur ve diferansiyel denklemin çözümü,

$$n = n_0 + \Delta n e^{-t/\tau_n} \quad (12)$$

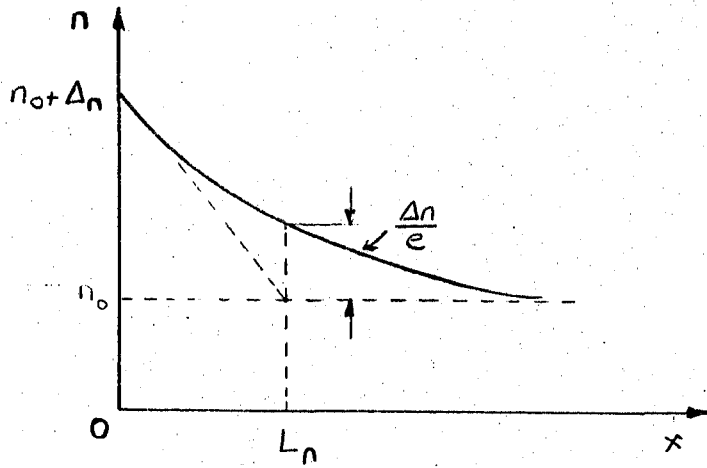
çıkar, Burada Δn , $t = 0$ anındaki yoğunluğun n_0 denge yoğunluğundan farkını göstermektedir. n nin zamanla değişimi (Şekil 10) da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi yarıiletken içinde herhangi bir noktada elektron yoğunluğu biran için n_0 denge değerinin Δn kadar üzerine çıkarılırsa yoğunluk zamanla üstel olarak azalır ve n_0 denge değerine ulaşır. Değişimin zaman sabiti τ_n ortalama taşıyıcı ömrüne eşittir.

Benzer şekilde yarıiletkenin belirli bir yerinde elektron yoğunluğu n_0 denge değerinin Δn kadar üzerinde tutulursa; yoğunluk difüzyon olayı ve birleşmelerin ortak etkisi ile bu noktadan ($t = 0$) başlayarak üstel olarak azalır (Şekil 10)

$$n = n_0 + \Delta n e^{-x/L_n}$$



Şekil 10



Şekil 11

Bu üstel azalmanın karakteristik büyüklüğü olan L_n ye elektronların bu materyal (yarıiletken) içindeki difüzyon uzaklığı denir. L_n hem ortalama taşıyıcı ömrü τ_n ye ve hemde D_n difüzyon katsayısına bağlıdır ve

$$L_n = \sqrt{\tau_n \cdot D_n} \quad (13)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir.

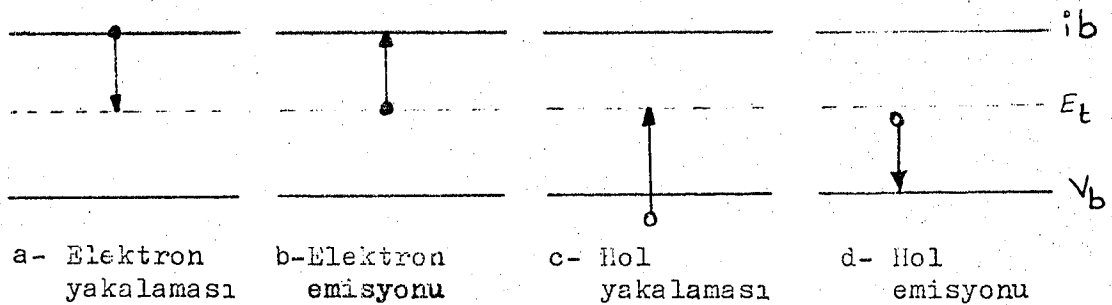
Elektron hol birleşmesi iki şekilde olabilir. *Bas*

Birincisi elektronun iletim bandından valans bandına direkt veya indirekt geçiş yaparak birleşmesidir. Bu tip birleşme yarıiletkenin enerji band yapısına bağlıdır. Genellikle de dar enerji band aralıklı yarıiletkenlerde görülür.

İkinci birleşme şekli ise "trapping recombination" yani yasak enerji aralığında bulunan birtakım tuzaklar aracılığı ile elektronların valans bandına geçerek birleşmesidir. Bu tip birleşmeler ise Ge ve Si gibi geniş band aralıklı yarıiletkenlerde görülür. Yarıiletkende bulunan safsızlık atomları ve kristal örgü kusurları bu tip birleşmeye neden olur. Safsızlıkların ve kusurların yasak enerji bölgesinde oluşturduğu enerji seviyeleri birleşmelerin meydana geldiği konumlardır. Bu enerji seviye veya konumlarına "birleşme seviyeleri" denir.

Doğrudan doğruya birleşme olayında birleşme oranı, yarıiletkendeki elektron ve hol sayılarına bağlıdır.

Tuzak yolu ile birleşim (Şekil 12) de gösterildiği gibi çeşitli şekillerde olabilir.



Şekil 12 Tuzak yolu ile birleşim.

BH

3. IŞIĞIN SOĞURULMASI

3.1. Temel Absorbsiyon

Yarıiletkenlerin bant yapılarına öğrenmek için en kestirme ve belki de en basit metod yarıiletkenlerin absorbsiyon spektrumlarına çekmektedir. Absorbsiyon, elektromagnetik dalga ile maddedeki yüklerin etkileşmeleri sonucu enerji kaybı olayından kaynaklanmaktadır. Bu etkileşme ise yeterli enerjiye sahip bir fotonun bir elektronu alçak enerji düzeyinden üst enerji düzeyine uyarması şeklinde de olabilir. Yasak enerji aralığı E_g olan bir yarıiletkende, bu uyarılma sonucu absorbsiyon, foton enerjisi $\hbar\omega$ en az E_g ye eşit olduğu zaman olur,

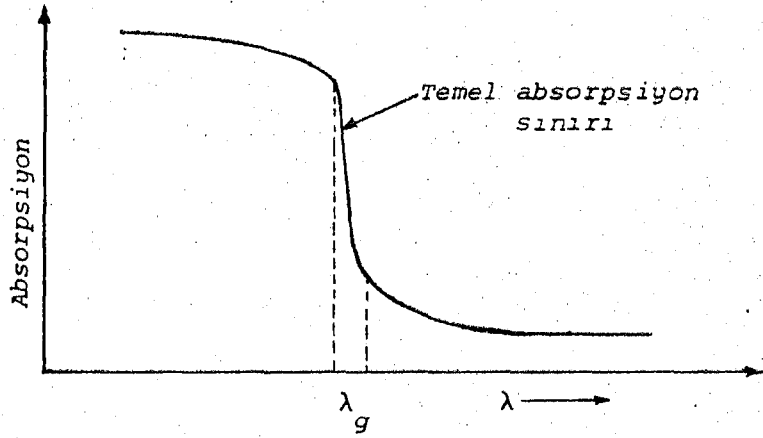
$$\hbar\omega = E_g \quad (14)$$

ve

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} \quad (15)$$

yazılabilir. Burada λ_g ; enerjisi E_g olan fotonun dalga boyudur. Dolayısıyla bir yarıiletkenin absorbsiyon spektrumunda, λ_g değerinde, absorbsiyonda çok hızlı bir artış görülür, buna "temel absorbsiyon" adı verilir. Yarıiletken madde, bundan daha küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, daha büyük dalga boylarında ise hemen hemen geçirgen olur (Şekil 13). Bu iki bölgeyi ayıran sınıra ise temel absorbsiyon sınırı denir.

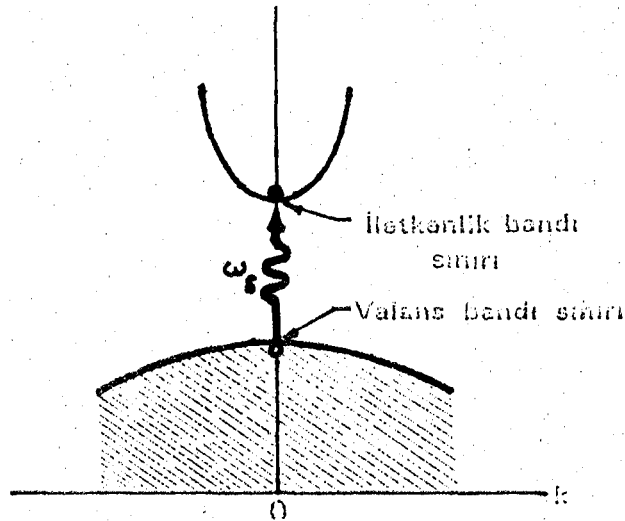
Yarıiletkenlerde temel absorbsiyon sınırında esas olarak direkt ve endirekt olmak üzere iki çeşit geçiş (transition) vardır. Her iki geçiş, bir elektromagnetik dalga ile valans bandındaki bir elektronun etkileşmeleri sonucu elektronun enerji band aralığını geçerek iletkenlik bandına yükselmesidir.



Şekil 13 Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon

3.1. a Direkt band geçişi

Direkt geçiş valans bandındaki bir elektronun iletim bandına dalga vektöründe değişiklik olmaksızın geçmesi durumudur. Eğer iletim bandının minimumu ve valans bandının maksimumu $k=0$ da iseler o zaman valans bandının üst kısmındaki elektronlar iletim bandının alt kısmına geçiş yapabilirler. Bu geçişi elektronlar dalga vektörlerini değiştirmeden gerçekleştirirler ve sonuçta momentum da korunur (Şekil 14).



Şekil 14 Direkt geçiş için elektron-hol oluşumu

Burada direkt geçiş için momentum korunumu;

$$\hbar \vec{k}_n + \hbar \vec{k}_p = 0 \quad (k = 0 \text{ da momentum korunumu}) \quad (16)$$

dir.

$\hbar k_n$: elektronların kristal momentumu

$\hbar k_p$: hollerin kristal momentumu

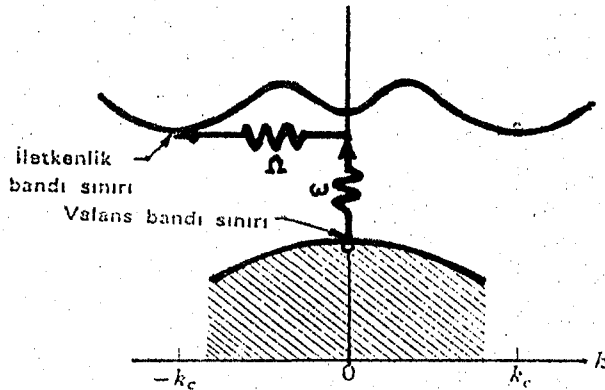
Ayrıca bu geçişte açısal frekansları olan fotonların enerjisi de aşağıdaki gibi verilir.

$$\hbar \omega = E_n - E_p \approx E_c - E_v \quad (17)$$

Galyum arsenik yarıiletkeni direkt bant yapısına sahiptir. Bundan dolayı fotonlar daha kısa mesafede absorblanır. Bu nedenle GaAs güneş pilleri indirekt yapılı güneş pillerine göre daha ince bir kalınlık gösterir.

3.2. b İndirekt bant geçişi

İndirekt geçişte, Ge ve Si da olduğu gibi iletim bandının minimum enerji seviyesi her zaman $k = 0$ uzayında bulunmaz. Valans bandının maksimumu ise $k = 0$ dadır. İletim bandına bir elektronun valans bandından geçiş yapabilmesi için başka bir enerjiye ihtiyaç olabilir.



şekil 15 İndirekt geçiş için elektron-hol oluşumu.

Bu durumda elektron momentumunun korunarak geçişin sağlanabilmesi için bir fononun soğurulması veya neşredilmesi sözkonusudur. Soğurulan ω açısız frekanslı fotonların enerjisi

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= E_n - E_p \mp E(k_0) \\ &= E_c - E_v \mp E'(k_0)\end{aligned}\quad (18)$$

olarak verilir. Buradaki $E(k_0)$; iletim bandı içerisindeki herhangi bir enerji durumuna bir elektronun valans bandından geçmesi için kristal fononlarından alınacak veya verilecek enerji miktarıdır.

$E'(k_0)$; iletim bandının minimumundan bir elektronun valans bandının maksimumundan geçmesi için kristal fononlarına verilmesi veya fononlardan alınması gerekli enerji miktarıdır. $E'(k_0)$, malin yasak enerji aralığı ile karşılaştırıldığında küçüktür.

İndirekt geçişte eksiton oluşumu veya elektron hol etkileşimi ihmal edilirse, absorpsiyon katsayısı α , foton enerjisine direkt geçiş için;

$$\alpha \hbar\omega = (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (19)$$

ve indirekt geçiş için

i- fonon soğurarak

$$\alpha \hbar\omega \sim [\hbar\omega - (E_g - E_p)]^2 \quad (20)$$

$$\hbar\omega > E_g - E_p$$

ifadeleri ile,

ii - fonon neşrederek

$$\alpha h\omega \sim [h\omega - (E_g + E_p)]^2 \quad (21)$$

$$h\omega > E_g + E_p$$

ifadeleri ile bağlıdır.

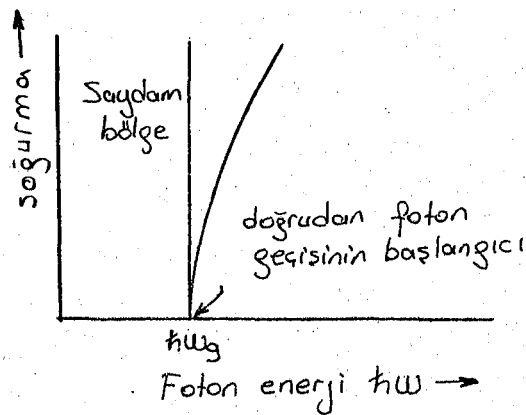
3.2. Optik Soğurma ile Yarıiletken Bant Aralığının Tesbiti

İletkenlik ve yük taşıyıcı yoğunluğu büyük ölçüde $E_g/k_B T$ oranı ile kontrol edilir. Bu oran büyük olduğunda serbest taşıyıcıların sayı yoğunluğu düşük ve iletkenlik düşük olacaktır. Bant aralığının en iyi değerleri optik soğurma ile elde edilir.

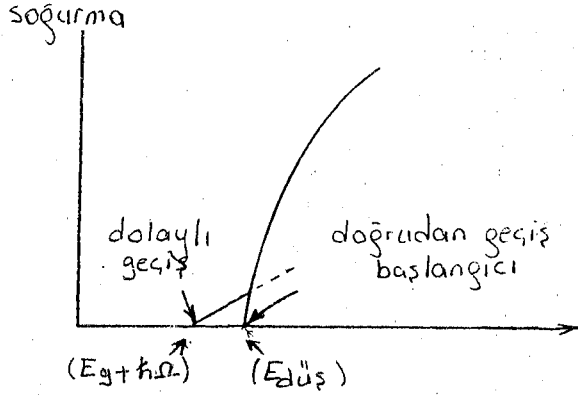
ω_g açısal frekansındaki optik soğurma (Şekil 16 a ve 16 b) kristalin yasak enerji aralığını belirler.

$$E_g = \hbar\omega_g \quad (22)$$

Doğrudan soğurma sürecinde bir foton, bir kristal tarafından bir elektron ve bir hol oluşturulmasıyla soğurulur.

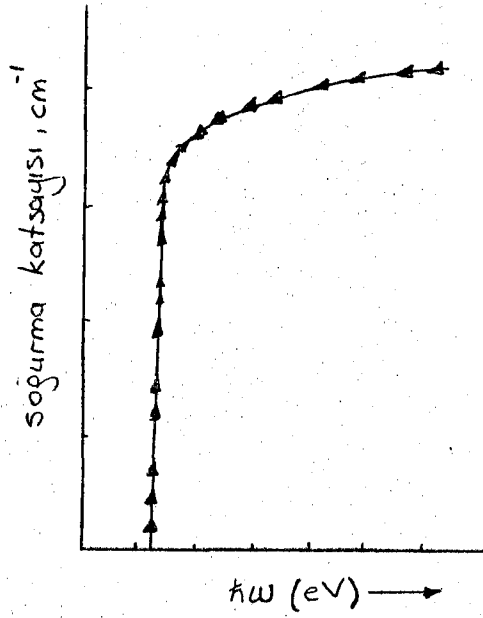


Şekil 16 a Mutlak sıcaklıklarda mutlak soğurma. Bu şekilde eşik enerjisi, enerji aralığını $E_g = \hbar\omega_g$ olarak belirler



Şekil 16 b Buradaki şekilde yine mutlak sıcaklıkta eşik yakınında optik soğurma daha zayıftır. $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$ da üç parçacık yaratılmasıyla bir foton soğurulur. $E_{düş}$ enerjisi hiçbir fononun işe karışmadığı durumda serbest bir elektron ve serbest bir hol oluşturulması için gerekli eşik enerjisini gösterir.

Band aralığı aynı zamanda kristal yarıiletken içerisindeki iletkenliğin ya da taşıyıcı sayı yoğunluğunun sıcaklık bağımlılığından çıkarılabilir. Taşıyıcı sayı yoğunluğu bazen iletkenlik ölçmelerine ek olarak, Hall gerilim ölçmelerinden de elde edilebilir. Optik ölçmeler, aralığın direkt yada indirekt olduğunu belirler. Örneğin, Ge ve Si daki bant kıyıları indirekt geçişlere bağlıdır. InSb deki bant kıyıları ise direkt geçişlere bağlıdır. (Şekil 17).



Şekil 17 : Saf InSb de optik soğurma geçiş direkttir. Çünkü iletim ve valans band (ekstramumunda) mümkün ve maximum da $k=0$ dadır

Termik veya elektriksel uyarım karşısında özelliklerinde ilginç değişiklikler görülen birçok yarıiletken çeşitli frekansta elektromagnetik dalgaların etkisi altında kaldıkları zaman daha da ilgi çekici olurlar. Si ile gözlenen bir olayı buna örnek verebiliriz.

Silisyum normal ışık altında, bir metal parlaklığına sahiptir. Uzun dalga boylu, kızılötesi bölgesinde silisyum geçirgen olur. Eğer silisyum çok uzun dalga boylu kızılötesi ışınların etkisi altında bulundurulur ve yavaşça ışığın dalga boyu küçültülürse, maddenin geçirgenliğinin giderek değiştiği görülür. Dalga boyunun daha fazla küçültülmesi bizi geçirgenliğin birdenbire azaldığı bir noktaya götürür. Bilindiği gibi kısa dalga boylu ışık için enerji daha büyüktür

$$E = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} \quad (23)$$

Silisyum üzerine düşen ışığın dalga boyu 1,108 nm. olduğu zaman enerjisi silisyumun yasak enerji aralığına (1,12 eV) karşılık gelir. Bu halde 1,12 eV veya daha yüksek enerjili fotonlar, elektronları valans bandının üst seviyesinden iletim bandının alt seviyesine çıkartabilir. Bu geçiş soğurulan foton enerjisinin harcanması ile mümkün olur ve kristalin geçirgenliği azalır.

İletkenliği oldukça düşük olan yarıiletkenler uygun ışık altında iletkenliklerini birkaç kat arttırabilirler.

Çizelge 1 de örnek yarıiletkenlerin iletim ve valans bandları arasındaki enerji aralığı verilmiştir.

ÇİZELGE I

Kristal	Aralık	0°K	300°K	Kristal	Aralık	0°K	300°K
Elmas	i	5,4	-	Hg Te	d	-0,30	-
Si	i	1,17	1,14	PbS	d	0,286	0,34-0,37
Ge	i	0,744	0,67	PbSe	d	0,165	0,27
aSr.	d	0,00	0,00	PbTe	d	0,190	0,30
InSb	d	0,24	0,18	CdS	d	2,582	2,42
InAs	d	0,43	0,35	CdSe	d	1,840	1,74
InP	d	1,42	1,35	CdTe	d	1,607	1,45
GaP	i	2,32	2,26	ZnO		3,436	3,2
GaAs	d	1,52	1,43	ZnS		3,91	3,6
GaSb	d	0,81	0,78	SnTe	d	0,3	0,18
AlSb	i	1,65	1,52	AgCl		-	3,2
SiC(hex)		3,0	-	AgI		-	2,8
Te	d	0,33	-	Cn O		2,172	-
ZnSb		0,56	0,56	TiO		3,03	-

d: direkt geçiş için enerji aralığı, i: indirekt geçiş için enerji aralığı anlamına gelmektedir.

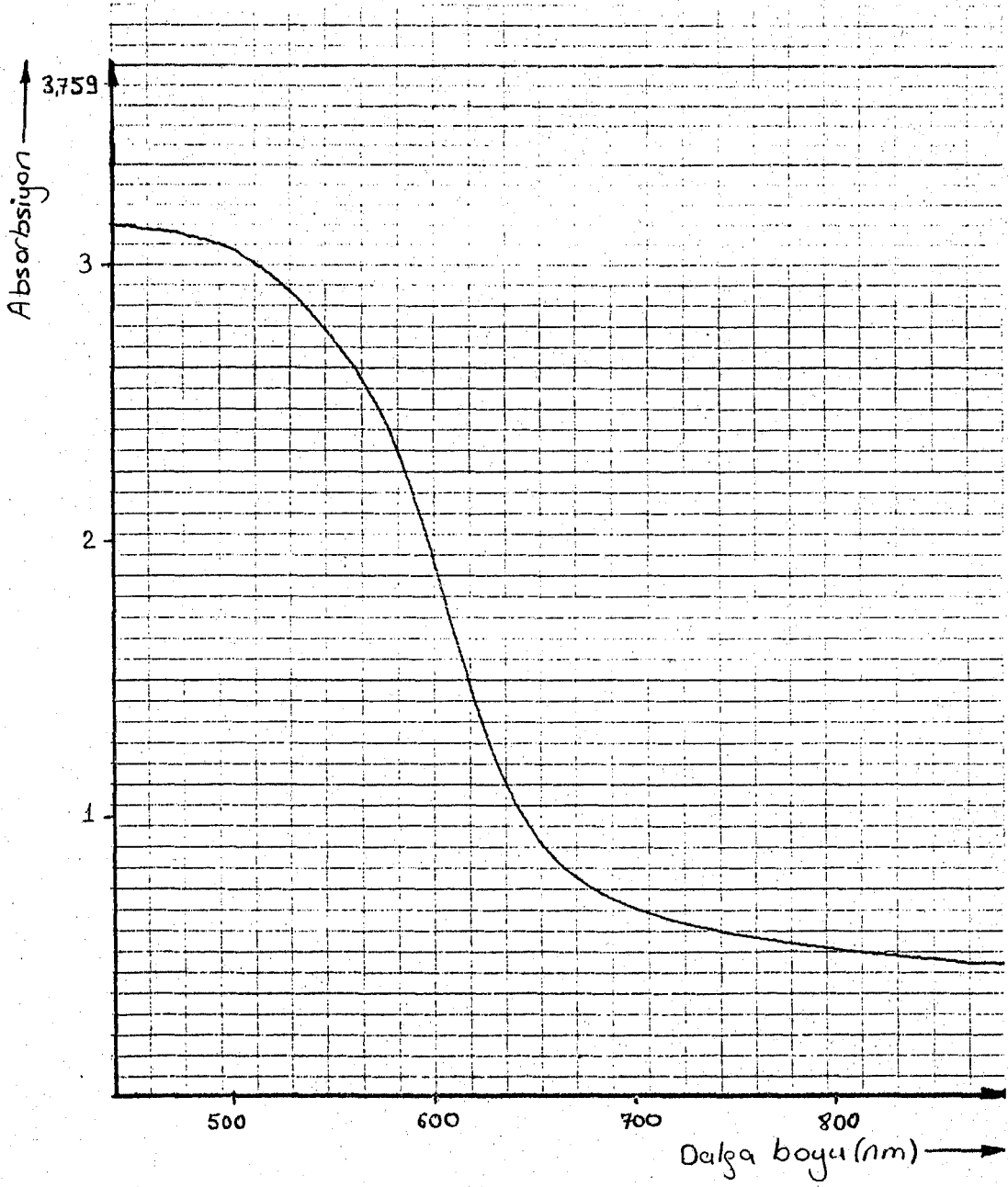
4. Cd-Pb-S VE Ag InS₂ BİLEŞİKLERİNİN TEMEL ABSORBSİYONLARI

Bu bölümde püskürtme yöntemi ile elde edilen AgInS₂ (Zor) ve Cd -Pb - S yarıiletken bileşiklerinin temel absorbsiyonunu inceleyeceğiz. Bileşiklerin absorbsiyon spektrumları UV - VIS 150-20 Hitachi spektrometresi kullanılarak, oda sıcaklığında elede edilmiştir.

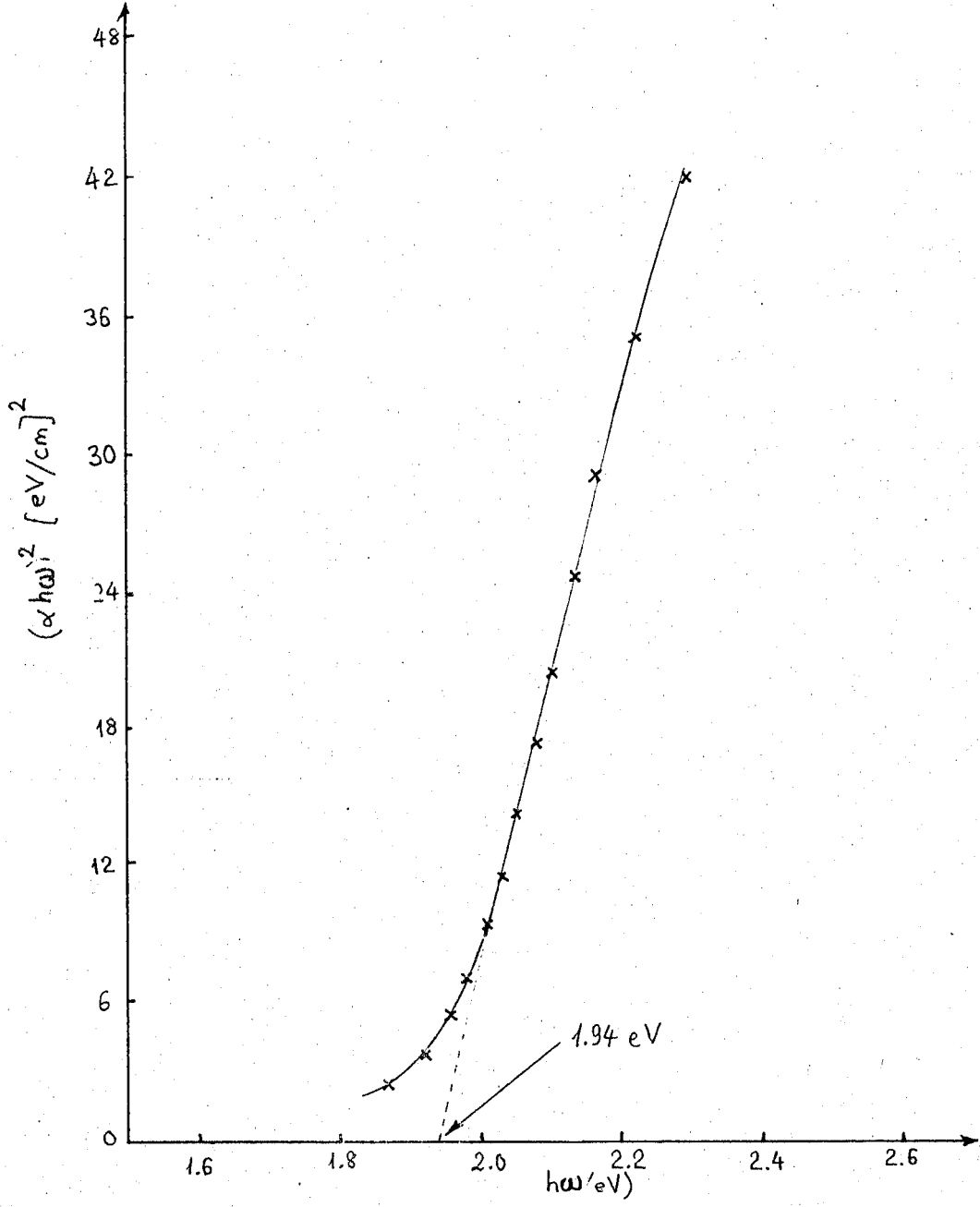
Her iki bileşiğin absorbsiyon spektrumu eğrilerinden yararlanılarak $(\alpha h \omega)^2$ nin $h \omega$ ye göre değişimi değerlendirilmiş ve bu yolla bileşiklerin yasak enerji band aralığı hakkında bilgi edinilmiştir.

4.1. Ag - In - S Bileşiğinin Temel absorbsiyonu

Bu bileşiğin şekil 18 de görüldüğü gibi temel absorbsiyonu 700 nm den büyük dalga boylarında ışığın soğurulmasının çok az olduğu, 700 nm den itibaren ışığın dalga boyunun küçülmesi ile soğurulmanın belirli bir şekilde arttığı ve 500 nm den itibaren önemli ölçüde soğurulmada değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu spektrumdan elde edilen bilgilerle (Şekil 19) da görülen $(\alpha h \omega)^2$ nin $h \omega$ ye göre değişimi çizilmiştir. Grafiğin lineer olmasından AgInS₂' ün direkt enerji bandına sahip olduğu ve lineer bölgenin uzantısının ışın enerjisi eksenini kestiği noktadan, yasak enerji band aralığının 1.94 eV olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 18 AgInS_2 bileşiğinin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon bölgesi.



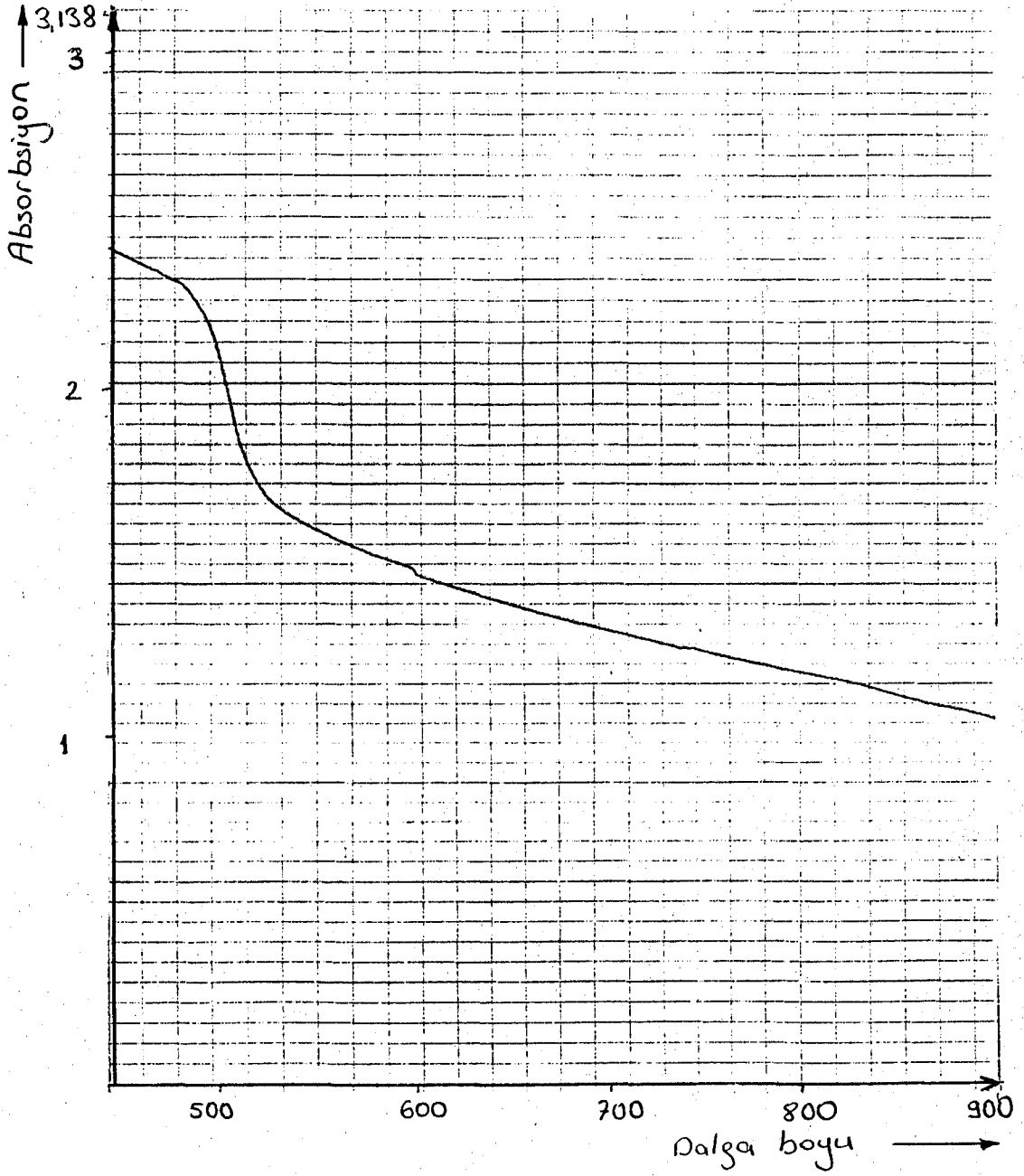
Şekil 19 AgInS_2 bileşiği için $(\alpha h\nu)^2$ nin $h\nu$ ya göre değişimi.

4.2. Cd-Pb-S Bileşiğinin Temel absorpsiyonu

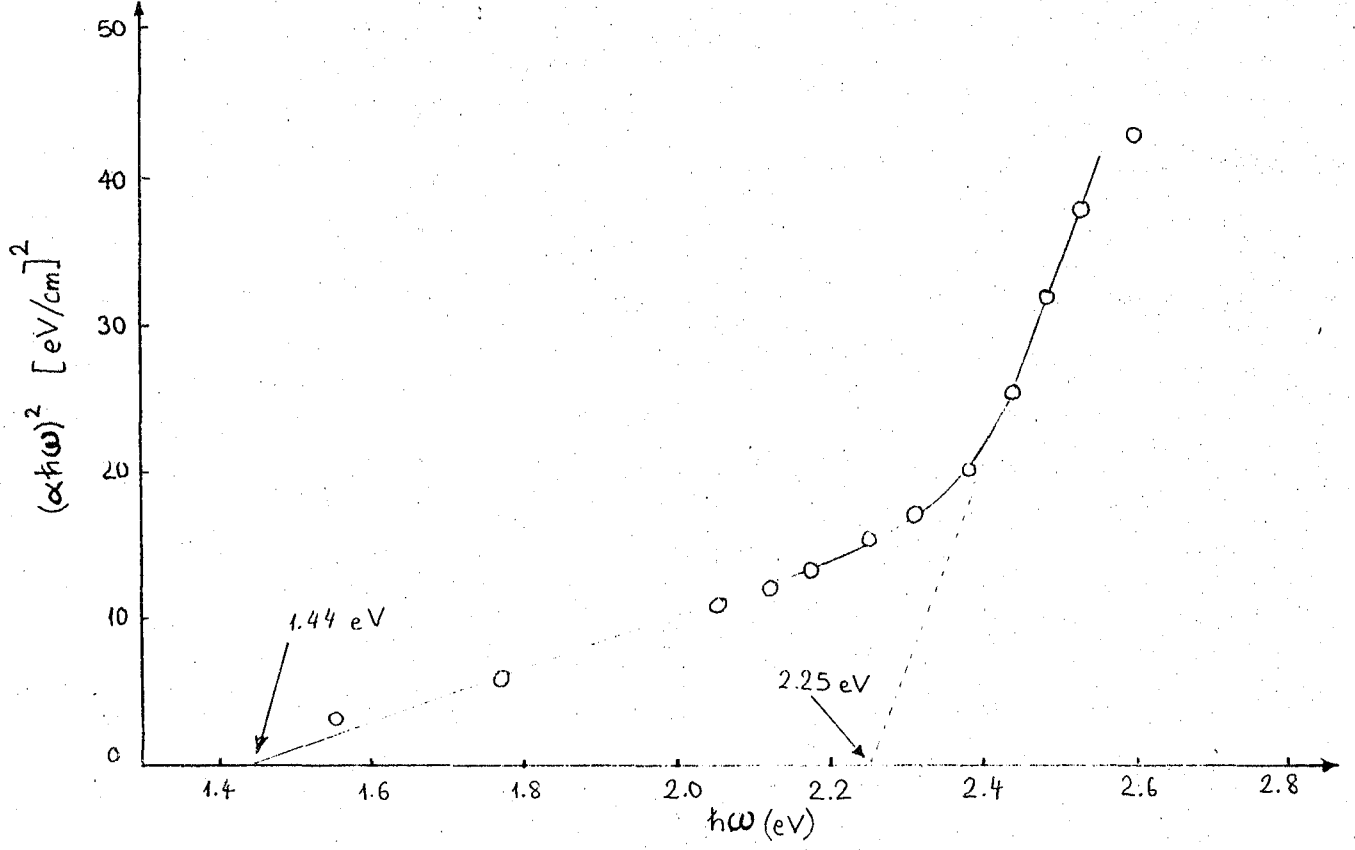
Bu bileşikte Cd/Pb oranının belirlenememesinden dolayı bu bileşik için kimyasal formül verilememiştir. Ancak bu bileşiğin X ışını toz kırınım deseninden CdS'ün bileşikte daha etkin olduğu anlaşılmıştır (Aybek 1989).

Bu bileşiğin (Şekil 20) de görülen absorpsiyon spektrumundan oldukça önemli sayılabilecek absorpsiyonun 900 nm den daha büyük dalga boyuna sahip ışınlarda başladığı ve dalga boyu küçüldükçe düzenli bir artış küçülen dalga boylarında görülmektedir. Bu artışın 525 nm den itibaren keskin bir şekilde olduğu yine aynı şekilden görülmektedir. 470 nm den itibaren artış hızında azalma kaydedilmiştir. Bu bileşik için de $(\alpha h\nu)^2$ nin $h\nu$ ya göre değişimi (Şekil 21)' de çizilmiş ve iki farklı bölgeden oluştuğu görülmüştür. Absorpsiyonun hızlı arttığı bölgede, absorpsiyonun CdS den kaynaklandığı ve bu bölgedeki doğrusallıktan yararlanılarak yasak enerji band aralığı 2,25 eV olarak belirlenmiştir. Absorpsiyonun yavaş artış kaydettiği bölge için ise 1,44 eV luk bir başka yasak enerji aralığının varlığı görülmektedir.

Cd-Pb-S bileşiğinde (Şekil 21)' de görüldüğü gibi iki farklı absorpsiyon bölgesinin görülmesi bu bileşik içerisinde Pb nin önemli rol oynamasından gelmektedir. Pb atomunun bir katkı maddesi gibini yoksa PbS olarak etki ettiği kesin belli olmamakla beraber PbS olarak bileşikte etkin olabileceği tahmin edilmektedir (Aybek 1989).



Şekil 20 Cd-Pb-S bileşiğinin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon bölgesi.



Şekil 21 Cd-Pb-S bileşiği için $(\alpha \hbar \omega)^2$ nin $\hbar \omega$ ya göre değişimi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada AgInS_2 ve Cd-Pb-S bileşiğinin temel absorpsiyonu incelenmiştir. Temel absorpsiyon esas olarak belirli enerjideki ışının soğurularak elektron-hol çifti oluşturması şeklinde tanımlanabilir. Elektron-hol çifti oluşumu ise iki türlü olmaktadır.

i : Direkt geçiş

ii : İndirekt geçiş

Direkt geçişlerde $(\alpha h\nu)^2$ nin $h\nu$ ya göre değişimi lineer olmaktadır. İndirekt geçişlerde fonon oluşumu veya fonon soğurulmasının yanısıra $(\alpha h\nu)^{1/2}$ nin $h\nu$ ya göre değişimi lineer olmaktadır.

Adı geçen bileşiklerin temel absorpsiyon spektrumlarından direkt ve indirekt geçişler için grafikler çizilerek direkt veya indirekt geçişe uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Şekil 17 ve 19 dan da görülebileceği gibi her iki bileşik de direkt band aralığına sahiptir. Ancak Cd-Pb-S bileşiğinde iki farklı band aralığı görülmektedir. Bu iki farklı aralığın muhtemel sebebinin PbS ve CdS bileşiklerinin iç içe geçmiş olabileceği düşünülmektedir. AgInS_2 için yasak enerji aralığı 1,94 eV olarak ölçülmüştür (Şekil 19). Ortorombik yapıya sahip AgInS_2 kristalinin band aralığı 1,96 eV'dur (Shay and Wernick). Bu ölçülen değerle önemli bir farklılık göstermemektedir.

CdS 'ün yasak enerji aralığının 2,42 eV olmasına rağmen, Cd-Pb-S bileşiğinde ölçülen 2,25 eV luk değer küçük olmasının sebebi a) materyalin mükemmel bir kristal yapıda olmaması (Aybek 1989), b) bileşikteki PbS 'ün varolması olabilir. İkinci bir değer olarak bulunan 1,44 eV luk enerji aralığının ve oluşunun sebebi ise Cd-Pb-S bileşiğinin elektronik band yapısının bilinmemesinden izah edilememektedir. Ancak daha önce de belirtildiği gibi bu bileşikte PbS 'ün bulunması sonucu CdS-PbS bileşiklerinin iç içe geçmesinden kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir. Zira PbS 'ün yasak enerji aralığının 0,35 eV mertebesinde ve CdS 'ün ise 2,42 eV olması ölçülen 1,44 eV luk değer bu karışımın doğal bir sonucu olduğu ihtimalini kuvvetlendirmektedir.

Cd-Pb-S bileşimindeki Cd/Pb oranını değiştirerek elde edilecek bileşiklerin temel absorpsiyon özelliklerinden PbS' ün bileşime ne yönde etki ettiği bundan sonraki yapılacak çalışmalarda aydınlatılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aybek,Ş.,1989, X Işını toz kırınım deseni ile materyal tayini,
A.Ü Fen Edebiyat Fakültesi,Yüksek lisans tezi (yayımlanmamış)
- Büget,U.,1984, pn eklemi,Meteksan Matbaacılık ve Teknik San.,
- Bloch,F.,1928,Z.Physics,52,555-578.
- Kittel,C.,1976,Introduction to solid state physics,John Wiley and
Sons,608 p.
- Lovel,M,C.,Avery,A.,J.,Vernon,M.,W.,1976,Physical properties of
materials,Von Norstand Reinhold Company,304 p.
- Mc Kelvey,J.P.,1966.Solid state and Semiconductor physic,Harper Row,
Newyork,508 p.
- Pankove,J.,I.,1971,Solid state physical electronics series,
Prentice-Hall,421 p.
- Shay,J,L.,Wernich,J.H.,1975,Ternary chalcopyrite semiconductor:
growth, electronic properties and applications, Pergamon
Press Ltd,England,244 p.
- Wilson,A.H.,1931,Proc.Roy.Soc.,London,A 133,485-498.
- Zor,M.,1982,AgInS₂ Bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri ,Ankara,
Doçentlik tezi (yayımlanmamış).