

**CdZnS YARIİLETKEN BİLEŞİĞİNE  
In KATKILANARAK ELDE EDİLEN FİLMLEİN  
BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**Seval ATEŞ**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Fizik Anabilim Dalı**  
**Mayıs – 2005**

**JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI**

Seval ATEŞ'in "CdZnS Yarıiletken Bileşiğine İn Katkılanarak Elde Edilen Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri" başlıklı, Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 11/04/2005 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı Soyadı</b>	<b>İmza</b>
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard.Doç.Dr. A. Şenol AYBEK	.....
Üye	: Prof.Dr. Muhsin ZOR	.....
Üye	: Yard.Doç.Dr. Salih KÖSE	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
.....tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **CdZnS YARIİLETKEN BİLEŞİĞİNE In KATKILANARAK ELDE EDİLEN FİMLERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

Seval ATEŞ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. A. Şenol AYBEK

2005, Sayfa 89

Spray-pyrolysis yöntemi ile 300°C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ve In katkılı CdZnS filmlerinin elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden, elde edilen filmlerin polikristal yapıda oldukları saptanmıştır. Filmlerin absorpsiyon spektrumlarından bant yapılarının direkt bant geçişli ve yasak enerji aralıklarının 2.50eV ile 3.70eV arasında değiştiği belirlenmiştir. Filmlerin oda sıcaklığında ve karanlık ortamda yapılan akım-voltaj ölçümlerinden, iki farklı iletim mekanizmasına sahip oldukları belirlenmiştir. Bunlar Ohmik ve Space-Charge-Limited iletimlerdir. Filmlerin akım-voltaj karakteristiklerinde ohmik bölgeyi  $V^2$  veya trap-filled-limited bölgesinin takip etmesi filmlerin sırasıyla, sığ tuzaklı veya derin tuzaklı yapıya sahip olduklarını gösterir.

**Anahtar Kelimeler:** Bileşik Yarıiletkenler, Spray-Pyrolysis, DC İletkenlik, Space-Charge-Limited İletim, In Katkılı Yarıiletkenler.

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****THE PROPERTIES OF In DOPED CdZnS FILMS  
PRODUCED BY THE SPRAY-PYROLYSIS METHOD****Seval ATEŞ****Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Physics Program****Supervisor: Assist. Prof. Dr. A. Şenol AYBEK****2005, 89 pages**

Undoped and In doped CdZnS films have been produced by the spray-pyrolysis method at 300°C substrate temperatures, and their electrical and optical properties have been investigated. X-ray diffraction spectra of the films showed that they are polycrystalline. The absorption spectra of the films showed that this compound is a direct band gap material whose band gap values varied between 2.50-3.70 eV. The I-V measurements at room temperature in dark indicate two conduction mechanisms that they are ohmic and space-charge-limited conduction. The ohmic region is either followed by the  $V^2$  region or by the trap-filled-limited (TFL) region. The former indicates the presence of the shallow traps, whereas the latter indicates the presence of the deep traps.

**Keywords:** Compound Semiconductors, Spray-Pyrolysis, DC Conductivity, Space-Charge-Limited Conduction, In Doped Semiconductors.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer Hocam sayın Yard. Doç Dr. A. Şenol Aybek'e, deneysel çalışmalarına imkan veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Bilim Dalı Başkanı Hocam sayın Prof. Dr. Muhsin Zor'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine izin veren Osmangazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölüm Başkanlığına; Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine yardımcı olan Arş.Gör.Dr. Vildan Bilgin'e teşekkür ederim. X-ışınları kırınım desenlerinin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Yard. Doç. Dr. Saliha Ilıcan'a ve Yard. Doç. Dr. Metin Kul'a, Araş. Gör. Evren Arabacı'ya ve bütün Fizik Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Çalışmam süresince destek ve yardımlarını gördüğüm canım anneme, babama, teşekkürlerimi sunarım.

Eşim Dr. Ali ATEŞ'e ve biricik kızım Ebru ATEŞ'e çalışmam süresince gösterdikleri sabır ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Seval Ateş

Mayıs 2005

## İÇİNDEKİLER

Sayfa	
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Yarıiletken II-VI Grup İkili Bileşikleri .....	2
1.2. Bazı II-VI Bileşiklerinin Özellikleri .....	4
1.3. $Cd_xZn_{1-x}S$ Bileşiğinin Özellikleri .....	5
1.4. Amaç .....	5
<b>2. YARIİLETKENLER</b> .....	<b>6</b>
2.1. Giriş .....	6
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı .....	7
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenler .....	9
2.4. Katkılı (Extrinsic) Yarıiletkenler .....	14
2.5. Mobilite ve Elektriksel İletkenlik.....	18
<b>3. FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ</b> .....	<b>22</b>
3.1. Giriş .....	22
3.2. Spray-Pyrolysis Yöntemi .....	22
3.3. Spray-Pyrolysis Yöntemiyle Katkısız CdZnS ve .....	
In Katkılı CdZnS Filmlerinin Elde Edilmesi .....	24
3.3.1. Püskürtme kabini.....	24
3.3.2. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü .....	26
3.3.3. Püskürtme başlığı (Spray Head) .....	26
3.3.4. Püskürtme basıncı .....	28

3.3.5. Çözelti akış hızı (Spray-Rate) .....	28
3.3.6. Çözeltilerin hazırlanması .....	28
3.4. Deneyin Yapılışı .....	30
3.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları .....	31
<b>4. X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ .....</b>	<b>33</b>
4.1. Giriş .....	33
4.2. X-Işını Kırınımı .....	33
4.3. Katkısız CdZnS ve In katkılı CdZnS Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri .....	35
<b>5. ABSORPSİYON .....</b>	<b>44</b>
5.1. Giriş .....	44
5.2. Absorpsiyon Olayı .....	44
5.2.1. Temel Absorpsiyon .....	45
5.2.1.1. Direkt bant geçişi .....	46
5.2.1.2. İndirekt bant geçişi .....	47
5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin..... Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi.....	50
5.4. Katkısız CdZnS ve In Katkılı CdZnS Filmlerinin..... Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları .....	51
<b>6. DC İLETKENLİK .....</b>	<b>61</b>
6.1. Giriş .....	61
6.2. Metal-Yarıiletken-Kontaklar .....	61
6.3. Space-Charge-Limited (SCL) İletim ve Ohmik İletim .....	66
6.3.1. Sığ tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim .....	70
6.3.2. Derin tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim .....	73

6.4.Katkısız CdZnS ve In Katkılı CdZnS Filmlerinde	
Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması .....	74
6.5.Elde Edilen Katkısız Au-CdZnS-Au ve In Katkılı Au-CdZnS-Au	
Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri .....	75
<b>7. TARTIŞMA ve SONUÇ</b> .....	<b>85</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>87</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1 1. a) Yüzey-merkezli kübik yapı.....	2
b) kübik (sphalerite) kristal yapı (Nag, 1980).....	2
1.2. a) Hegzagonal sıkı-paketlenmiş yapı.....	3
b) wartzite kristal yapı (Nag, 1980).....	3
2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak elmasın .....	8
enerji-bant diyagramı (McKelley, 1966).....	8
2.2. Bir yarıiletkenin a) 0 K'deki ve.....	9
b) oda sıcaklığındaki iletim ve valans bantları.....	9
(McKelley, 1966).....	9
2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Omar, 1975).....	11
2.4. a) İletim ve valans bantları.....	11
b) Dağılım fonksiyonu.....	11
c) Elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar, 1975).....	12
2.5. Has yer iletkenlerde Fermi enerji seviyesi .....	14
2.6. Silisyum kristaline arsenik atomunun katkılanması	
(Kittel, 1996).....	15
2.7. n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K'de	
(b) yüksek sıcaklıklarda bant yapısı (Allison, 1990).....	16
2.8. Silisyum kristaline bor atomunun katkılanması.....	17
(Kittel, 1996)	
2.9. p-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K'de	
(b) yüksek sıcaklıklarda bant yapısı (Allison, 1990).....	17
2.10. a) n-tipi yarıiletkenlerde	
b) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri .....	18
3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon	
yöntemleri (Siefert, 1984).....	24
3.2. Spray-pyrolysis deney seti .....	26
3.3. Spray-pyrolysis yönteminde kullanılan ultrasonik	
püskürtme başlığı (ultrasonic spray-head) ile püskürtme	
konisinin şematik gösterimi.....	28

4.1.	X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması.....	35
4.2.	300 °C Taban sıcaklığında elde edilen CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni.....	39
4.3.	300 °C Taban sıcaklığında elde edilen %1 In katkılı CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni.....	40
4.4.	300 °C Taban sıcaklığında elde edilen %2 In katkılı CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni.....	41
4.5.	300 °C Taban sıcaklığında elde edilen %3 In katkılı CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni.....	42
4.6.	300 °C Taban sıcaklığında elde edilen %4 In katkılı CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni.....	43
4.7.	300 °C Taban sıcaklığında elde edilen %5 In katkılı CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni.....	44
5.1.	a) Bir yarıiletkende temel absorpsiyon olayı b) Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu.....	47
5.2.	Bir yarıiletkende direkt bant geçişi.....	48
5.3.	a) Bir yarıiletkende indirekt vadiler arası indirekt. bant geçişi b) Direkt vadiler arası indirekt bant geçişi.....	50
5.4.	Absorpsiyonun sıcaklıkla değişimi.....	51
5.5.	$(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi.....	52
5.6.	300 °C taban sıcaklığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında a) Temel absorpsiyon spektrumu..... b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....	55
5.7.	300 °C taban sıcaklığında elde edilen %1 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığında a) Temel absorpsiyon spektrumu..... b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....	56
5.8.	300 °C taban sıcaklığında elde edilen %2 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığında a) Temel absorpsiyon spektrumu..... b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....	57

5.9.	300 °C taban sıcaklığında elde edilen %3 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığında.....	58
	a) Temel absorpsiyon spektrumu.....	58
	b) $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişimi.....	58
5.10.	300 °C taban sıcaklığında elde edilen %4 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığında .....	59
	a) Temel absorpsiyon spektrumu.....	59
	b) $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişimi.....	59
5.11.	300 °C taban sıcaklığında elde edilen %5 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığında .....	60
	a) Temel absorpsiyon spektrumu.....	60
	b) $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişimi.....	60
5.12.	Filmlerdeki %In katkı oranına göre yasak enerji aralığı değerlerinin değişimi.....	61
6.1.	Metal-n tipi yarıiletken kontağının enerji-bant diyagramı ( $\phi_m > \phi_s$ ).....	63
6.2.	Metal-n tipi yarıiletken ohmik kontak ( $\phi_m < \phi_s$ ).....	64
6.3.	a) Donör tipi yüzey durumlarının metal-n tipi yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi.....	66
	b) Akseptör tipi yüzey durumlarının metal-n tipi yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi.....	66
6.4.	Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçişi gösteren diyagram (Kao ve Hwang, 1979).....	70
6.5.	Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım voltaj karakteristiği.....	72
6.6.	Derin tuzaklı SCL iletimi için akım voltaj karakteristiği.....	74
6.7.	Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapıların şematik olarak yandan ve üstten görünüşü.....	75
6.8.	Katkısız Au-CdZnS-Au filminin akım-voltaj grafiği.....	78
6.9.	%2 In katkılı Au-CdZnS-Au filminin akım-voltaj grafiği.....	79
6.10.	%3 In katkılı Au-CdZnS-Au filminin akım-voltaj grafiği.....	80

6.11.	%4 In katkılı Au-CdZnS-Au filminin akım-voltaj grafiği.....	81
6.12.	%5 In katkılı Au-CdZnS-Au filminin akım-voltaj grafiği.....	82

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1. Filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları.....	33
5.1. 300 °C taban sıcaklığında elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları.....	61
6.1. Bazı metallerin iş fonksiyonları (Lide, 1998).....	62
6.2. Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda d, $\ell$ ve w değerleri.....	76
6.3. Katkısız Au-CdZnS-Au ve In katkılı Au-CdZnS-Au kontaklı materyallerinin $n_0$ , $\sigma$ , $N_t$ ve $E_t$ değerleri.....	83

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

$a$	:	kristalografik örgü parametresi
$c$	:	ışık hızı
$d$	:	iki metal kontak arasındaki mesafe
$d_o$	:	kristal düzlemleri arasındaki mesafe
$e$	:	elektronun yükü
$E$	:	elektrik alan
$E_a$	:	akseptör enerji seviyesi
$E_d$	:	donör enerji seviyesi
$E_{ex}$	:	eksiton enerji seviyesi
$E_F$	:	yarıiletkenin fermi enerji seviyesi
$E_t$	:	tuzak enerji seviyesi
$J$	:	akım yoğunluğu
$m_e$	:	elektronun etkin kütlesi
$m_h$	:	holün etkin kütlesi
$n$	:	iletim bandındaki elektron yoğunluğu
$n_i$	:	has yarıiletkende serbest taşıyıcı yoğunluğu
$N_c$	:	iletim bandındaki elektronun durum yoğunluğu
$N_t$	:	tuzak yoğunluğu
$p$	:	valans bandındaki hol yoğunluğu
$t_f$	:	film kalınlığı
$v_e$	:	elektronun sürüklenme hızı
$v_h$	:	holün sürüklenme hızı
$V_{tr}$	:	ohmik akımdan SCL akımına geçiş voltajı
$V_{TFL}$	:	tuzakların dolmasına karşı gelen voltaj
$\alpha$	:	lineer absorpsiyon katsayısı
$\lambda_g$	:	gelen fotonun dalga boyu
$\mu$	:	mobilité
$\theta$	:	bragg açısı
$\theta_0$	:	serbest yüklerin tuzaklanmış yüklere oranı

## 1. GİRİŞ

Günümüz elektronik ürünlerinde kullanılan transistör, doğrultucu diyotlar, güneş pilleri yarıiletken maddelerden yapılırlar.

Bu günkü teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yere sahip olan yarıiletken filmler 19. yüzyıldan beri çeşitli yöntemlerle elde edilmişlerdir. İlk film 1838 yılında elektroliz yöntemi ile elde edilmiştir. Faraday 1857 yılında asal gaz içerisinde buharlaştırma yolu ile metal filmler elde etmiştir.

Günümüzdeki teknolojinin gelişmesiyle beraber ileri teknolojiye sahip cihazlar yapılmıştır. Bu cihazların kullanılmasıyla çeşitli ince filmler elde edilmiştir. Teknolojinin gelişmesiyle ince filmlerin kullanım alanları da çeşitlenmektedir. Elektronik cihazların gelişmesinin temelinde bu araştırmalar yatmaktadır

Yarıiletken filmler üç farklı yöntemle elde edilmektedir.

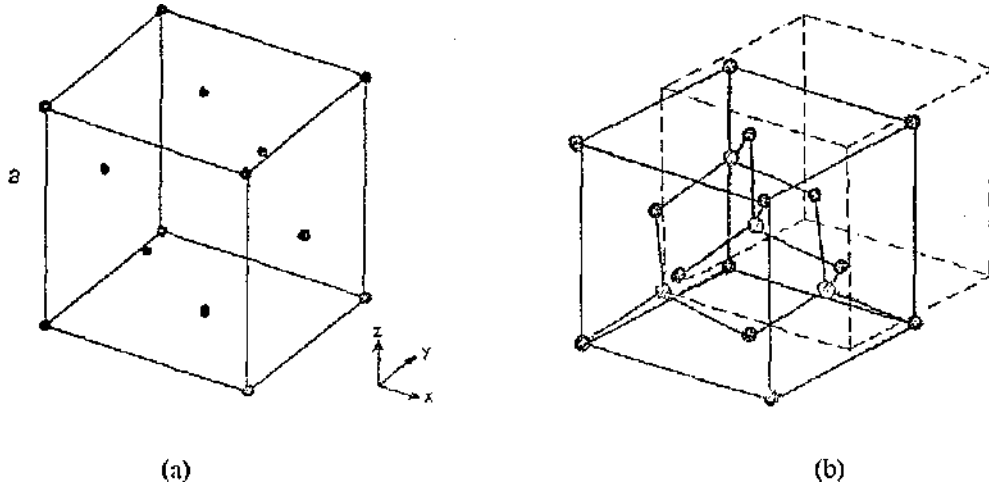
- 1) Tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial) filmler, tek kristal film aynı materyalden taban üzerine tek kristal olarak büyütülür.
- 2) Çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) filmler: tek kristal film, farklı tek kristal taban üzerine büyütülür.
- 3) Polikristal filmler yaygın olarak amorf (cam, mika vs) tabanlar üzerine büyütülür.

Tek katlı ve çok katlı epitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek olan filmlerdir. Polikristal filmler ise, büyük yüzeyli cam ve mika gibi yalıtkan tabakalar üzerine büyütülebilen, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodetektör gibi bir çok uygulama alanı olan basit ve farklı yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken materyallerdir. Ayrıca yapılan çalışmalarda kalınlığı 1  $\mu\text{m}$ 'den küçük olan filmler ince film (thin film), büyük olanlar ise kalın film (thick film) olarak adlandırılır.

## 1.1. Yarıiletken II-VI Grup İkili Bileşikleri

Periyodik tablonun II. grup elementleri olan Zn, Cd ve Hg ile VI. grup elementleri O, S, Se ve Te aralarında oniki tane ikili bileşik oluştururlar. Bu bileşikler ile yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. II-VI grup ikili bileşiklerinin enerji bant aralığı 1.4-4 eV arasında oldukça geniş bir aralıktır. Bu nedenle de farklı optiksel dalga boylarına sahip laserlerin yapımında kullanılmaktadır (Nag, 1980).

II-VI grup bileşikleri, hem kübik (sphalerite) hem de hegzagonal (wurtzite) kristal yapıda kristallenmektedir.



Şekil 1.1. a) Yüzey-merkezli kübik yapı b) kübik (sphalerite) kristal yapı (Nag, 1980)

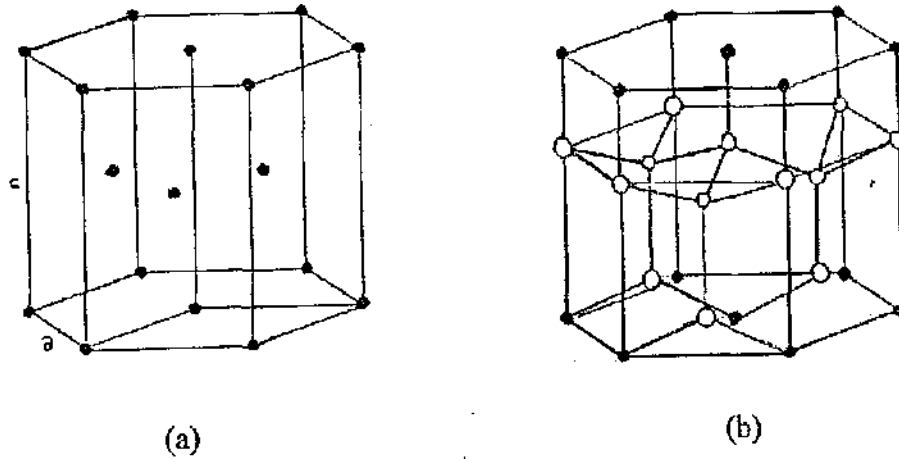
Kübik yapıda, bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan oluşmuştur. Her kübik örgü aynı cins atomlar tarafından oluşturulmuştur. İki kübik örgü diğerine paralel olacak şekilde ve bir kübün köşesi, köşegen uzunluğunun dörtte biri uzaklıkta diğer kübün köşegeni olacak şekilde örgü simetrisine göre yerleştirilmiştir. Şekil 1.1.a'da yüzey merkezli kübik yapı ve Şekil 1.1.b'de kübik kristal yapı görülmektedir.

Hekzagonal (wurtzite) yapıdaki atomların yerleşim düzeni kübik yapıya benzemektedir. Bu yapıda bir atom, diğer tür dört atom tarafından tetrahedral olarak çevrilmiştir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki, atomların yerleşim



düzeni iç içe geçmiş iki sıkı paketlenmiş hegzagonal örgüye uygundur. Wurtzite yapı iki atomlu sıkı- paketlenmiş hegzagonal yapı olarak düşünülebilir. Sıkı-paketlenmiş hegzagonal yapı ve wurtzite yapı Şekil 1.2.a ve Şekil 1.2.b de gösterilmektedir (Nag, 1980).

Kübik ve hegzagonal kristal yapının her ikisinde de atomlar tetrahedral örgü simetrisine göre dizilmişlerdir. Bu iki kristal yapı birbirine çok benzer yapı sergilemesine rağmen, piezoelektrik ve pyroelektrik özellikleri bakımından birbirinden farklıdır. Kübik ve hegzagonal kristal yapının enerji bant yapıları birbirine benzerlik gösterir (Nag, 1980).



Şekil 1.2.a) Hegzagonal sıkı-paketlenmiş kristal yapı b) wurtzite kristal yapı (Nag,1980)

II-VI grup bileşikleri kimyasal buhar depolama (CVD), sputtering, elektrodepozisyon, vakumda buharlaştırma, close-spaced buhar taşınımı, spray-pyrolysis, molecular beam epitaxy gibi çeşitli metotlarla elde edilebilirler.

II-VI grup bileşikleri, yarıiletkenlerin ve yarıiletken aygıtların üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu bileşikler katot ışın tüplerinde pencere materyali olarak, elektrolüminesans cihazlarda, fotoiletkenlerde, güneş pillerinde, laser diyotlarda, ince film transistörlerinde, flash ve ultraviyole dedektörlerde kullanılmaktadırlar.

## 1.2. Bazı II-VI Bileşiklerinin Özellikleri

İlk olarak Chamberlin ve Skarman spray-pyrolysis yöntemi ile CdS bileşimini elde etmişlerdir. CdS sphalerite veya wurtzite kristal yapıda oluşabilir. Wurtzite kristal yapıda oluşan CdS için yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 2.42eV, 0K'de 2.582eV, yoğunluğu  $4.82\text{gcm}^{-3}$  ve örgü sabitleri  $a=4.1348\text{Å}$  ve  $c=6.477\text{Å}$ 'dur. Sphalerite kristal yapıda oluşan CdS için örgü sabiti  $5.832\text{Å}$  ve yoğunluğu  $4.826\text{gcm}^{-3}$ 'tür (Kittel, 1996; Lide, 1998).

CdS bileşiğinin oda sıcaklığındaki iletkenlik ve mobilite değerleri sırasıyla  $10^{-4}(\text{ohm.cm})^{-1}$ - $10^2(\text{ohm.cm})^{-1}$  ve  $10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ - $10^2\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  arasında değişmektedir (Ma ve Bube,1977). Yapılan bir çalışmada, oda sıcaklığında iletkenliği  $10^{-1}(\text{ohm.cm})^{-1}$  olan CdS kristaline indiyum donör katkıldığında, iletkenliğinin  $20(\text{ohm.cm})^{-1}$  değerine arttığı görülmüştür (Kwok ve Bube, 1973). CdS bileşiğine  $3 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$  In katkıldığında yasak enerji aralığı 2.42eV değerinden 2.6eV değerine çıkmaktadır. Aynı durumda,  $10^3\text{ohm.cm}$  değerinden daha büyük olan öz direnci ise,  $5 \times 10^{-3}\text{ohm.cm}$  değerine kadar azalmaktadır (Kim ve ark., 1993).

$\text{Cu}_2\text{S}$ -CdS photovoltaik pil ile yapılan çalışmalar sonucunda elektron mobilitesi  $90\text{cm}^2/\text{V.s}$ , elektron yoğunluğu  $10^{15}$ - $10^{16}\text{cm}^{-3}$  olarak bulunmuştur. CdS bileşiği In ve In-Ga alaşımı ile ohmik kontak yapmaktadır (Wu ve Bube, 1974).

ZnS bileşiği oda sıcaklığında oldukça geniş bir enerji aralığına sahip olduğundan mükemmel lüminesans özelliklere sahiptir. Buharlaştırma ve sputtering gibi depolama metodları ile ya da epitaksiyel büyütme metodları ile üretilen ZnS, wurtzite ya da zincblende kristal yapıda oluşabilir (Xin ve ark., 1999).

Wurtzite kristal yapıda oluşan ZnS için yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 3.67eV, yoğunluğu  $4.1\text{gcm}^{-3}$  ve örgü sabitleri  $a=3.8140\text{Å}$  ve  $c=6.2576\text{Å}$ 'dur. Sphalerite kristal yapıda oluşan ZnS için yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 3.68eV, 0K'de 3.84eV, elektron mobilitesi  $180\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , hol mobilitesi  $5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (400°C'de), örgü sabiti  $5.4093\text{Å}$  ve yoğunluğu  $4.079\text{gcm}^{-3}$ 'tür (Kittel, 1996; Lide, 1998).

### 1.3. Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S Bileşiminin Özellikleri

CdZnS fotoiletken aletler, güneş pillerinde sıklıkla kullanılan II-VI grup yarıiletken bileşimidir. Depolama yöntemlerinin hemen hemen hepsinde üretilebilir. Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S bileşimindeki x değerine bağlı olarak 2.6eV-3.67eV değerleri arasında direkt bant aralığına sahiptir ve x değeri azaldıkça yasak enerji aralığı artmaktadır. Zn oranı arttıkça iletkenlik ve mobilite azalmakta, taşıyıcı yoğunluğu ise artmaktadır (Kwok ve Chau, 1979).

Zincblende ve wurtzite yapıda kristallenirler. X-ışınları analizleri sonucunda Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S bileşimindeki ZnS oranının %70'den küçük olduğu durumlarda kristal yapı CdS bileşiminin karakteristik yapısı olan hegzagonal yapıya sahiptir. Ancak ZnS oranı %80 olduğunda ise yapı ZnS bileşiminin karakteristik yapısı olan kübik yapıya dönüşmektedir. O halde ZnS konsantrasyonunun %70 ile %80 arasında değiştiği bir noktada, Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S bileşiminin kristal yapısı da hegzagonal formdan, kübik forma dönüşmektedir (Agnihotri ve Gupta, 1979).

Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S (x=0.9) yarıiletkenine %5 In katkılanmasıyla öz direnç 10<sup>4</sup>ohm.cm değerinden, yaklaşık olarak 10<sup>2</sup>ohm.cm değerinden daha küçük değerlere kadar azalır (Agnihotri ve Gupta, 1979).

### 1.4. Amaç

Bu çalışmada, katkısız CdZnS bileşimi ve bu bileşiğe %1, %2, %3, %4, %5 oranlarında In katkılanarak spray-pyrolysis yöntemi ile yarıiletken filmleri elde edilerek filmlerin optik ve elektriksel özellikleri incelenecektir. Elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden kristal yapısı, oda sıcaklığındaki optik absorpsiyonlarından yasak enerji aralıkları, oda sıcaklığındaki I-V karakteristiklerinden elektriksel iletkenliği ve serbest taşıyıcı yoğunluğu gibi fiziksel nicelikler belirlenecektir.

## 2. YARIİLETKENLER

### 2.1. Giriş

Yarıiletkenler, iletkenlerden yalıtkanlara kadar uzanan bölgeyi kapsayan geniş bir bölgede bulunan ve çok çeşitli uygulama alanlarına sahip materyallerdir. Yarıiletkenler ile 1920'li yıllardan beri çalışılmakta olmasına karşın, aslında 1940'larda transistörün icat edilmesiyle hayata girmiştir. Bu icat ve buna bağlı gelişen cihazlar nedeniyle, yarıiletkenler katıhal fiziğinde en çok çalışılan konu olmuştur.

Yarıiletkenler katıların en ilginç ve en önemli sınıfını oluştururlar. Yarıiletkenler yalıtkanlardan elektrik ve optik özellikleri bakımından farklıdırlar. Yarıiletkenlerde iletkenlerdekine tersine, sıcaklık ve yabancı madde yoğunluğu arttıkça elektriksel öz direnç azalmaktadır. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenliğin de artmasına karşın, iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalmaktadır. Bu durum, yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en belirgin özelliktir. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin öz dirençleri  $10^{-2}$ - $10^9$  ohm.cm arasındadır.

Yarıiletkenlerin belirgin özelliklerinden biri de mutlak sıfır sıcaklığında (0K'de) iyi bir yalıtkan olmalarıdır. Bu durumda iletim bandı tamamen boş olup, dolu valans bandından yasak enerji aralığı kadar ayrılmıştır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı yaklaşık 4eV değerinden küçüktür.

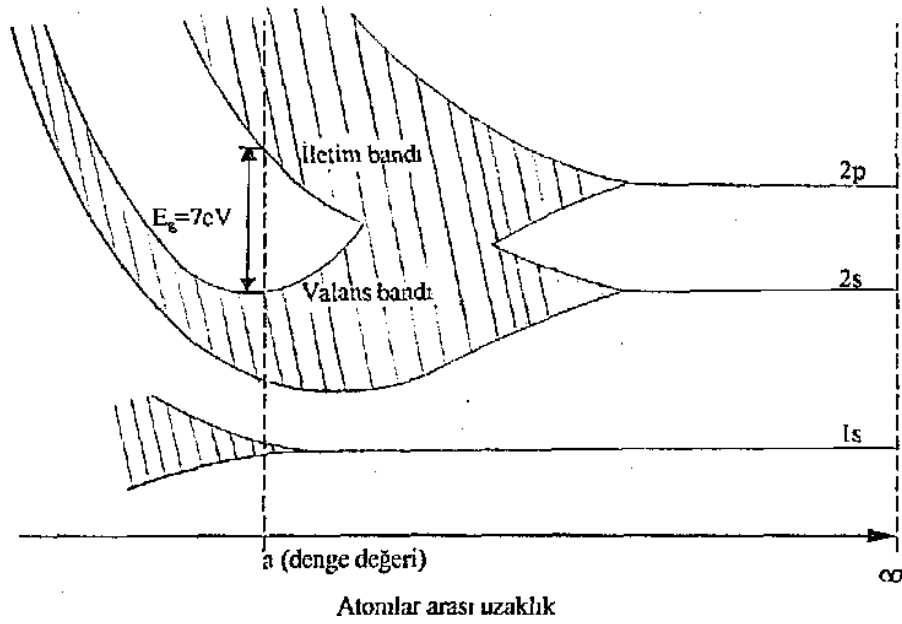
Günümüzde özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik tablonun IV. grup elementleri olan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) materyalleridir. Yine bu grupta olan karbon elmas yapıda iken yalıtkan; kalay, gri kalay yapısında iken yarıiletkenidir. IV. grup elementleri kovalent kristallerdir.

Yarıiletkenlerin diğer önemli bir sınıfını da III-V grup ikili (binary) bileşikler oluşturur. Bu gruba GaAs, GaP, InSb, InAs örnek olarak verilebilir. Böyle bileşikler kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. III-V grup bileşiklerindeki bağlanma tipi de ağırlıklı olarak kovalenttir.

II-VI grup bileşiklerinde ise bağlanma iyonik ve kovalenttir. Bu bileşikler hem kübik (sphalerite) hem de hegzagonal (wurtzite) yapıda kristallenirler. Bu grubun önemli bileşikler CdS, CdZnS, ZnS, CdSSe bileşikleridir. (Omar 1975 ve Durlu 1992)

## 2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı

Atomlar birbirlerinden sonsuz uzaklıkta bulduklarında birbirlerinden bağımsızdırlar ve her bir atomun kendine ait enerji seviyesi vardır. Elektronlar bu enerji seviyelerinde Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler. Örneğin karbon (C) atomunun altı elektronu vardır. Karbon atomu için elektron konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^2$  şeklindedir. En dış yörüngede ( $n=2$ ) iki tanesi s seviyesinde ve iki tanesi p seviyesinde olmak üzere toplam dört tane valans elektronu bulunmaktadır.



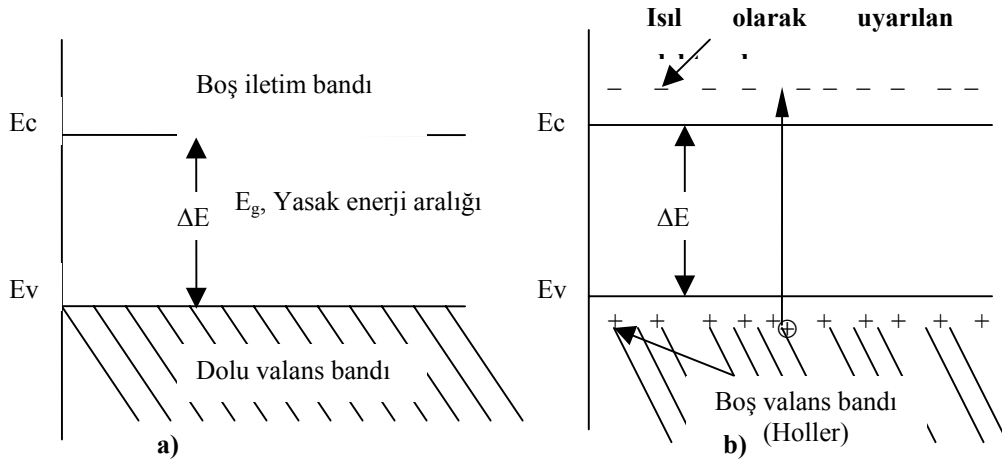
Şekil 2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak elmasın enerji-bant diyagramı (McKelvey, 1966)

Atomların bir katıyı oluşturacak şekilde bir araya geldikleri zaman neler olacağını bilmek gerekir. Serbest haldeki atomlar kristal yapıyı oluşturmak üzere birbirine yaklaştırıldığında, elektron dalga fonksiyonları en dış yörüngelerden başlayarak üst üste biner ve elektronlar aynı anda iki atoma birden ait olur. Böyle bir durum Pauli dışarlama ilkesine aykırı olduğundan, elektronlardan birinin kuantum şartlarının farklı olması gerekir. Bunun için de, elektronların enerji seviyelerinin yarılması gerekir. Bu yarılmış enerji seviyeleri arasındaki uzaklık  $10^{-19}$ eV civarında çok küçük bir değerdedir. Bu nedenle, enerji bölgesi sürekli bir yapı gibi kabul edilerek enerji bandı adı verilir. Elektron durumlarının enerji

dağılımı, atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Karbon kristaline ait bant yapısının oluşumu Şekil 2.1’de verilmektedir.

Elektronların dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşmeleri sonucu olarak dış yörüngelere ait enerji bantları, iç yörüngelerdeki enerji bantlarından daha geniştir. İç yörüngelerdeki elektronlar komşu atomlardan daha az etkilenmekte ve böylece bu elektronların çekirdeğe bağlanma enerjileri daha büyük olmaktadır. Yarılmadan sonra dış bantlar üst üste binebilir. Genellikle dış bantlarda kuantum durumları ya boş ya da kısmen doludur. Bantlar oluşuktan sonra bantlar arasında elektron geçişleri başlar ve istatistiksel denge kuruluncaya kadar devam eder. Elektronlar ile tamamen dolu banda valans bant, bu bandın üzerindeki tamamen boş banda ise iletim bandı adı verilir. Elektronlar bu iki bant arasında bulunamazlar.

Bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklığında tamamen dolu olan valans bandındaki elektronlar ışıkla veya mutlak sıcaklıktan itibaren sıcaklık artırılarak uyarıldıkları zaman üstteki iletim bandına geçerler ve geride hol (hole) adı verilen boşluk bırakırlar. Böylece elektriksel ilettime hem elektronlar hem de holler katkıda bulunurlar katkıda bulunurlar.



**Şekil 2.2.** Bir yarıiletkenin a) 0 °K'deki ve b) oda sıcaklığındaki iletim ve valans bantları (McKelvey, 1966)

Bir yarıiletkenin 0 °K'deki ve oda sıcaklığındaki en basit bant yapısı Şekil.2.2’de gösterilmektedir. İletim bandının alt sınır enerjisi  $E_c$ ,

$$E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2-1)$$

ile verilmektedir.

Burada;

k, dalga vektörünü

$m_e^*$ , elektronun etkin kütleini

$E_g$ , yasak enerji aralığını göstermektedir.

Valans bandının üst sınırı, sıfır enerji seviyesi seçilmiştir. Bu durumda valans band enerjisi  $E_v$  ise

$$E_v = - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2-2)$$

ile verilir. Burada;  $m_h^*$ , holün etkin kütleini göstermektedir.

### 2.3. Taşıyıcı Yoğunluğu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerdeki elektron ve hollere genellikle serbest taşıyıcı ya da kısaca taşıyıcı denir. Taşıyıcıların sayısı, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirleyen önemli bir özelliğidir. Taşıyıcıların sayısını belirlemek için basit istatistiksel sonuçlardan yararlanır. Bunlardan biri olan Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2-3)$$

ile verilir.

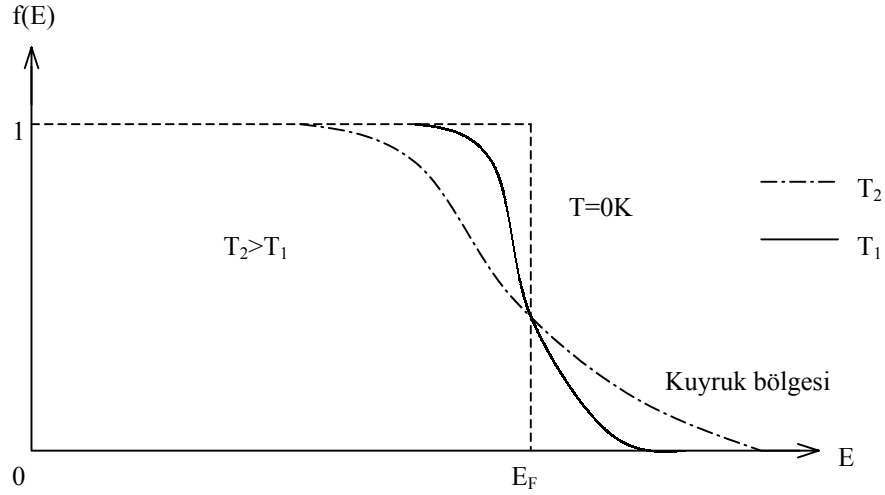
Burada;  $E_F$ , Fermi enerji seviyesini

$k_B$ , Boltzmann sabitini göstermektedir.

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

$T \rightarrow 0K$  olduğu durumu ele alırsak,  $E < E_F$  için  $(E - E_F)/k_B T \rightarrow -\infty$  ve  $E > E_F$  durumu için de  $(E - E_F)/k_B T \rightarrow \infty$  olur. Böylece  $f(E < E_F) = 1$  ve  $f(E > E_F) = 0$  olur. Bu durum Şekil 2.3'te belirtilmiştir. Buna göre  $E_F$  nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve  $E_F$  nin üstündeki tüm durumlar ise boştur.

$T > 0K$  ve  $E = E_F$  durumu için düşünülecek olursa, olasılık  $f(E) = 1/2$  olacaktır. Yani olasılık yüzde ellidir.



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

$(E - E_F) \gg kT$  olması durumunda ise, denklem (2-3) Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür. Bu fonksiyon

$$f(E) = e^{-\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2-4)$$

bağıntısı ile verilir. Yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler için bu dağılım fonksiyonu kullanılır.

İletim bandındaki elektronların yoğunluğunu hesaplayalım.  $E$  enerji seviyesinde  $E + dE$  enerji aralığındaki durumların yoğunluğu  $g_e(E)dE$ 'ye eşit olup, burada  $g_e(E)$  elektron durum yoğunluğudur. Bu durumların her birindeki bulunma olasılığı  $f(E)$  ise; bu enerji aralığında bulunan elektronların yoğunluğu da  $f(E)g_e(E)dE$ 'ye eşit olacaktır. Tüm iletim bandındaki elektronların yoğunluğu ise,

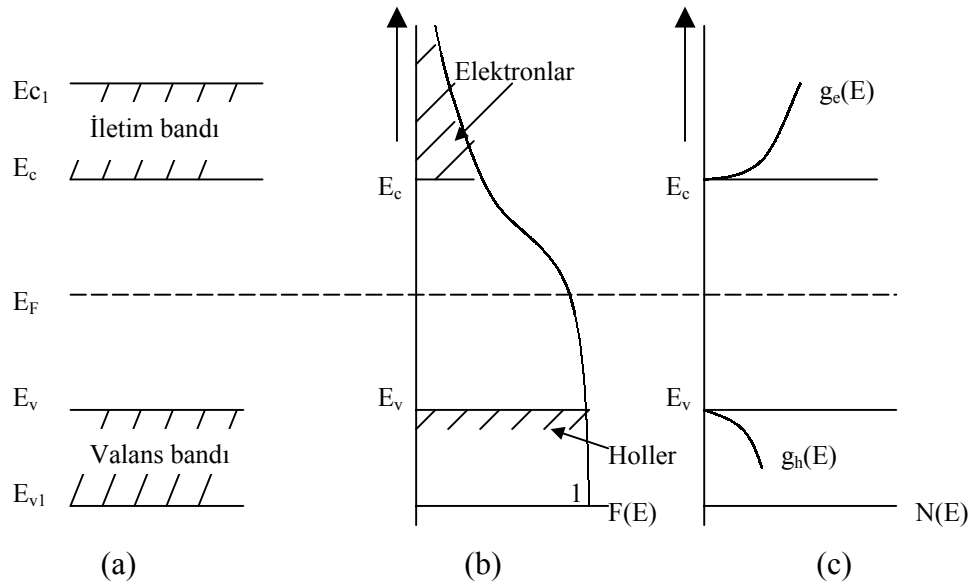


$$n = \int_{E_c}^{E_{c1}} f(E)g_e(E)dE \quad (2-5)$$

olur. Burada;

$E_c$ , iletim bandının alt enerji seviyesini

$E_{c1}$ , iletim bandının üst enerji seviyelerini göstermektedir (Şekil 2.4) (Omar, 1975).



**Şekil 2.4.** a) İletim ve valans bantları

b) Dağılım fonksiyonu

c) Elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar, 1975)

Elektron durum yoğunluğu,

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (2-6)$$

ile verilir.  $E < E_g$  olursa,  $g_e(E)$  belirsizliğe gider. Ancak,  $E_g < E$  ise  $g_e(E)$  sonludur.

Valans bandının üst sınırı sıfır enerji kabul edilerek, (2-5) denklemindeki  $E_c$  ve  $E_{c1}$  sınırları yerine sırasıyla  $E_g$  ve  $\infty$  değerlerini kullanarak, (2-6) denklemini (2-5) denkleminde yerine yazarsak,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_F/k_B T} \int_{E_g}^{\infty} (E - E_g)^{1/2} e^{-E/k_B T} dE \quad (2-7)$$

elde edilir ve bu integral sınırlar değerlerine göre alınır, elektron yoğunluğu,

$$n = 2 \left( \frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g - E_F}{k_B T}} = N_c e^{-\frac{E_g - E_F}{k_B T}} \quad (2-8)$$

olarak elde edilir.  $N_c$  iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu olarak tanımlanır. Eksponansiyel olmayan terim, eksponansiyel terime göre sıcaklıkla daha yavaş bir şekilde değişir (Nag, 1990; Omar, 1975).

Aynı şekilde valans bandında hollerin yoğunluğu ise,

$$p = \int_{E_v}^{E_{v1}} (1 - f(E)) g_v(E) dE \quad (2-9)$$

ile bulunur.

Burada;

$g_v(E)$ , hol durum yoğunluğunu,

$g_v(E)dE$ , holler için  $(E, E+dE)$  enerji bölgesinde durumların sayısını

$E_v$ , valans bandının alt enerji değerini

$E_{v1}$ , valans bandının üst enerji değerini göstermektedir.

Buradan yarıiletkenin valans bandındaki hol yoğunluğu  $p$ ,

$$p = 2 \left( \frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_F - E_v}{k_B T}} = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{k_B T}} \quad (2-10)$$

ile verilir (Omar, 1975).

Has yarıiletkende elektron yoğunluğu ile hol yoğunluğu birbirine eşittir. Çünkü, valans bandındaki bir elektron ısı uyarılmayla iletim bandına çıkarsa valans bantta bu elektrona karşılık sadece bir tane hol oluşur. Bu nedenle iletim bandındaki elektron yoğunluğu ( $n$ ) valans bandındaki hol yoğunluğuna ( $p$ ) eşit ve çarpımları sabit olup

$$n = p \quad (2-11)$$

$$n.p = n_i^2(T) \quad (2-12)$$

ile verilir. Bu yasaya mass-action yasası denir (Sze, 1981). Burada  $n_i$  has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğudur. Elektron ve hollerin taşıyıcı yoğunluklarını (2-12) de yerine yazarsak,

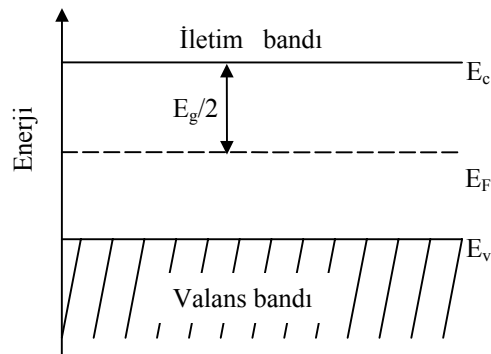
$$n_i(T) = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2-13)$$

elde edilir. Verilen bir yarıiletken için yasak enerji aralığı ve etkin kütleler hemen hemen sabit olarak kabul edildiği zaman toplam taşıyıcı yoğunluğu  $n_i$  sadece sıcaklığa bağlıdır.

Mutlak sıfır sıcaklıkta bir katının elektronlarının Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye  $E_F$  Fermi enerji seviyesi denir. Has bir yarıiletken için elektron ve hol yoğunluğu birbirine eşit olacağından, (2-8) ve (2-10) denklemleri (2-11) denkleminde yerine yazılırsa,

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \left( \ln \frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2-14)$$

elde edilir. Denklemin sağ tarafındaki ikinci terim birincinin yanında ihmal edilirse, has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi Şekil 2.5'te görüldüğü gibi yasak enerji aralığının ortasında yer alır.



**Şekil 2.5.** Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi ( $E_v=0$  ve  $m_e^* = m_h^*$  kabul edilerek çizilmiştir)

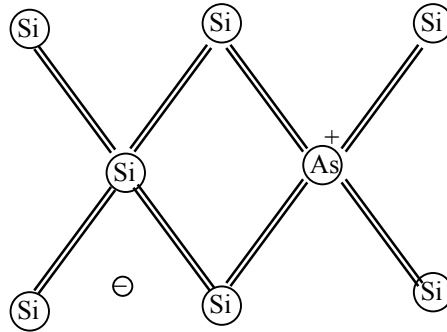
## 2.4. Katkılı (Extrinsic) Yarıiletkenler

Bir çok uygulamada has yarıiletkenin yanı sıra, sadece bir tek taşıyıcı tipinin etkin olacağı numunelere ihtiyaç vardır. Çünkü, yarıiletken içersine katılan katkı atomları ile elektriksel özelliklerini büyük ölçüde değiştirebiliriz. Bu nedenle katkılama işlemi oldukça önemlidir. Bir yarıiletken uygun katkı elementleri ile katkılıandığında çoğunluk taşıyıcıları ya holler ya da elektronlar olan bir numune elde edilir.

Katkı atomlarının IV. grup elementleri olan silisyum (Si) ve germanyumdaki (Ge) etkilerini inceleyelim. Silisyum ve Germanyum'un kristal yapısı elmas yapıdadır. Silisyumu ele alacak olursak, Si kristalinin her atomu komşu dört atomla kovalent bağlı olup valans elektronu dört tanedir. V. grup elementlerinin (P, As, Sb gibi) valans elektronu beş tanedir. Bu gruptan bir katkı elementi olan arsenik (As) örgünün atomlarından biriyle yer değiştirirse, dört kovalent bağı tamamladıktan sonra geriye bir valans elektronu kalır. Bu elektron bağ yapmaz, ancak çok zayıf bir kuvvetle As atomuna bağlıdır. As atomunun yapıya girmesiyle kristal fazladan bir elektron kazandığı için bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken denir (Kittel, 1996). Şekil 2.6'da Si kristaline As atomunun katkılanması görülmektedir.

Kristale katkılanan atomlara elektron verici anlamında donör ve katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyelerine de donör enerji seviyesi denir.

Donörün iyonlaşma enerjisinin hesabı Bohr atom modeli kullanılarak yapılır. Hidrojen atomunun iyonizasyon enerjisi,



Şekil 2.6. Silisyum kristaline arsenik atomunun katkılanması (Kittel, 1996)

$$E_H = -\frac{e^4 m_e^*}{8\varepsilon_0^2 \hbar^2} = -13.6\text{eV} . \quad (2-15)$$

olarak ifade edilir.

Katkılı bir yarıiletkende, her bir yapıya fazladan giren Si atomu için bağlanma enerjisi,

$$E_b = -\frac{13.6}{\varepsilon_r^2} \left( \frac{m_e^*}{m_e} \right) \text{eV} \quad (2-16)$$

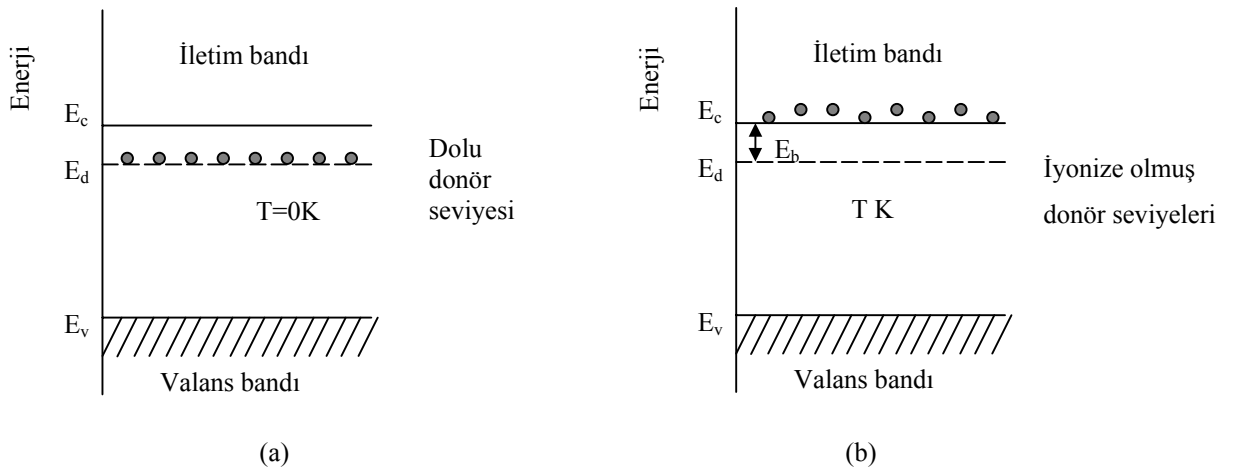
olarak ifade edilir.

Burada;  $m_e$ , elektronun kütesini

$m_e^*$ , elektronun etkin kütesini

$\varepsilon_r$ , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.

Donörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının biraz aşağısında bulunur. Donör atomları oda sıcaklığında iyonizedir ve iletim bandına çok az bir enerji ile uyarılırlar. Bu enerjiye katkılanan atomun iyonlaşma enerjisi denir (Allison, 1990). Şekil 2.7'de n-tipi bir yarıiletkenin 0K ve yüksek sıcaklıklardaki bant yapısı gösterilmektedir.

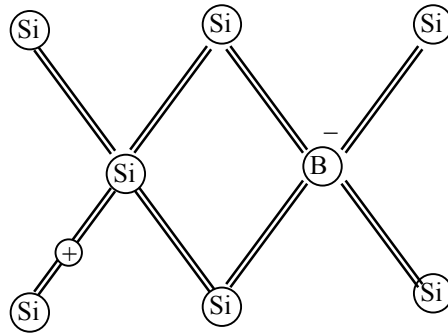


Şekil 2.7. n-tipi bir yarıiletkenin a) 0K'de ve b) yüksek sıcaklıklarda bant yapısı (Allison,1990)

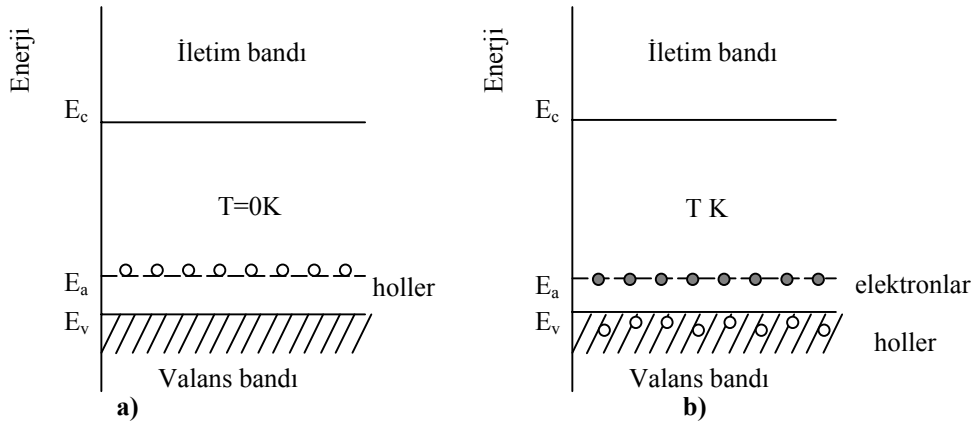
Silisyuma katkılanan donörlerin iyonizasyon enerjileri, P için  $0.045\text{eV}$ , As için  $0.049\text{eV}$  ve Sb için ise  $0.039\text{eV}$ 'tur. Germanyuma katkılanan donörlerin iyonizasyon enerjileri, P için  $0.012\text{eV}$ , As için  $0.0127\text{eV}$  ve Sb için ise  $0.0096\text{eV}$  tur (Kittel, 1996).

Diğer bir katkılı yarıiletken tipi de, IV. grup elementlerinden silisyum ve germanyuma, periyodik tablonun III. grup elementlerinin (B, Al, Ga, In gibi) katkılanmasıyla elde edilir. Bu tip yarıiletkenlere de p-tipi yarıiletken denir.

Silisyum kristaline bor (B) atomu katkılanması durumunu göz önüne alalım. Bor atomu üç tane valans elektronuna sahiptir ve silisyuma katkılanıldığında elektron bağlarından biri boş kalır (Şekil 2.8). Bu boşluk yani hol bir diğer bağlanmadan kapılan bir elektronla doldurulabilir ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket eder. Yani çoğunluk taşıyıcıları hollerdir.



Şekil 2.8. Silisyum kristaline bor atomunun katkılanması (Kittel, 1996)



Şekil 2.9. p-tipi bir yarıiletkenin (a)  $0\text{K}$ 'de (b) yüksek sıcaklıklarda bant yapısı (Allison, 1990)

B, Al, Ga ve In gibi üç valanslı katkı atomları, komşu atomlarla kovalent bağı tamamlayabilmek için valans bandından elektron alıp geride bir boşluk bıraktıkları için alıcı anlamında akseptör olarak adlandırılırlar ve buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir. Akseptör seviyeleri Şekil 2.9'da gösterildiği gibi enerji aralığında yer alır ve valans bandına yakındır.

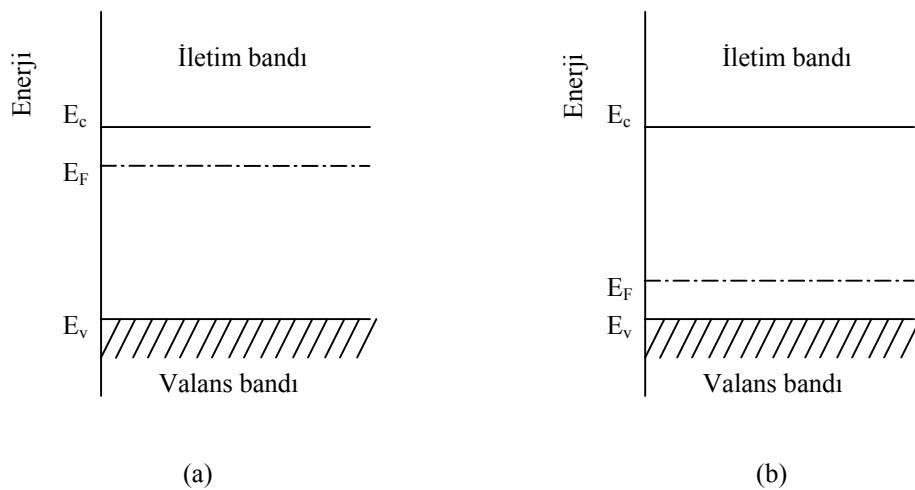
Bir akseptör iyonlaştığında bir boşluğun serbest kalması için enerji verilmesi gerekir. Enerji bant diyagramında görüldüğü gibi bir elektron enerji aldığı anda bandın üst tarafına çıkar, boşluk ise enerji aldığı anda aşağı iner.

Silisyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0.045eV, Al için 0.057eV, Ga için 0.065 ve In için ise 0.157eV'tur. Germanyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0.0104eV, Al için 0.0102eV, Ga için 0.0108 ve In için ise 0.0112eV'tur (Kittel, 1996).

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi has yarıiletken durumdakinden farklıdır ve yeri katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişir. n-tipi yarıiletkende iletim bandına, p-tipi yarıiletkende valans bandına yakındır (Şekil 2.10).

Katkılı yarıiletkenlerde aynı yarıiletken materyal için, n-tipi veya p-tipi olma durumuna göre, taşıyıcı yoğunlukları arasında

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2 (T) \quad (2-17)$$



Şekil 2.10.a) n-tipi yarıiletkenlerde b) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri

bağıntısı vardır. Bu bağıntı belirli bir sıcaklıkta elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit ancak, toplamlarının farklı olabileceğini ifade eder. Taşıyıcıların sayıları uygun katkılama yapılarak, birbirlerine göre arttırılabilir veya azaltılabilir.

## 2.5. Mobilite ve Elektriksel İletkenlik

Yarıiletkenlerde sıkça kullanılan önemli bir nicelik ise mobilitedir. Bir yarıiletkene elektrik alan uygulandığında, elektron ve hollerin sürüklenme hızları, elektrik alanın büyüklüğü ile orantılıdır ve bu orantı sabiti mobilitedir. Yani, birim elektrik alan başına düşen yüklü parçacığın sürüklenme hızı mobilite olarak adlandırılır. Yarıiletkenlerdeki elektron ve hol mobiliteleri aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} = \frac{v_e}{E} \quad (\text{elektronlar için}) \quad (2-18)$$

$$\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*} = \frac{v_h}{E} \quad (\text{holler için}) \quad (2-19)$$

Burada;

$\tau_e$ , elektronlar için çarpışmalar arası geçen süre

$\tau_h$ , holler için çarpışmalar arası geçen süre

$v_e$ , elektronun sürüklenme hızını

$v_h$ , holün sürüklenme hızını

$E$ , uygulanan elektrik alanı göstermektedir.

Mobilite, yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır. İyonize katkı atomlarının ve fononların bulunması, serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür ve çarpışma sayısını artırır. Bu durum mobilitenin azalmasına neden olur. Elektronun çarpışmalar arası geçen süre büyük ve etkin kütlesi küçük olduğundan mobilitesi büyüktür (Omar, 1975).

Elektriksel iletkenlik, yarıiletkenlerin en ilgi çekici özelliklerinden biridir. Elektrik akımına hem elektronlar hem de holler katkıda bulunurlar. n-tipi bir yarıiletkene elektrik alanı uyguladığımız zaman, elektronlar elektrik alanın



tersi yönünde hareket ederek net bir elektrik akımı oluştururlar. Bu elektriksel iletkenlik

$$\sigma_e = \frac{ne^2\tau_e}{m_e^*} \quad (2-20)$$

ile verilir.

Burada;  $n$ , elektronların taşıyıcı yoğunluğunu göstermektedir.

Denklem (2-18) ve (2-20) birleştirilirse, iletkenlik,

$$\sigma_e = ne\mu_e \quad (\text{elektronlar için}) \quad (2-21)$$

$$\sigma_h = pe\mu_h \quad (\text{holler için}) \quad (2-22)$$

bulunur. Denklemden de görüldüğü gibi elektriksel iletkenlik, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite ile orantılıdır.

Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende, elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu olan  $\mathbf{J}$ ,

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_e + \mathbf{J}_h = e(n\mu_e + p\mu_h)\mathbf{E} \quad (2-23)$$

ile verilir. Elektriksel iletkenlik, birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlandığından

$$\sigma = \frac{\mathbf{J}}{\mathbf{E}} \quad (2-24)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlik (2-23) ile kıyaslandığında, elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2-25)$$

şeklinde yazılır. Has yarıiletkenler için  $n=p=n_i$  olduğundan, (2-25) denklemi yeniden yazılırsa

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2-26)$$

ve (2-13) denkleminde verilen  $n_i$  ifadesi (2-26) denkleminde yerine yazılırsa

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2-27)$$

elde edilir. Eksponansiyel terimin dışındakiler  $\sigma_{oi}$  ile gösterilirse, has yarıiletken için elektriksel iletkenlik,

$$\sigma_i = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2-28)$$

şeklinde bir bağıntı olarak elde edilir.

Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik

$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \quad (2-29)$$

şeklinde yazılabilir.

Burada;  $E_k$ , katkı atomlarının enerji seviyesini

$\sigma_{ok}$ , yarıiletkene bağlı bir sabiti göstermektedir.

Genelde bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik  $\sigma_t$ ,

$$\sigma_t = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} + \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \quad (2-30)$$

biçiminde yazılabilir. Yüksek sıcaklıklarda ilk terim etkili olur ve yarıiletken has yarıiletken özelliği taşır. Ancak düşük sıcaklıklarda ikinci terim etkili olur ve katkılı bölgeye geçiş olur.

Bu çalışmada elde edilen filmlerin iletkenlik tipleri pratik bir metot olan sıcak-uç (hot-probe) metodu kullanılarak incelenmiştir. Bu metotta yarıiletkenin yüzeyine aralarında belli bir uzaklık olmak üzere iki metal uç dokundurulur. Uçlardan biri ısıtılır, diğeri ise oda sıcaklığında bırakılır. Böylece yarıiletkenin ısınan bölgesindeki serbest yüklerin kinetik enerjisi artar ve soğuk bölgelere doğru hareket ederler. Isıtılan metal uca voltmetrenin pozitif ucu, diğeri metal uca ise voltmetrenin negatif ucu bağlandığında; voltmetrenin pozitif yönde sapması yarıiletkenin n-tipi olduğunu ve voltmetrenin negatif yönde sapması yarıiletkenin p-tipi olduğunu gösterir (Bar-Lev, 1993). Elde edilen bütün filmlerin iletkenliğinin n-tipi olduğu bu metot uygulanarak belirlenmiştir.

### 3. FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

#### 3.1. Giriş

Yarıiletken filmler farklı yöntemlerle elde edilmektedir. Ekonomik ve kolay bir yöntem olan spray-pyrolysis yöntemi ile ilk filmi elde etme çalışmaları 1940'lı yıllara dayanmaktadır. Mochel 1951 yılında hava yardımıyla  $\text{SnCl}_2$  çözeltisini püskürterek  $\text{SnO}_2$  filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman spray pyrolysis yöntemiyle CdS filmini elde etmiştir. Bazı yarıiletken filmlerin ışığa duyarlı olması, bunların güneş pili olarak üretilmesini gündeme getirmiş ve de Ma, Fahrenburch ve Bube tarafından spray-pyrolysis yöntemi ile ilk güneş pilleri CdS/CdTe yapılmıştır (Aybek, 1996). 1970 yılından itibaren ise bu yöntemle üçlü, dördü ve beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır.

#### 3.2. Spray-Pyrolysis Yöntemi

Spray-pyrolysis yöntemi, kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme ya da sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Spray-pyrolysis yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir.

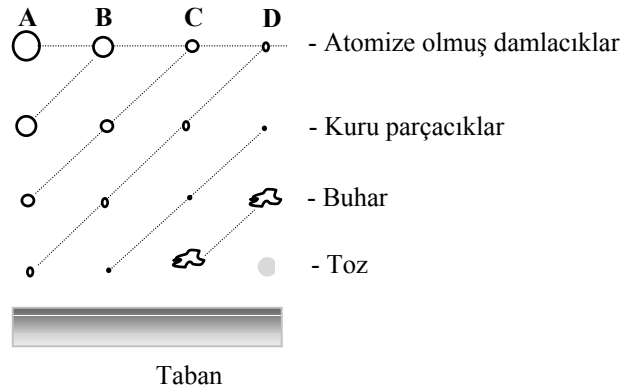
Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe, püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği, taşıyıcı gaz ve püskürtme işleminden sonraki soğutma hızıdır.

Çözelti damlacıklarının film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaştırılmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda uniform bir damlacık boyutu elde edilemeyebilir. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşmaması onların kütlelerine bağlıdır. Damlacıkların boyutlarının farklı olmasından dolayı farklı depozisyon yöntemleri vardır (Şekil 3.1).

Şekil 3.1’de A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Damlacıkların çevresinden absorpladığı ısı tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli değildir. Damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak buharlaşır ve filmi oluşturacak kimyasal reaksiyon oluşmaz. Damlacığın taban üzerinde belirli bir yere buharlaşması sonucu tabanın sıcaklığı düşer. Böylece yüzeyi pürüzlü ve kötü bir film oluşur.

B sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A sürecindekiyle göre daha küçüktür ve damlacık tabana ulaşmadan içerisindeki su buharlaşır ve tabana ulaşan damlacıkların bazıları da yoğunlaşır. Damlacıkların buharlaşması için gerekli ısı azdır. Bu süreçte oluşan filmlerin yüzeylerinde delik ve çatlaklar oluşur.

C sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları A ve B sürecindekiyle göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar tabana ulaşmadan önce tamamen buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir. Bu heterojen reaksiyon olayı, yüzeyde oluşan reaksiyon moleküllerinin tabana difüzyonu, yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe ve desorbe olması, molekülün örgü içerisinde birleşmesi, tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.



Şekil 3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri (Siefert, 1984)

D sürecinde, damlacıkların boyutları öyle küçüktür ki tabandan uzakta tabana ulaşmadan erir ve buharlaşırlar. Moleküller tabana toz halinde tutunduğundan film oluşumunu bozarlar ve bu süreçte de iyi bir film oluşamaz.

Bu süreçlerin hepsinde de polikristal film elde edilir, ancak en ideal film C sürecinde oluşmaktadır.

Spray-pyrolysis yönteminde taban olarak silisyumlu camlar ve metaller kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan metal tabanlar paslanmaz çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metallerdir. Ayrıca taban olarak payreks cam, seramik, plastik ve polimerler de kullanılmaktadır.

Spray-pyrolysis yöntemi ile film elde etmenin diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları olmasına karşın; ekonomik ve kolay bir yöntem olmasının yanında elde edilecek filmlerin çözelti olarak hazırlanıp püskürtülmesinden dolayı, çözeltiye istenen miktarda katkı yaparak filmin fiziksel özelliklerini değiştirebilmek gibi avantajları da vardır.

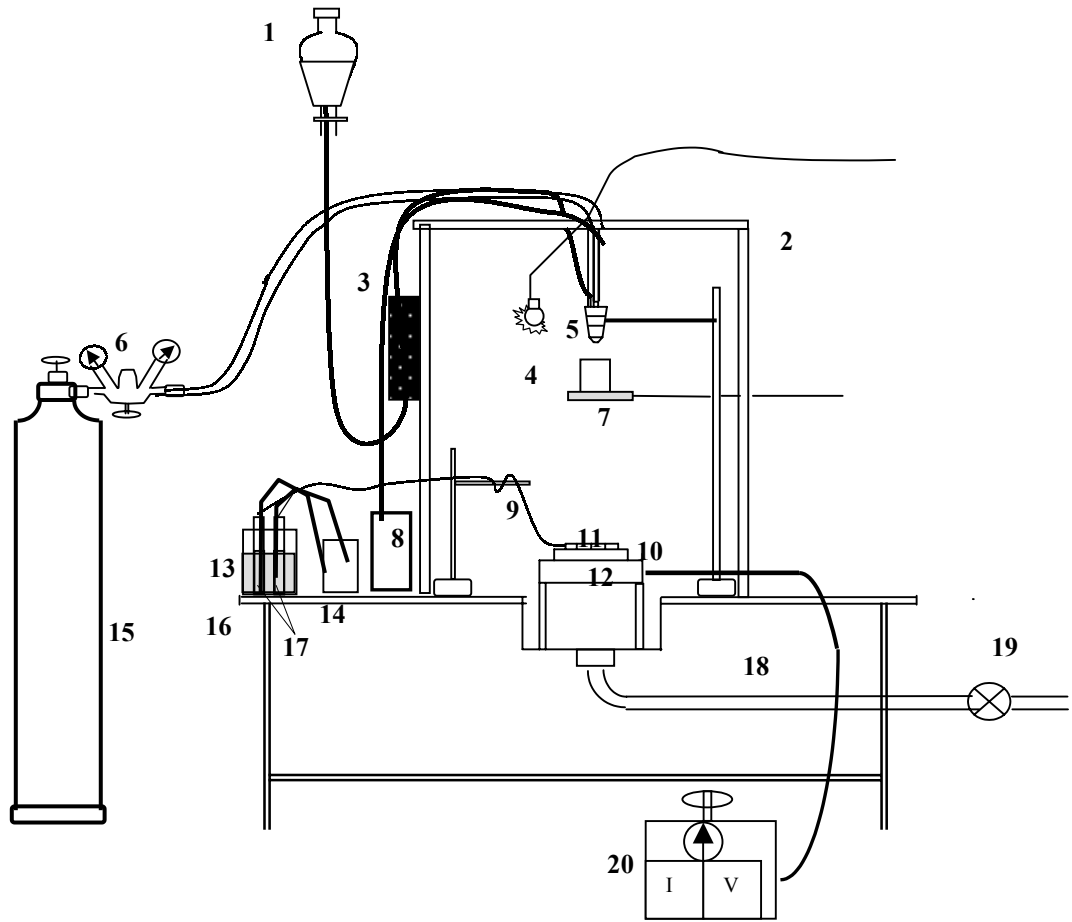
### **3.3. Spray-Pyrolysis Yöntemi ile Katkısız CdZnS ve In Katkılı CdZnS Filmlerinin Elde Edilmesi**

Katkısız CdZnS ve In katkılı CdZnS filmleri Şekil 3.2'de gösterilen spray-pyrolysis deney setinde elde edilmiştir. Burada (1) çözelti kabını, (2) püskürtme odasını, (3) ayarlanabilir flowmetreyi, (4) elektrik lambası, (5) püskürtme başlığını (ultrasonik), (6) azot gazı ve püskürtme basıncı göstergelerini, (7) püskürtme başlarken ve sona erdiğinde damlaları önleyici sürgülü kabı, (8) ultrasonik kontrol ünitesini, (9) demir-konstantan termokuplu, (10) bakır bloğu, (11) payreks cam tabanları, (12) ısıtıcıyı, (13) buzlu su kabını, (14) dijital multimetreyi, (15) azot gazı tüpünü, (16) masayı, (17) civalı deney tüplerini, (18) püskürtme odasından dışarı atık gaz çıkışını, (19) vantilatörü ve (20) ayarlanabilir akım kaynağını (varyağı) göstermektedir.

#### **3.3.1. Püskürtme kabini**

Şekil 3.2'de görülen püskürtme kabini  $80 \times 80 \times 80 \text{cm}^3$  ebatlarında 2cm kalınlığında suntadan yapılmış ve çelik masa üzerine sabitlenmiştir. Ön yüzünde açılıp kapanabilen bir pencere vardır. Kabinin altında bulunan bir lavabo ve buna bağlanan aspiratör ile püskürtme sırasındaki atık gazlar dışarıya atılmaktadır.

Kabinin üstünden çözelti ve azot gazını taşıyan hortumlar ve elektrik lambasının kablosu için giriş yeri, sol yüzeyinde istenmeyen çözelti damlacıklarını almak için hazırlanan metal bir blok üzerine kesilen kurutma kağıtları için giriş yeri ve termokupl giriş yerleri ve sağ yüzeyinde sürgülü kap ile ısıtıcıya giren elektrik kabloları için giriş yeri bulunmaktadır. Püskürtme odasının içerisinden dışarıya ısı kaybını azaltmak için kabinin içi alüminyum folyo ile kaplanmıştır.



Şekil 3.2. Spray-pyrolysis deney seti

### 3.3.2. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü

Isıtıcı olarak muhafazalı direnç teli ve 5kW'lık ayarlanabilen bir varyak kullanılmıştır. Direnç telini muhafaza etmek için ytong bloklar kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlamak için 15x15x1,5 cm<sup>3</sup> ebadında yüzeyi düz bakır blok direnç teli üzerine yerleştirilmiştir. Ytongların arası ısı kaybını önlemek için direnç telinin şekline göre biçimlendirilmiştir.

Cam tabanlar üzerindeki sıcaklığı ölçmek için Thurlby 1503 model Digital Multimeter bağlanmış ve demir-konstantan termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümleri için demir-konstantanın gerilim sıcaklık tablosundan yararlanılmış ve 0°C referans sıcaklığı buzlu su ve civadan oluşan bir sistemle sağlanmıştır.

### 3.3.3. Püskürtme başlığı

Püskürtme başlığı, püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılır. Püskürtme işlemi sırasında püskürtme gazının yardımıyla, püskürtme başlığının ucunda oluşan vakumla, çözeltinin atomize edilmesini sağlar. Spray-pyrolyis yönteminde, püskürtme işlemi payreks camdan veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı ile yapılmaktadır. Şekil 3.3'te paslanmaz çelikten yapılmış Lechler Ultrasonik Atomizer US1 marka püskürtme başlığı ve aerodinamiği gösterilmiştir. Deneyde taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır.

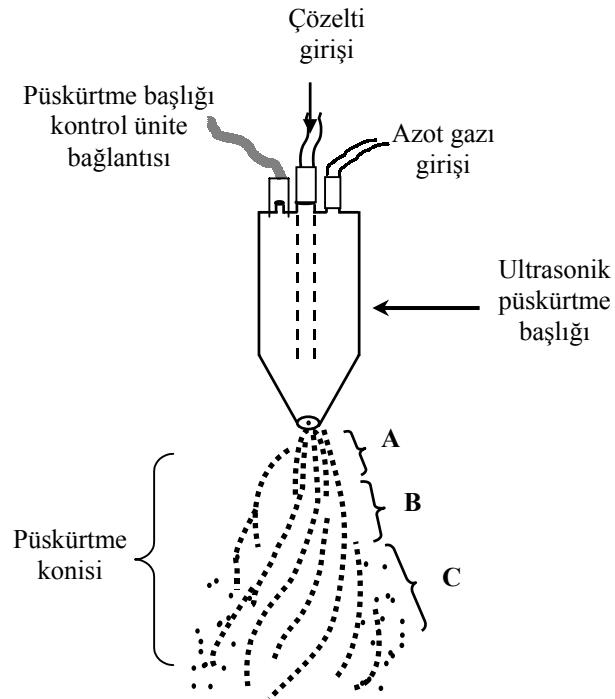
Damlacıklar tabana ulaşmaya kadar değişik safhalardan geçer. Bu safhalar Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

A bölgesinde, çözelti azot gazı tarafından ivme kazandırılır. Akış girdaplı ve koni şeklindedir. Damlacıklar sıkışık halde bulunurlar.

B sürecinde, azot gazı girdaplı akış yapan çözeltiyeye kesme kuvvetleri uygulanır ve sonuçta atomize damlacıklar oluşur. Damlacıkların hızı, A bölgesindekilere göre düşüktür.

C bölgesi tabana daha çok yakındır. Bu yüzden istenmeyen bir durum ortaya çıkarmaktadır. Bu bölgenin oluşumu, püskürtücü ucundaki aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortulardan kaynaklanmaktadır. Böylece, bunların oluşumu





**Şekil 3.3.** Spray-pyrolysis yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı (ultrasonic spray-head ) ile püskürtme konisinin şematik gösterimi

neticesinde, bu bölgede, akış bozulmaktadır ve düşük hızlı damlacıklar görülmektedir (Zor,1982). Bu nedenle çözeltinin akıtıldığı hortumda ve püskürtme başlığında oluşan tortuları önlemek için, her püskürtme sonunda, çözeltinin akıtıldığı hortum ve püskürtme başlığı, saf su geçirilerek temizlenmelidir. Bu bölgedeki damlacıkların hızı A ve B bölgelerindeki damlacıkların hızlarından daha düşüktür. Bu nedenle, çözelti geniş bir yüzeye dağılmaktadır ve daha küçük parçalara ayrılmaktadır.

Damlacıklar sıcak tabana ulaştığı anda, kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir. Filmler elde edilirken püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafe 28 cm olarak seçilmiştir.

### 3.3.4. Püskürtme basıncı

Çözeltinin atomize edilmesini sağlayan basıncı  $0.2\text{kgcm}^{-2}$  olan azot ( $\text{N}_2$ ) gazıdır. Azot gazı basıncı, azot tüpü üzerinde bağlantılı ve el ile kontrol edilebilen  $(0-1)\text{kgcm}^{-2}$  aralıklı bir manometre yardımı ile istenilen değerde sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı da, azot tüpü ile bağlantılı olan  $(0-300\text{kgcm}^{-2})$  aralıklı diğer bir manometreden kontrol edilmiştir. Basınç değerlerinin artırılması cam tabanların hızlı soğumasına, azaltılması da bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır.

### 3.3.5. Çözelti akış hızı

Çözelti akış hızı elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Püskürtülecek çözeltilerin akış hızları, deneme yanılma yolu ile belirlenmiştir. Çözelti akış hızlarının artırılması gözenekli filmlerin oluşmasına ve azaltılması ise enerji ve zaman kaybına neden olmuştur. Kullanılan spray-pyrolysis deney setinde çözelti akış hızını istediğimiz değerde tutan bir flowmetre kullanılmıştır. En uygun akış hızı ise yapılan denemeler sonucunda  $2\text{ mldak}^{-1}$  olarak seçilmiştir.

### 3.3.6. Çözeltilerin hazırlanması

Filmlerin içerisinde bulunması istenilen Cd, Zn, S ve In elementlerini içeren bileşiklerin kimyasal tuzları, deiyonize su içerisinde ayrı ayrı çözülerek belirli molaritelerde çözeltiler hazırlanmıştır.

Her çözelti hazırlanırken homojenliği sağlamak için bileşikler ilk önce 50ml deiyonize su içerisinde karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüşlerdir. Daha sonra çözelti 450ml deiyonize su ilavesiyle 500ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ayrı ayrı temizlenmiş cam şişelere konulmuştur.

#### i) $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması

Kadmiyum (Cd) kaynağı olarak formül tartısı  $201.38\text{ gmol}^{-1}$  olan  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzu kullanılmıştır. %98'lik  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzu suda kolay çözünen bir

bileşiktir. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 500ml'lik deiyonize su içerisinde 0.9867g  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

#### ii) $\text{ZnCl}_2$ çözeltisinin hazırlanması

Çinko (Zn) kaynağı olarak  $\text{ZnCl}_2$  tuzu kullanılmıştır. %98'lik  $\text{ZnCl}_2$  tuzunun formül tartısı  $136.29 \text{ gmol}^{-1}$  olup, suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 500ml'lik deiyonize su içerisinde 0.6678g  $\text{ZnCl}_2$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

#### iii) $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ (thiourea) çözeltisinin hazırlanması

Sülfür (S) kaynağı olarak  $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$  tuzu kullanılmıştır. %99'lük  $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$  tuzunun formül tartısı  $76.11 \text{ gmol}^{-1}$  olup, suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 500ml'lik deiyonize su içerisinde 0.3767g  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

#### iv) $\text{InCl}_3$ çözeltisinin hazırlanması

İndiyum (In) kaynağı olarak %98'lük  $\text{InCl}_3$  tuzu kullanılmıştır.  $\text{InCl}_3$  tuzunun formül tartısı  $221.18 \text{ gmol}^{-1}$  olup, sıcak suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 500ml'lik deiyonize su içerisinde 1.0837g  $\text{InCl}_3$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

In katkılı CdZnS filmlerini elde etmek için hazırlanan çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak karıştırılmıştır. Örneğin 200ml 0,01M CdZnS sulu çözeltisi hazırlamak için; 0,01M  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sulu çözeltisinden 50ml, 0,01M  $\text{ZnCl}_2$  sulu çözeltisinden 50ml ve 0,01M  $(\text{NH}_2)_2\text{C}$  sulu çözeltisinden 100ml alınarak bir beherde karıştırılmıştır. %1 In katkılı CdZnS filminin çözeltisi 49,5ml  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 49,5ml  $\text{ZnCl}_2$ , 99ml  $(\text{NH}_2)_2$  ve 2ml  $\text{InCl}_3$  çözeltileri karıştırılarak diğer filmlerin çözeltileri ise katkı oranları göz önünde tutularak benzer şekilde elde edilmiştir.

Hazırlanan çözeltilerde renk değişimi veya çökeltinin olup olmadığına bakmak için, istenen konsantrasyon oranında karıştırılan çözelti bir cam şişede bir gün bekletilmiştir. Çözeltilerin hiçbirinde herhangi bir değişim gözlenmediğinden, çözeltiler püskürtmeye hazır hale getirilmiştir.

### 3.4. Deneyin Yapılışı

Çeşitli kullanımlar için elde edilecek filmler için ve  $11 \times 26 \text{ mm}^2$  ve  $11 \times 6 \text{ mm}^2$  ebatlarında düzgün olarak kesilmiş olan 1mm kalınlığında objektträger marka mikroskop camları taban olarak kullanılmıştır. Bu camlar önce saf su ile daha sonra asit ve alkolden geçirilerek temizlenmiştir. Temizlenen camlar maksimum 220gr tartabilen 0.1mg hassasiyetli SHIMADZU AY 220 model elektronik terazi ile tek tek tartılarak tabanlar numaralandırılmıştır. Bu numaralandırılan camlar püskürtme işleminde kullanılmak üzere petri kaplarına yerleştirilmiştir.

Püskürtme işleminden önce cam tabanların konulduğu bakır blok zımparalanıp alkol ile temizlenmiştir. Bakır blok yerine yerleştirildikten sonra püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe istenilen değere ayarlanmış ve bir şakül yardımı ile merkezlenmiştir. Püskürtme öncesinde püskürtme başlığının ucunda çözelti damlacıklarının cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap püskürtme başlığının tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Bu işlemler bittikten sonra püskürtme odasının penceresi kapatılarak sistem deney için hazır hale getirilmiştir. Önceden ayrı ayrı hazırlanmış olan çözeltilerden belli hacimlerde alınarak püskürtme kabininden daha yüksek bir konumda olan hacminin içine dökülmüştür.

Sıcaklık kontrolü için  $0^\circ\text{C}$  referans sıcaklığı buzlu su ile sağlanmıştır. Buzlu suyun bulunduğu kabın içine, içi cıva dolu iki deney tüpü, deney tüpünün içine de termokuplun referans uçları cıva ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu deney tüpünden bir başka kablo da dijital multimetreye bağlanmıştır.

Bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra ısıtıcının anahtarı açılıp, sıcaklık multimetrede kontrol edilmeye başlanmıştır. Taban sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşınca kadar, ısıtma işlemine devam edilmiştir. Püskürtme işlemi süresince sıcaklık, varyak yardımı ile dengede tutulmaya çalışılmıştır. Ancak  $\pm 5^\circ\text{C}$  derecelik sapmalara engel olunamamıştır.

İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra azot gazının basıncı  $0.2 \text{ kgcm}^{-2}$  değerine ayarlanmış ve çözelti çıkış anahtarı açılıp çözelti akış hızı flowmetreden  $2 \text{ mldak}^{-1}$  değerine getirilmiştir.

Püskürtme başlığı altındaki sürgülü kap geri çekilerek deneye başlanmıştır. Püskürtme boyunca atık gazları dışarı atılabilmesi için aspiratör açık tutulmuştur. Püskürtme işlemi boyunca azot gazı basıncı çözelti akış hızı taban sıcaklığı ve 0 °C referans sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir. Filmlerin elde edilme özellikleri (Çizelge 3.1'de) verilmiştir.

Püskürtme işlemi bittikten sonra, ısıtıcı devre dışı bırakılıp, sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirilmiştir. Sonra azot gazı ve çözeltinin anahtarı kapatılmıştır. Bu halde elde edilen filmler birkaç saat soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sırasında da atık gazların dışarıya çıkması için aspiratör bir müddet açık bırakılmıştır. Soğuma işlemi bittikten sonra elde edilen filmlerden homojen görünümlü olanlar seçilip, petri kaplarına konulmuştur. CdZnS ve %1,2,3,4,5 In katkılanan CdZnS filmleri 300 ±5 °C de taban sıcaklığında elde edilmiştir.

### 3.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerinde elde edilen filmlerinin kalınlıkları tartı metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi maksimum 220gr tartabilen 0.1mg hassasiyetli SHIMADZU AY 220 model elektronik terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki aşamada yapılmıştır. Cam tabanlar püskürtme işleminden önce tek tek tartılıp tabanları numaralandırılmıştır. Aynı cam tabanlar, üzerine film oluşturulduktan sonra tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları

$$t_f = \frac{\Delta m}{s\rho_f} \quad (3-1)$$

formülü ile bulunmuştur.

Burada;

$\Delta m$  : filmin kütlesini,

$\rho_f$  : filmin yoğunluğunu,

s: cam tabanın yüzey alanını göstermektedir.

Elde edilen filmlerin kalınlıkları Çizelge 3.1’de verilmektedir.

**Çizelge.3.1.** Filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları

Materyal	Taban sıcaklığı (°C)	Azot gazı basıncı (kg/cm <sup>2</sup> )	Çözelti akış hızı (ml/dk)	Püskürtme yüksekliği (cm)	Püskürtme süresi (dk)	Filmlerin kalınlıkları (µm)
CdZnS	300 ± 5	0.2	2	28	60	2.50
%1 In katkılı CdZnS	300 ± 5	0.2	2	28	60	2.52
%2 In katkılı CdZnS	300 ± 5	0.2	2	28	75	1.02
%3 In katkılı CdZnS	300 ± 5	0.2	2	28	75	0.95
%4 In katkılı CdZnS	300 ± 5	0.2	2	28	75	1.79
%5 In katkılı CdZnS	300 ± 5	0.2	2	28	75	1.55

Çizelge 3.1 de verilen film kalınlıklarının hesaplanması için gerekli olan film yoğunluğu CdS bileşiği için 4,82 gcm<sup>-3</sup> ve ZnS bileşiği için 3,98gcm<sup>-3</sup> olarak alınmış ve In katkısının film yoğunluğuna etkisi ihmal edilerek CdZnS filmlerinin yoğunluğu 4,4 gcm<sup>-3</sup> olarak hesaplanmıştır.

Çizelgeden de görüldüğü gibi katkısız CdZnS ile %1 In katkılı CdZnS bileşiğinin püskürtme süreleri ile, %2, %3, %4, %5 In katkılı CdZnS bileşiğinin püskürtme süreleri aynıdır. Oluşan filmlerin kalınlıkları arasındaki farklar cam tabanlar üzerindeki film oluşumunun homojen olmayan bir dağılıma sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

## 4. X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

### 4.1. Giriş

Üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarlanan bir desenin atomlarından meydana gelmiş bir katı olarak tarif edilebilen kristal yapı, materyali oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesi ile oluşur.

Kristal katıların yapısı hakkındaki bilgiler, numunenin dış görünüşünün makroskopik veya mikroskopik incelenmesi ile elde edilir. Görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklarla kıyaslandığında oldukça büyük olduğundan, numunenin yüzeyini görünür ışıkla aydınlatılarak yapı hakkında bilgi elde edilemez. Materyale gönderilen ışığın dalga boyunun kristal içindeki boşluklarla aynı boyutta olması kristal hakkında bilgi elde etmeyi kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle dalga boyları atomik boyutlarla kıyaslanabilecek kadar küçük olan x-ışınları kullanılmaktadır.

İlk olarak Max von Laue 1912 yılında bir kristali x-ışınları kullanarak incelemiştir. Dalga boyu x-ışının dalga boyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Fakat en fazla kullanılan yöntem x-ışını kırınım desenleridir. (Blakemore, 1969).

### 4.2. X-Işını Kırınımı

Materyallerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyu ile ters orantılıdır ve enerjisi  $E=hc/\lambda$  'dır, dalga boyu ise 0.1Å ile 100Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0.2 Å ile 2.5 Å arasındaki dalga boylu x-ışınları kullanılır. Bu çalışmada dalga boyu 1.54 Å olan  $Cu_{K\alpha}$  olan tek dalga boylu x-ışınları kullanılmıştır.

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

elektronlar, her yönde aynı dalga boyunda ışın yayınlılar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışımaya yaparlar. Aynı frekansta ışımaya yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışımalar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışımalar kuvvetlendirici ve zayıflatıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, fotoğraf filmi üzerinde desen oluştururlar.

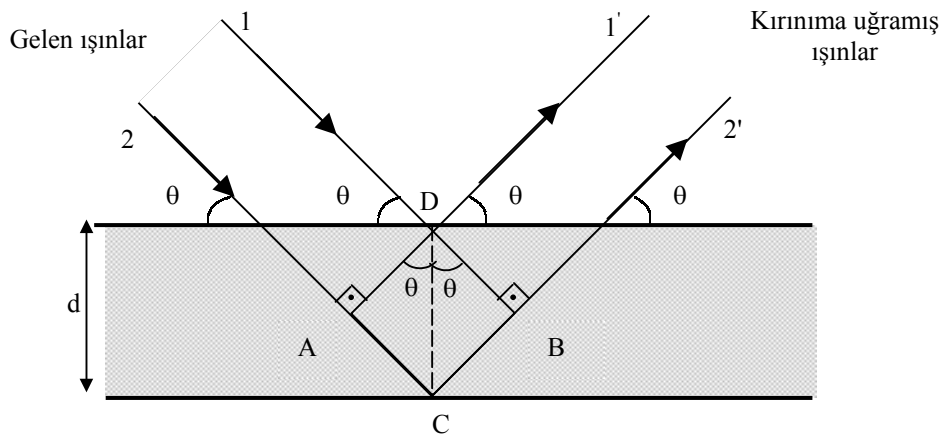
Kristal yapının incelenmesinde Bragg yasasından yararlanılır. Kristalin paralel düzlemlerine  $\theta$  açısı yaparak gelen tek dalga boylu x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, kristale giren x-ışınları Şekil 4.1'de gösterildiği gibi düzlemlerden  $\theta$  açısı yaparak yansıyacaktır.

Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkilerler. Girişim kuvvetlendirici ise 1 nolu ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır.

$$\text{Yol Farkı} = \overline{AC} + \overline{CB} = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (4-1)$$

ile verilir. Yani,

$$2d \sin \theta = n' \lambda \quad (4-2)$$



Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması (Kittel 1996)



olur. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir.

Burada;

$d$ , kristal düzlemleri arası uzaklığı,

$n'$ , tam sayı olmak üzere yansıma mertebesi

$\lambda$ , ışının dalga boyunu göstermektedir.

X-ışını kırınımı Lau, döner kristal toz yöntemleri kullanılarak belirlenir.

Bu yöntemler arasındaki farklılıklar, kullanılan numune ve ışıktan kaynaklanmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan toz yönteminde, toz haline getirilmiş kristal örnekleri pek çok sayıda olacak şekilde bir arada toplanır. Sonra üzerlerine belirli bir doğrultudan tek dalga boylu x-ışını demeti düşürülür. Bragg açısı değişkendir. Bu çalışmada, toz yöntemi kullanılarak x-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir.

#### 4.3. Katkısız CdZnS ve In Katkılı CdZnS Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

Katkısız CdZnS ve In Katkılı CdZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri bilgisayar kontrollü RIGAKU RINT 2000 Series X-Ray Diffractometer cihazı ile  $\lambda = 1,54$  dalga boylu  $\text{CuK}_\alpha$  radyasyonu kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin kırınım desenleri  $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  açı aralıklarında elde edilmiştir. Bu desenlerin incelenmesi ile filmlerin kristal yapısı hakkında bilgi elde edilebilir.

Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde iyi bir kristal yapının varlığını ifade eden dar büyük şiddetli piklerin olmadığı görülmektedir. Spray Pyrolysis yöntemiyle elde edilen filmlerin kristal yapısının polikristal olduğu bilinmektedir. Bu durum filmlerin polikristal yapıda olmasının bir sonucudur.

Filmlerin polikristal yapıda olduğu göz önünde bulundurularak, filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde bir çok kristal yapı ile karşılaşmamız mümkündür. Bu çalışmada elde edilen filmlerdeki kristal yapıların olası bütün oluşumları göz önünde bulundurulmuştur. Örneğin katkı CdZnS yapısındaki herhangi bir filmin kırınım deseni incelenirken olası yapıların CdZnS, ZnS, CdS, InS ve  $\text{In}_2\text{S}_3$  de kristalleşebileceği düşünülmüştür.

Bütün kırınım desenlerinde burada sözü edilen yapıların olup olmadığı incelenmiştir. Belirlenen kristal yapılar kırınım desenleri üzerinde gösterilmiştir.

Şekil 4.2’de 300°C taban sıcaklığında elde edilen katkısız CdZnS filminin kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninde net bir pike rastlanmamıştır.

Şekil 4.3’de 300°C taban sıcaklığında elde edilen %1 In katkılı CdZnS filminin kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden  $2\theta = 44.56^\circ$  değerindeki pik CdS bileşiğine ait kübik yapıda ve (220) miller indisine sahip,  $2\theta = 47.52^\circ$  değerindeki pik ise ZnS bileşiğine ait hegzagonal yapıda ve (220) miller indisine sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 4.4’de 300°C taban sıcaklığında elde edilen %2 In katkılı CdZnS filminin kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden  $2\theta = 26.96^\circ$  değerindeki pik  $\text{Cd}_{0.805}\text{Zn}_{0.195}\text{S}$  bileşiğine ait hegzagonal yapıda ve (002) miller indisine sahip,  $2\theta = 27.04^\circ$  değerindeki pik  $\text{In}_2\text{S}_3$  bileşiğine ait hegzagonal yapıda ve (110) miller indisine sahip,  $2\theta = 34.32^\circ$  değerindeki pik InS bileşiğine ait ortorombik yapıda ve (103) miller indislerine sahip,  $2\theta = 48.40^\circ$  değerlerindeki pik ise InS bileşiğine ait ortorombik yapıda ve (203) miller indisine sahip olduğu görülmektedir.

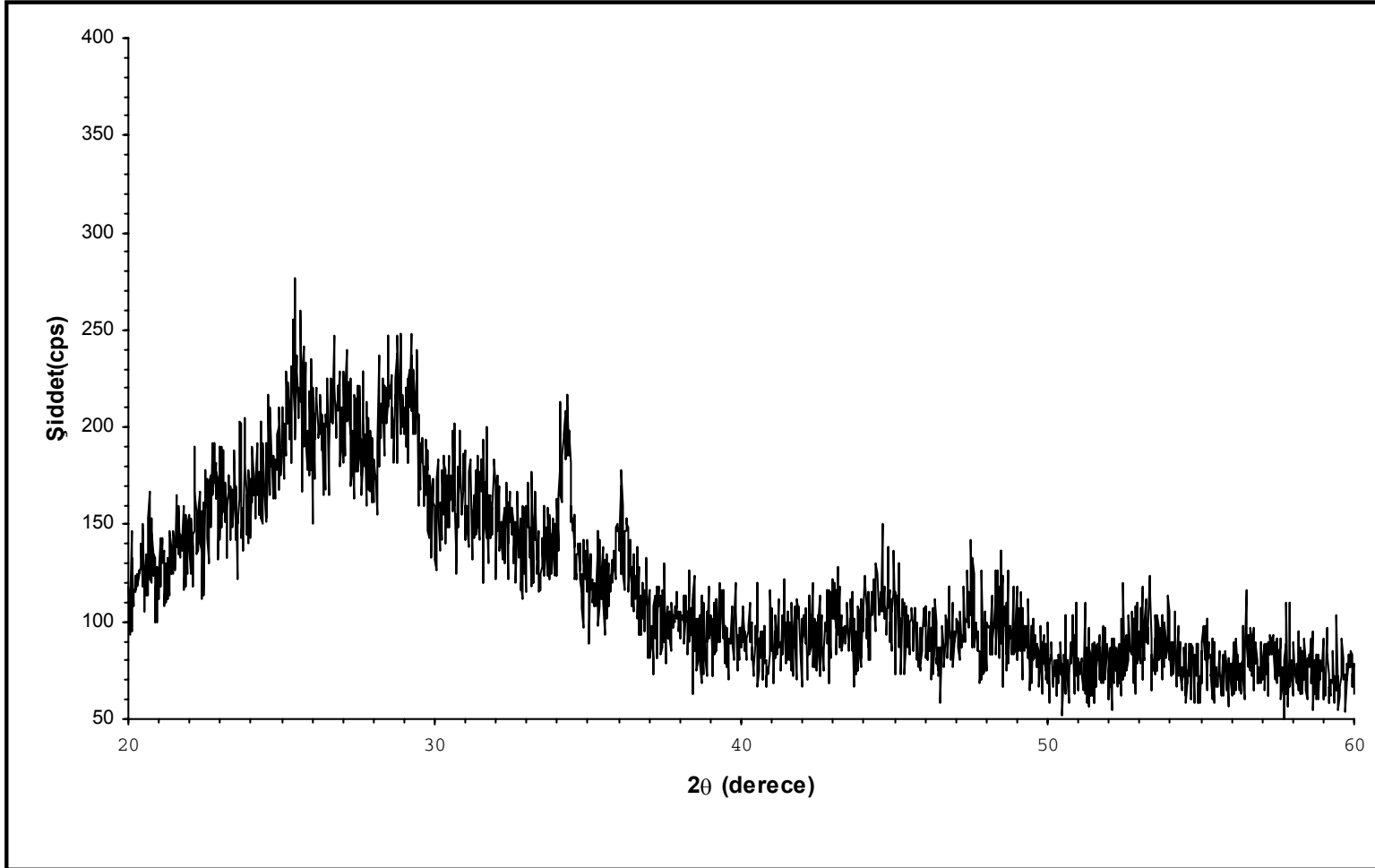
Şekil 4.5’de 300°C taban sıcaklığında elde edilen %3 In katkılı CdZnS filminin kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden  $2\theta = 27.68^\circ$  değerindeki pik  $\text{In}_2\text{S}_3$  bileşiğine ait hegzagonal yapıda ve (110) miller indisine sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 4.6’de 300°C taban sıcaklığında elde edilen %4 In katkılı CdZnS filminin kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden  $2\theta = 29.6^\circ$  değerindeki pik ZnS bileşiğine ait kübik yapıda ve (110) miller indisine sahip olduğu görülmektedir.

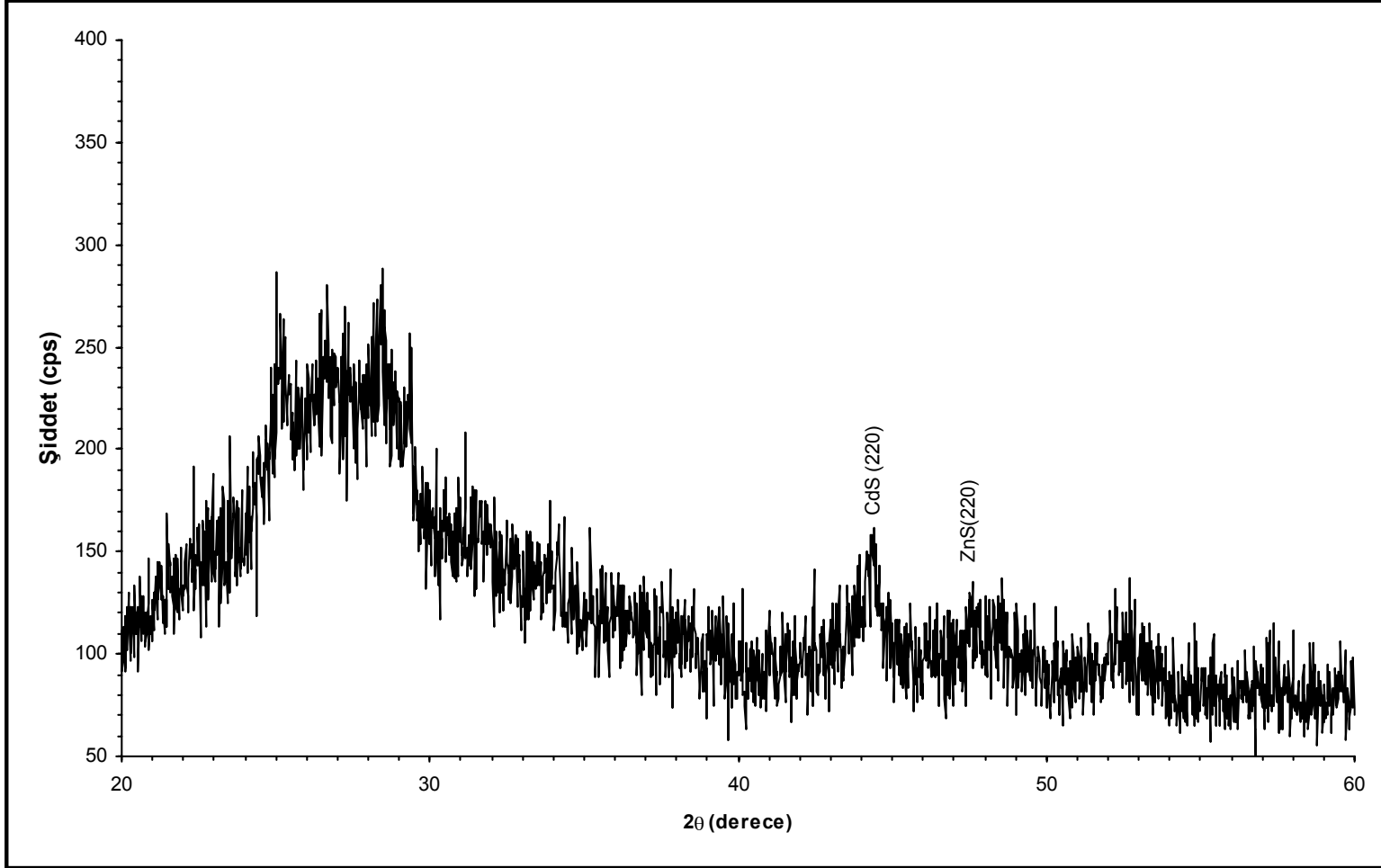
Şekil 4.7’de 300°C taban sıcaklığında elde edilen %5 In katkılı CdZnS filminin kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninde  $2\theta = 29.6^\circ$  değerindeki InS bileşiğine ait hegzagonal yapıda ve (110) miller indisine sahip pik olduğu görülmektedir.

Bütün kırınım desenleri incelendiğinde yapıda CdZnS’ün yanında CdS, InS,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , ZnS kristallerinin de olduğu ve filmlerde farklı bileşiklerin

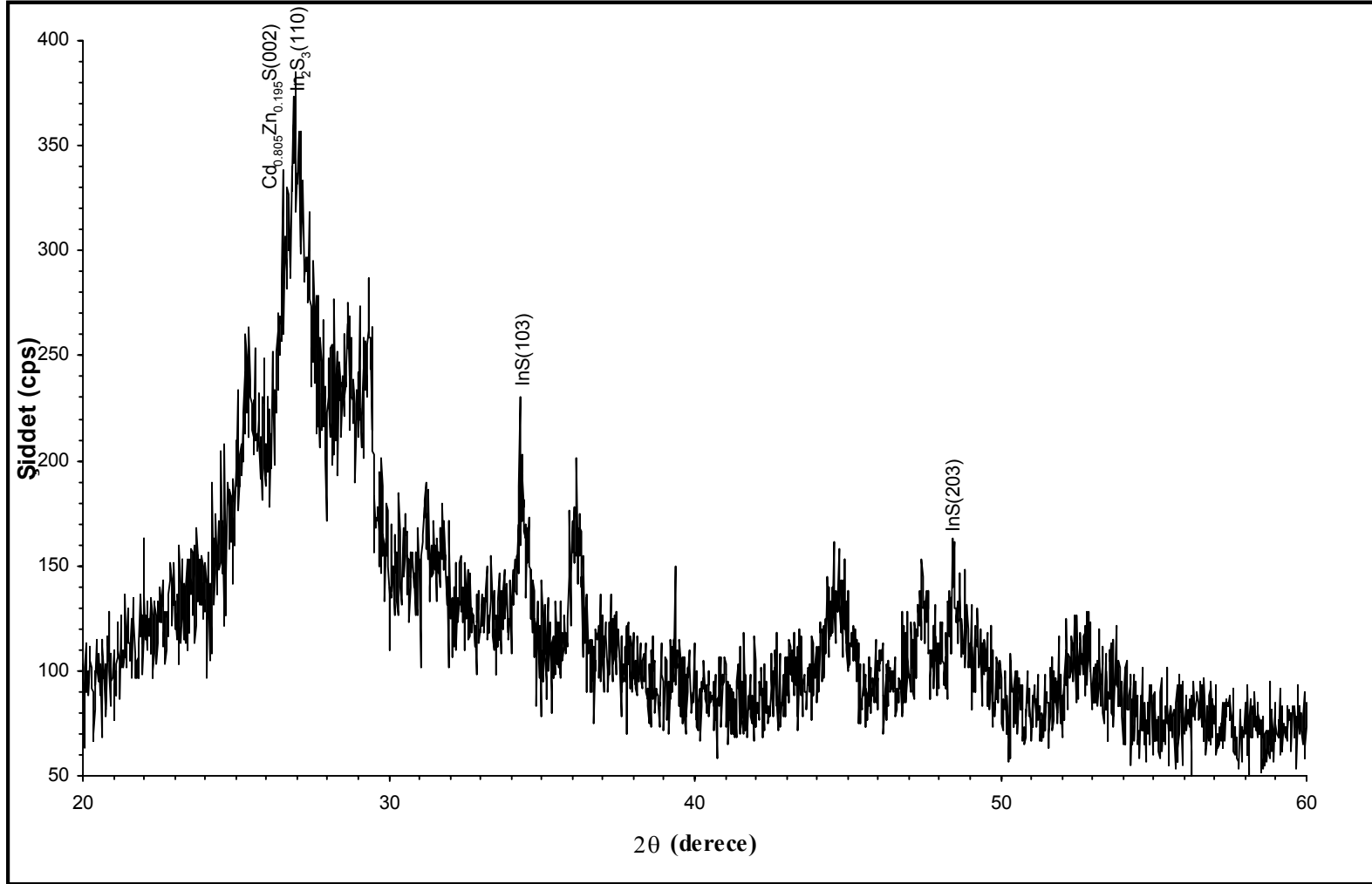
kristallerinin yanında farklı kristal yapılarının da olduğu görülmektedir. Örneğin %1 katkıli filmde CdZnS hekzagonal, InS ortorombik CdS kübük ve In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hekzagonal yapıda kristalleşmişlerdir. Bu durum filmlerin polikristal yapıda oluşmasını sağlamıştır. Filmlerdeki In katkı miktarı arttıkça, kırınım desenlerinde In ikili bileşiklerinin (InS veya In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) kristallerine ait piklerin daha baskın olduğu görülmektedir. Bu yapıdaki In miktarı arttıkça kristal yapının CdZnS üçlü yapısından InS ve In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ikili yapıya kaydığı söylenebilir.



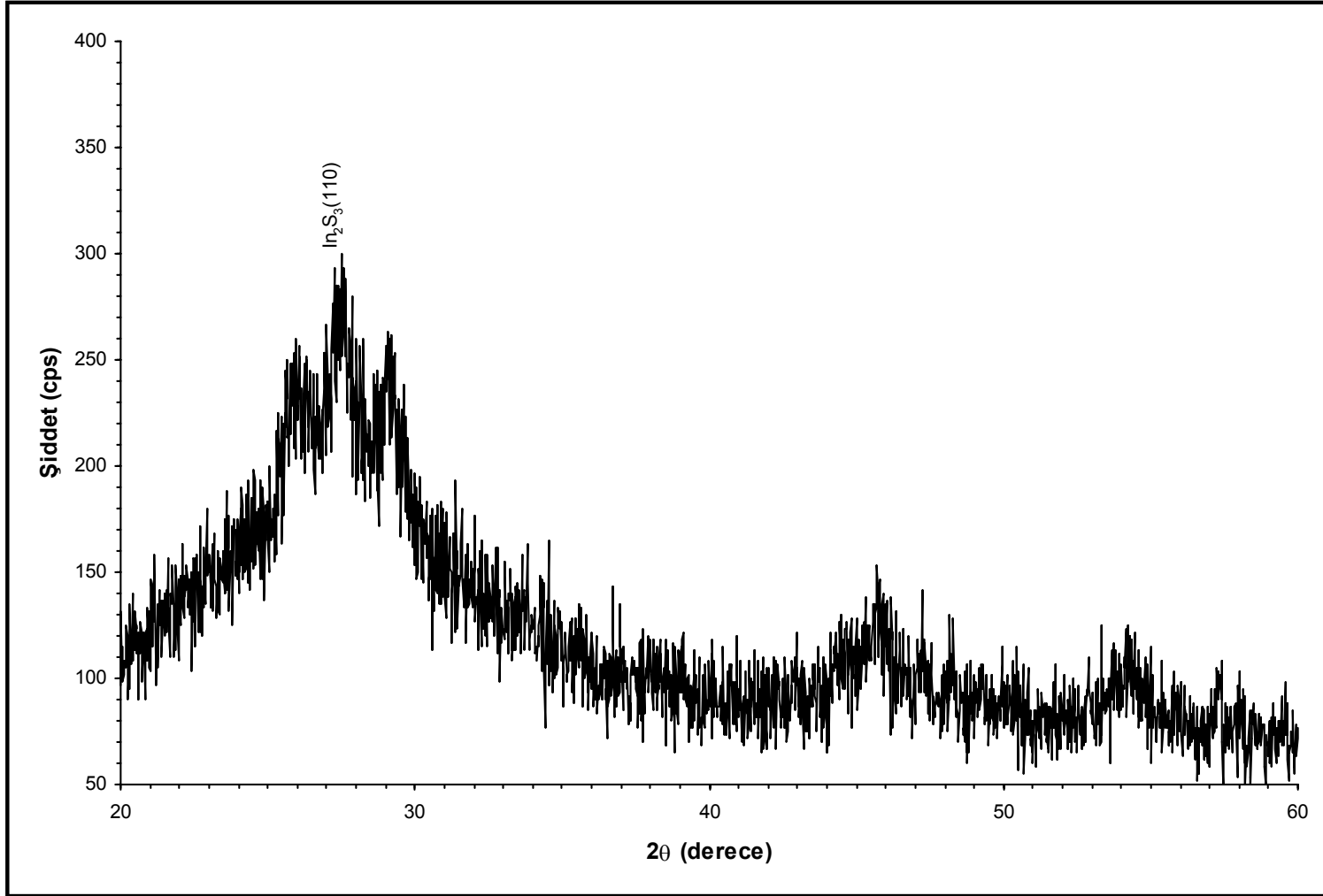
Şekil 4.2. 300 ° C taban sıcaklığında elde edilen CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni



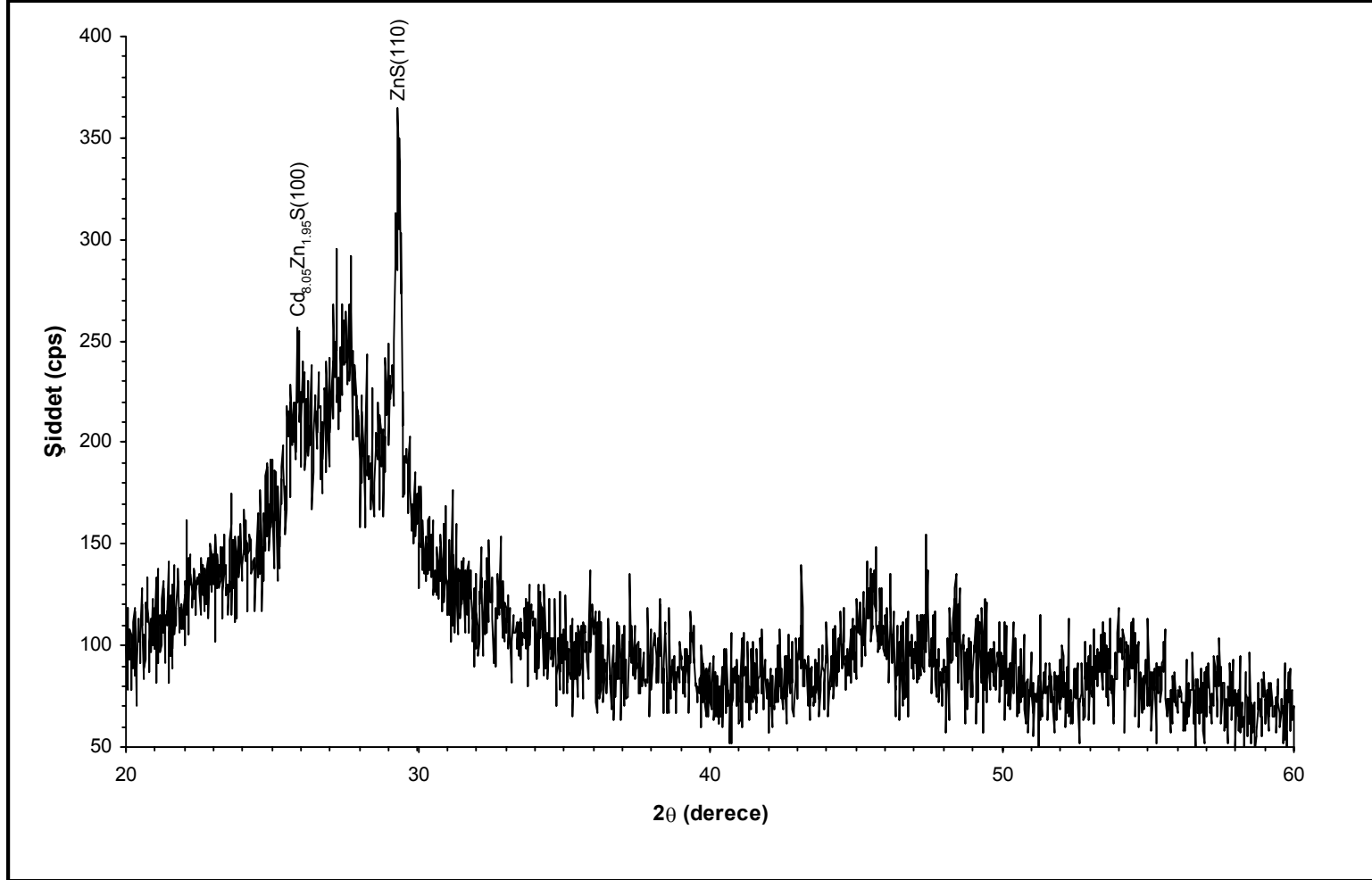
Şekil 4.3. 300 ° C taban sıcaklığında elde edilen %1 In katkılı CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.4. 300 ° C taban sıcaklığında elde edilen %2 In katkılı CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni

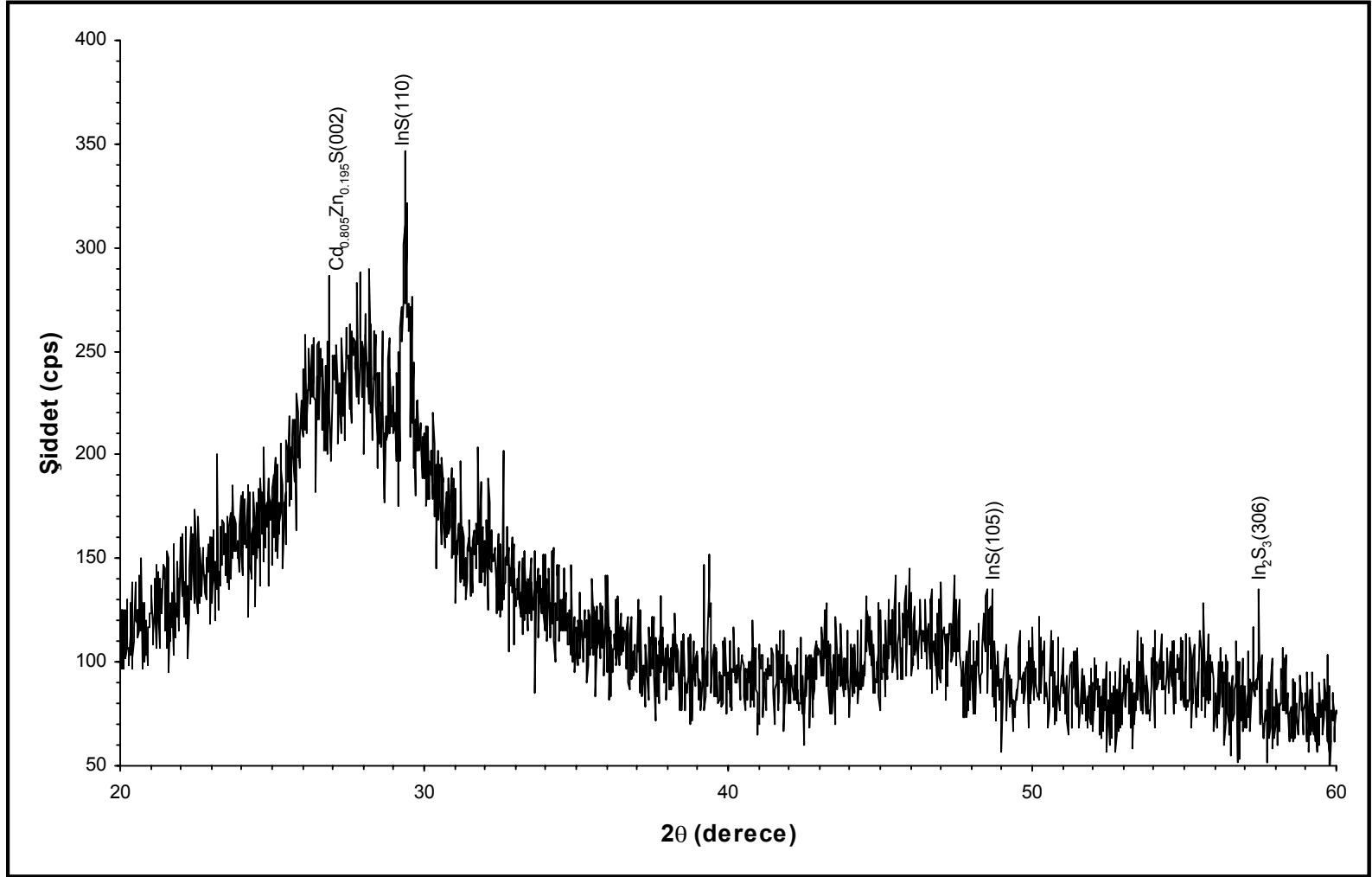


Şekil 4.5. 300 ° C taban sıcaklığında elde edilen %3 In katkılı CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.6. 300 ° C taban sıcaklığında elde edilen %4 In katkılı CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni





Şekil 4.7. 300 ° C taban sıcaklığında elde edilen %5 In katkılı CdZnS filminin X-ışını kırınım deseni

## 5. ABSORPSİYON

### 5.1. Giriş

Işığın materyalle etkileşmesi çeşitli şekillerde meydana gelir. Işığın materyalden geçerken kırılması, yansımaları, kırınımına uğraması veya materyal tarafından soğurulmasıdır. Materyal üzerine düşen bir ışığın materyalden geçtikten sonra şiddetindeki azalma ışığın materyal tarafından absorplanması olarak tanımlanır. Materyaldeki moleküller bu ışınları absorplar ve materyali geçen ışın demeti ise bize materyal hakkında bilgi verir. Kullanılan malzeme tek bir atomdan oluşmadığından spektrumlar geniş bir absorpsiyon bandı halinde olacaktır.

Kalınlığı  $w$  olan materyale  $I_0$  şiddetli ışın gönderilirse, bu ışın  $I$  şiddeti ile materyali geçecektir. Böylece  $I_0$  ile  $I$  arasında eksponansiyel olarak,

$$I = I_0 e^{-\alpha w} \quad (5-1)$$

şeklinde bir bağıntı olacaktır. Burada;

$I_0$ : materyale gelen ışının şiddeti

$I$ : materyali geçen ışının şiddeti

$\alpha$ : lineer absorpsiyon katsayısı

$w$ : materyalin kalınlığı

olarak tanımlanır. Absorpsiyonun maksimum olduğu durumda materyali geçen ışının şiddeti sıfır minimum olacaktır.

### 5.2. Absorpsiyon Olayı

Yarıiletken materyalin bant yapısını öğrenmenin en kestirme ve belki de en basit yolu absorpsiyon spektrumlarını kullanmaktır. Yarıiletken materyallerin bant yapısı gereği gelen ışının absorplanması farklı şekillerde gerçekleşmektedir. Bunlar:

- a) temel absorpsiyon olayı,
- b) eksitonların absorpsiyonu,

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

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

### 5.2.1. Temel absorpsiyon

Temel absorpsiyon bir yarıiletkenin, valans bandındaki bir elektronun materyale gelen ışıktan bir foton absorplayarak iletim bandına geçmesi olarak adlandırılabilir (Şekil 5.1.a). Bunun için yarıiletken üzerine düşen fotonun enerjisinin yasak enerji aralığına en az eşit veya ondan büyük olması gerekir. Bu durumda gelen fotonun frekansı  $\nu$  ise,

$$\nu \geq E_g / h \quad (5-2)$$

şeklinde yazılabilir. Gelen fotonun dalga boyu  $\lambda_g$  ise,

$$\lambda_g \leq hc / E_g \quad (5-3)$$

olmalıdır. Burada;

h: Planck sabitini

c: ışık hızını

göstermektedir.

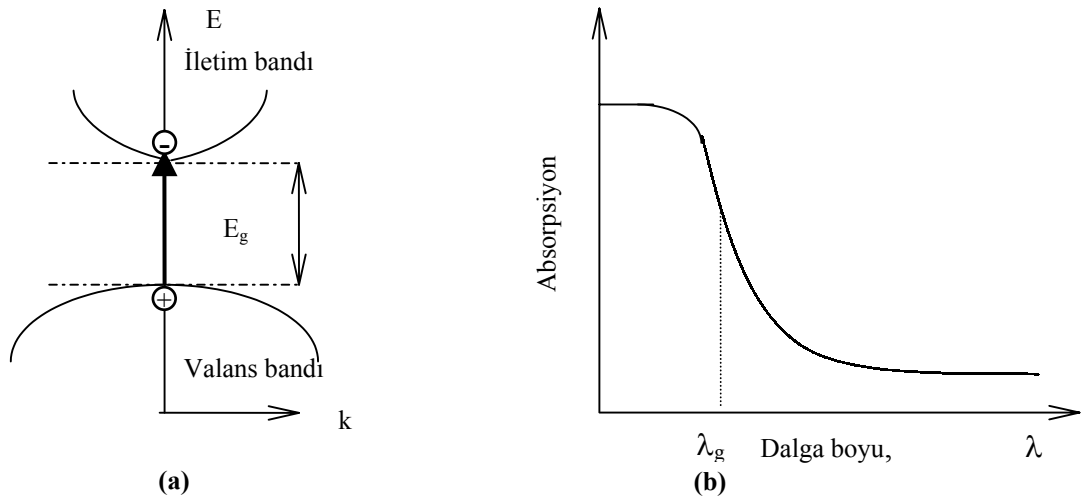
Absorpsiyon spektrumunda temel absorpsiyon hızlı bir artış olarak kendini gösterdiğinden, yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır (Bube, 1970).

Şekil 5.1.b'de yarıiletken için temel absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Şekil 5.1.b'den görüldüğü gibi  $\lambda_g$  dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenir ve  $\lambda_g$ 'den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal  $\lambda_g$  dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir absorplayıcı,  $\lambda_g$  dalga boyundan büyük dalga boylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.

Temel absorpsiyon sınırında yarıiletkenlerde,

- a) direkt bant geçişi
- b) indirekt bant geçişi

olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır. Ayrıca bant kuyrukları (tail) arasında da geçişler olabilir.



Şekil 5.1. a) Bir yarıiletkente temel absorpsiyon olayı

b) Bir yarıiletkente temel absorpsiyon spektrumu

### 5.2.1.1. Direkt bant geçişi

Bir yarıiletken materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı  $k$  değerine sahip olabilir. Böyle bir materyalde valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi direkt geçiş olarak adlandırılır. Direkt bant geçişi gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin

enerji aralığına eşit olduğu durumda Şekil 5.2'de 1 geçişi olarak; gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin enerji aralığından büyük olduğu durumda ise Şekil 5.2'de 2 geçişi olarak görülmektedir.

$E_i$  ilk durum,  $E_s$  son durum enerji seviyesi ise,

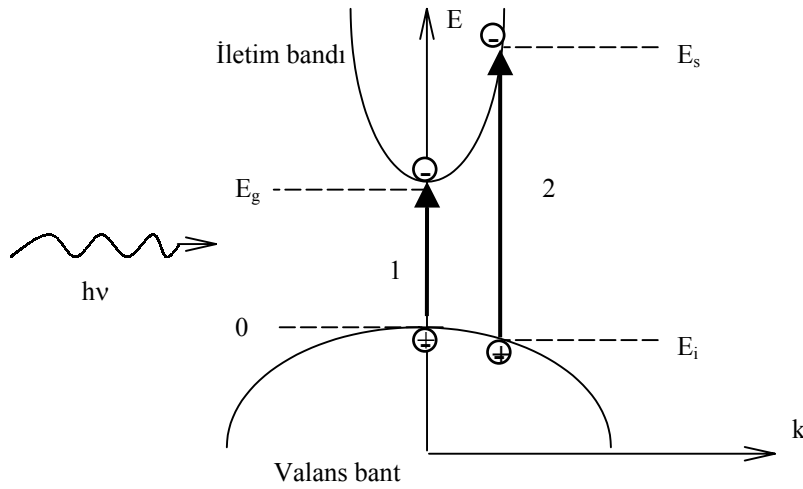
$$E_s = h\nu - E_i \quad (5-4)$$

olarak ifade edilir. Parabolik bantlarda ise

$$E_s - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5-5)$$

ve

$$E_i = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5-6)$$



Şekil 5.2. Bir yarıiletkende direkt bant geçişi

şeklinde yazılabilir. Burada;

$m_e^*$ : elektronun etkin kütesini

$m_h^*$ : holün etkin kütesini göstermektedir.

(5-5) ve (5-6) denklemleri (5-4) denkleminde yerine yazılırsa,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5-7)$$

elde edilir.

Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ , gelen fotonun enerjisine,

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (5-8)$$

ifadesiyle bağlıdır. Buradaki  $A^*$  değeri,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left( 2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (5-9)$$

ile verilir.  $n$  değeri izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için ise 3/2 değerlerini alabilen bir sabittir (Pankove, 1971).

### 5.2.1.2. İndirekt bant geçişi

Yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı  $k$  değerine karşılık gelmiyorlarsa ( $\Delta k \neq 0$ ) bu tür geçişlere indirekt bant geçişi denilmektedir (Şekil 5.3).

İndirekt geçişlerde enerji korunur, fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir. Bu iki geçiş

$$h\nu_e = E_s - E_i + E_f \quad (\text{fonon emisyonu için}) \quad (5-10)$$

$$h\nu_a = E_s - E_i - E_f \quad (\text{fonon absorpsiyonu için}) \quad (5-11)$$

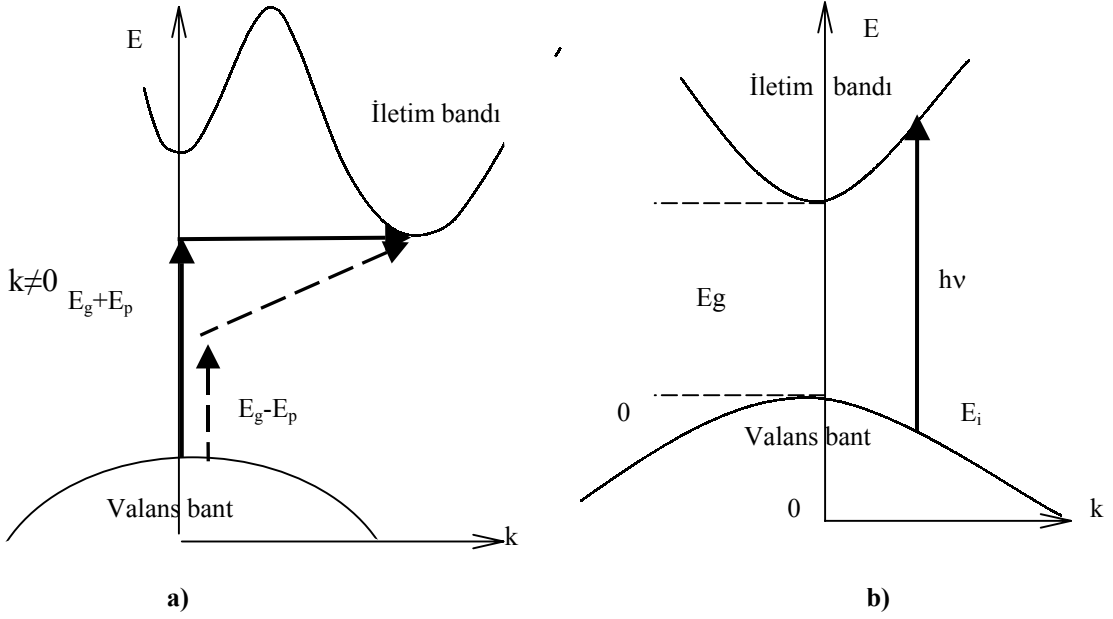
ile verilir.

Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı,  $h\nu > E_g - E_f$  durumu için

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{kT}\right) - 1} \quad (5-12)$$

ile verilir.

Fonon emisyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı,  $h\nu > E_g + E_p$  durumu için,



**Şekil 5.3.** a) Bir yarıiletkende indirekt vadiler arası indirekt bant geçişi

b) Direkt vadiler arası indirekt bant geçişi

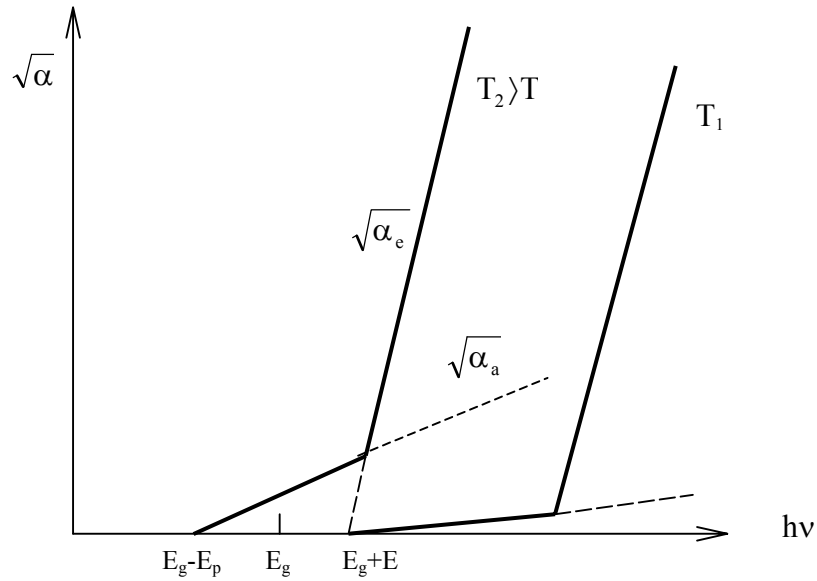
$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (5-13)$$

ile verilir. Burada, indirekt vadiler arası indirekt geçişler (Şekil 5.3.a) için n=2, direkt vadiler arası indirekt geçişler (Şekil 5.3.b) için n=3 alınır. Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonunun olması durumunda,

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (5-14)$$

ile verilir.

Çok düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu küçük olacağından,  $\alpha_a$  da küçük olacaktır.  $\alpha_a$  ve  $\alpha_e$  absorpsiyon katsayıları sıcaklığa bağlıdır. Absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ 'nın karekökünün,  $h\nu$ 'ye lineer olarak bağlılığı Şekil 5.4'te verilmektedir. Böyle bir grafikte  $\alpha=0$  için elde edilen değerler  $E_g-E_p$  ve  $E_g+E_p$  değerleridir.



Şekil 5.4 Absorpsiyonun sıcaklıkla değişimi

### 5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Yasak enerji aralığının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntem temel absorpsiyon spektrumudur. Absorpsiyon katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki bağıntı,

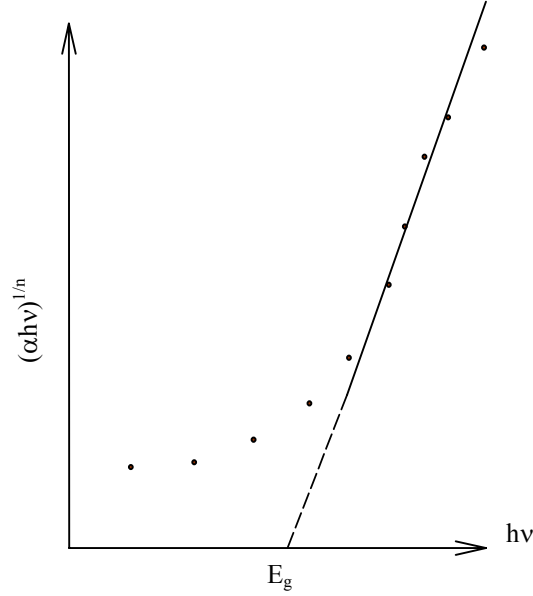
$$\alpha(h\nu) \approx (h\nu - E_g)^n \quad (5-21)$$

ile verilmiştir.

Bu yöntemde  $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre değişimi çizilir (Şekil 5.5). Grafiğin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun  $h\nu$  eksenini kestiği noktanın  $((\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da) enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığı değerini verir.



Materyal  $n=1/2; 2/3$  ise direkt bant aralığına,  $n=1/2; 1/3$  ise indirekt bant aralığına sahip olacaktır.



Şekil 5.5.  $(\alpha hv)^{1/n}$ 'nin  $hv$ 'ye göre değişimi

#### 5.4. Katkısız CdZnS ve In Katkılı CdZnS Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

CdZnS filmlerinin soğurma spektrumları 200nm ile 1100nm ölçüm aralıklı bilgisayar bağlantılı Perkin Emler UV/VIS Spectrometer Lambda 2S cihazı (double-beam) kullanılarak alınmıştır.

Elde edilen CdZnS filmlerinden oda sıcaklığında alınan absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak ve  $\alpha(hv) \approx (hv - E_g)^n$  eşitliği kullanılarak;  $n=1/2, 3/2, 2, 3$  alınmak üzere  $(\alpha hv)^n$ 'nin  $(hv)$ 'ye karşı grafikleri çizilmiştir.  $n=2$  için en uygun grafikler elde edildiğinden geçişler direkt geçişlidir.

Direkt geçişlerin gözlendiği bölgedeki noktalar birleştirilerek doğru elde edilir ve bu doğrunun  $hv$  eksenini kestiği noktanın değeri yasak enerji aralığı değeri olarak hesaplanır.

Şekil 5.6 a'da 300°C taban sıcaklığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi

absorbsiyon 800 nm dalgaboyundan başlayarak 310nm dalgaboyu ve yaklaşık 4 absorbans değerine kadar, meydana gelmektedir.

Şekil 5.6 b'de CdZnS filminin  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  grafiği verilmiştir. Eğride lineer iki bölge belirlenmiştir. Bu lineer eğrilerden çizilen doğruların hv eksenini  $E_{g1}=2.65eV$  ve  $E_{g2}=3.55eV$  noktalarında kesiştiği belirlenmiştir.  $E_{g1}=2.65eV$  değerindeki yasak enerji aralığının CdS ve  $E_{g2}=3.55eV$  değerindeki yasak enerji aralığının ZnS materyallerine ait olduğu kabul edilmektedir. CdS, ZnS, CdZnS materyalleri ile ilgili yapılan çalışmalarda CdS ve ZnS materyallerinin yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 2.4eV ile 3.6eV değerleri arasında verilmektedir.(F. Loglio ve ark,..2004).

Şekil 5.7 a'da 300 °C taban sıcaklığında elde edilen %1 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi absorpsiyon 800 nm dalgaboyundan başlayarak 300nm dalgaboyu ve yaklaşık 3.9 absorbans değerine kadar, meydana gelmektedir.

Şekil 5.7 b'de  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  grafiği verilmiştir. Grafikteki eğrinin lineer bölümü hv eksenini ile kesiştiği noktanın değeri, yasak enerji aralığı değerini verir. Eğride lineer iki bölge belirlenmiştir. Bu lineer eğrilerden çizilen doğruların hv eksenini  $E_{g1}=2.70eV$  ve  $E_{g2}=3.65eV$  noktalarında kesiştiği belirlenmiştir.  $E_{g1}=2.70eV$  değerindeki yasak enerji aralığının CdS ve  $E_{g2}=3.65eV$  değerindeki yasak enerji aralığının ZnS materyallerine ait olduğu kabul edilmektedir.

Şekil 5.8 a'da 300 °C taban sıcaklığında elde edilen %2 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi absorpsiyon 800 nm dalgaboyundan başlayarak 300nm dalgaboyu ve 3.5 absorbans değerine kadar, meydana gelmektedir

Şekil 5.8 b'de  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  grafiği verilmiştir. Grafikteki eğrinin lineer bölümü hv eksenini ile kesiştiği noktanın değeri, yasak enerji aralığı değerini verir. Eğride lineer iki bölge belirlenmiştir. Bu lineer eğrilerden çizilen doğruların hv eksenini  $E_{g1}=2.50eV$  ve  $E_{g2}=3.70eV$  noktalarında kesiştiği belirlenmiştir.  $E_{g1}=2.50eV$  değerindeki yasak enerji aralığının CdS ve  $E_{g2}=3.70eV$  değerindeki yasak enerji aralığının ZnS materyallerine ait olduğu kabul edilmektedir.

Şekil 5.9 a'da 300 °C taban sıcaklığında elde edilen %3 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi absorpsiyon, 800nm dalgaboyundan başlayarak 350nm dalgaboyu ve yaklaşık 5 absorbans değerine kadar, meydana gelmektedir.

Şekil 5.9 b'de  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  grafiği verilmiştir. Eğride lineer bir tane bölge belirlenmiştir. Bu lineer eğrinin çizilen doğrunun hv eksenini  $E_g=2.95\text{eV}$  değerinde kestiği belirlenmiştir.  $E_g=2.95\text{eV}$  değerindeki yasak enerji aralığı CdS materyallerine ait olduğu kabul edilmektedir.

Şekil 5.10 a'da  $300^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilen %4 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi absorpsiyon, 800 nm dalgaboyundan başlayarak 350nm dalgaboyu ve yaklaşık 4.9 absorbans değerine kadar, meydana gelmektedir.

Şekil 5.10 b'de  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  grafiği verilmiştir. Eğride lineer bir tane bölge belirlenmiştir. Bu lineer eğrinin çizilen doğrunun hv eksenini  $E_g=2.90\text{eV}$  değerinde kestiği belirlenmiştir.  $E_g=2.90\text{eV}$  değerindeki yasak enerji aralığı CdS materyallerine ait olduğu kabul edilmektedir.

Şekil 5.11 a'da  $300^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilen %5 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi absorpsiyon, 800 nm dalgaboyundan başlayarak 350nm gelmektedir dalgaboyu ve yaklaşık 5 absorbans değerine kadar, meydana gelmektedir.

Şekil 5.11 b'de  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  grafiği verilmiştir. Eğride lineer bir bölge belirlenmiştir. Bu lineer eğrilerinin çizilen doğrunun hv eksenini  $E_g=3.65\text{eV}$  noktasında kestiği belirlenmiştir.  $E_g=3.65\text{eV}$  değerindeki yasak enerji aralığının ZnS materyallerine ait olduğu kabul edilmektedir.

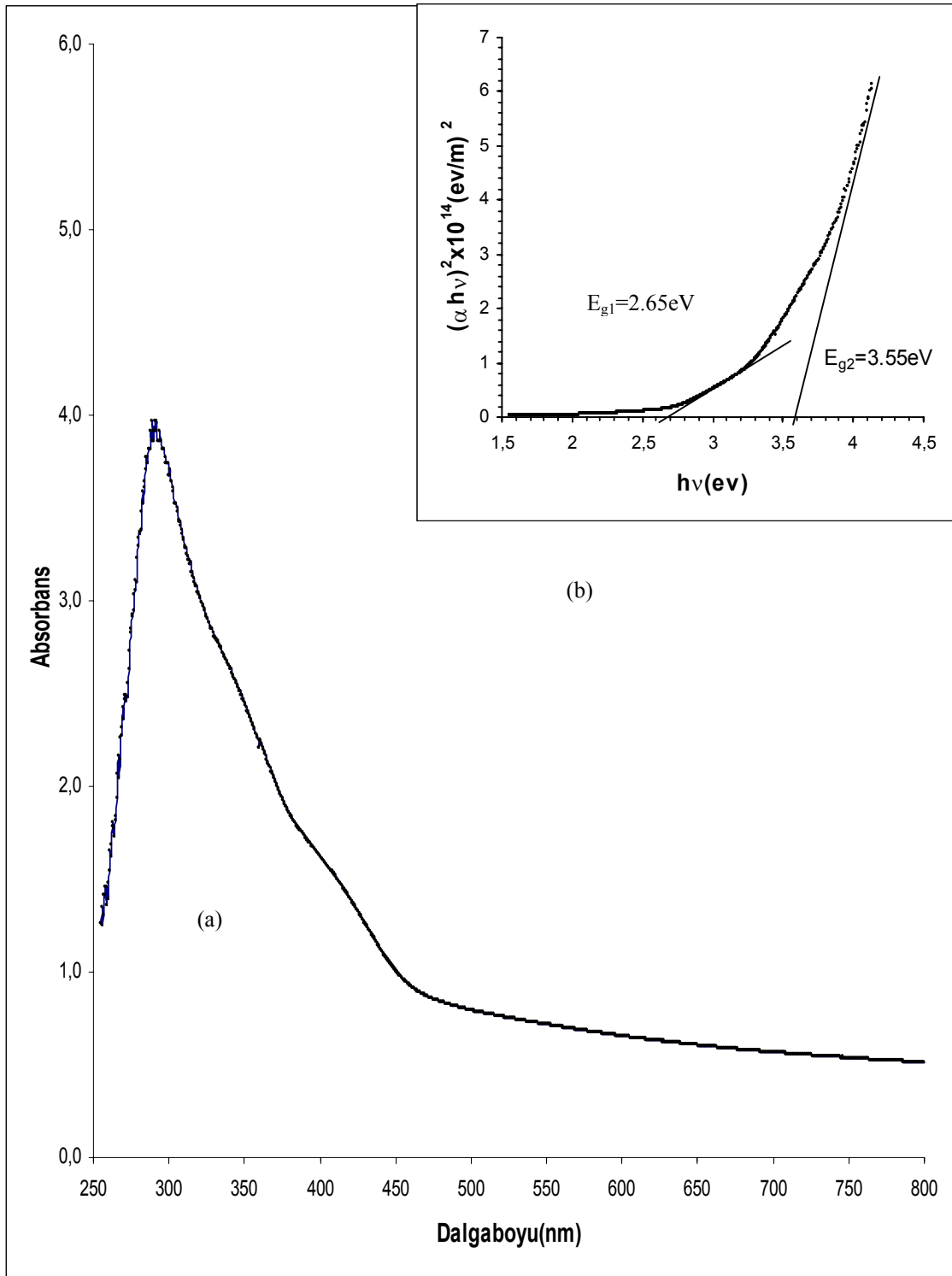
Filmlerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde absorpsiyon spektrumlarının bir kısmında iki farklı yasak enerji aralığının varlığı belirlenmiştir. Bunlar 2.50-2.95eV ve 3.55-3.70eV arasında değişen yasak enerji aralığı değerleridir. Literatürde CdS ve ZnS ile ilgili yapılan çalışmalarda CdS için 2.42eV ve ZnS için 3.68eV arasında olduğu ifade edilmektedir. [Pawan Kumar ve ark., 2004]. Bu durumda çizelge 5.1 de verilen  $E_{g1}$  değerlerinin CdS ve

$E_{g2}$  değerlerinin ZnS yapılarına ait olduğu düşünülmektedir. Çizelge 5.1 incelendiğinde filmlerdeki In konsantrasyonunun artmasıyla  $E_{g1}$  ve  $E_{g2}$  değerlerinin de arttığı görülmektedir.

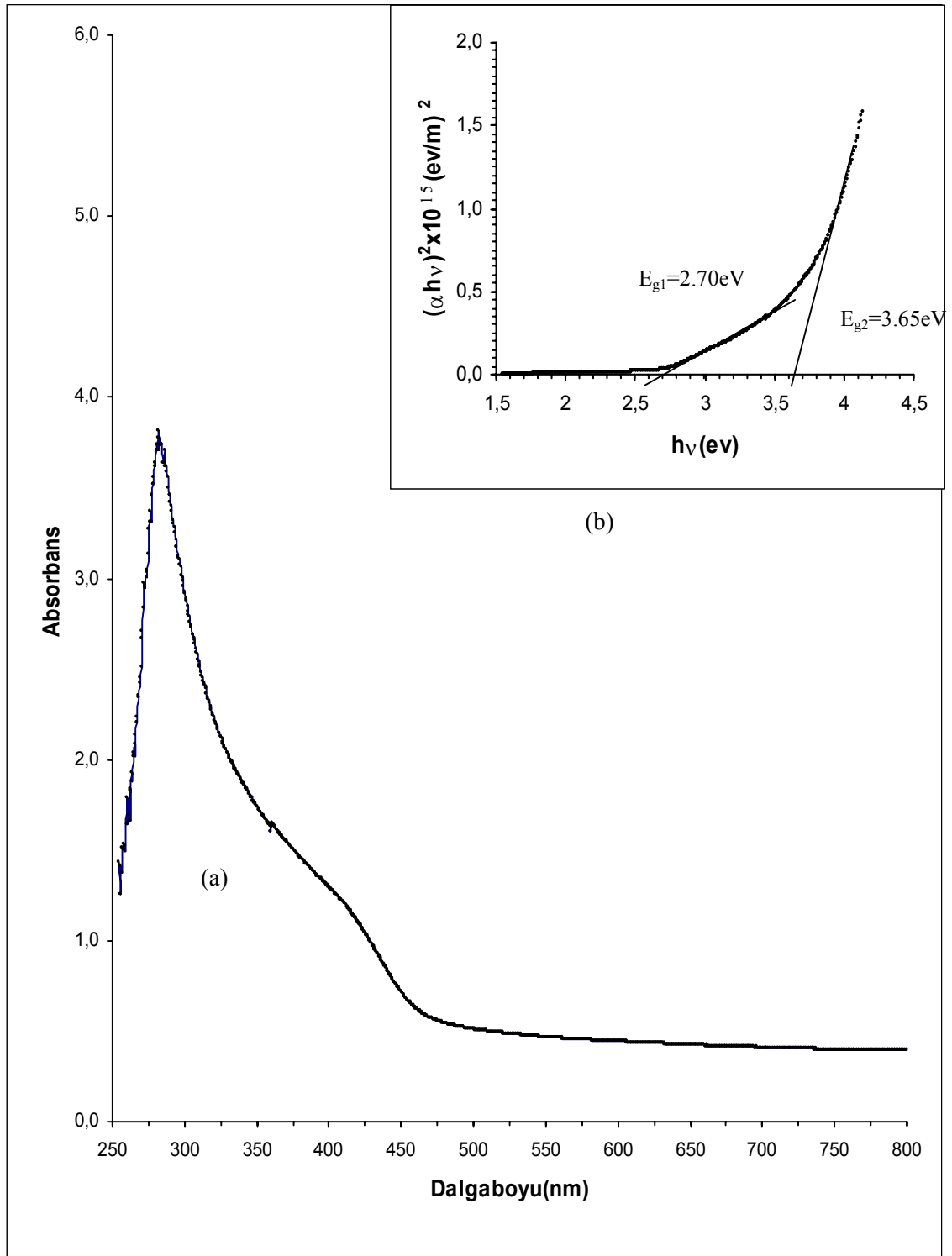
**Çizelge 5.1.** 300 °C taban sıcaklığında elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları

Materyal	Taban Sıcaklığı (°C)	$E_{g1}$ (eV) CdS	$E_{g2}$ (eV) ZnS
CdZnS	300 ± 5°C	2.65	3.55
%1 In katkılı CdZnS	300 ± 5°C	2.70	3.65
%2 In katkılı CdZnS	300 ± 5°C	2.50	3.70
%3 In katkılı CdZnS	300 ± 5°C	2.95	
%4 In katkılı CdZnS	300 ± 5°C	2.90	
%5 In katkılı CdZnS	300 ± 5°C		3.65

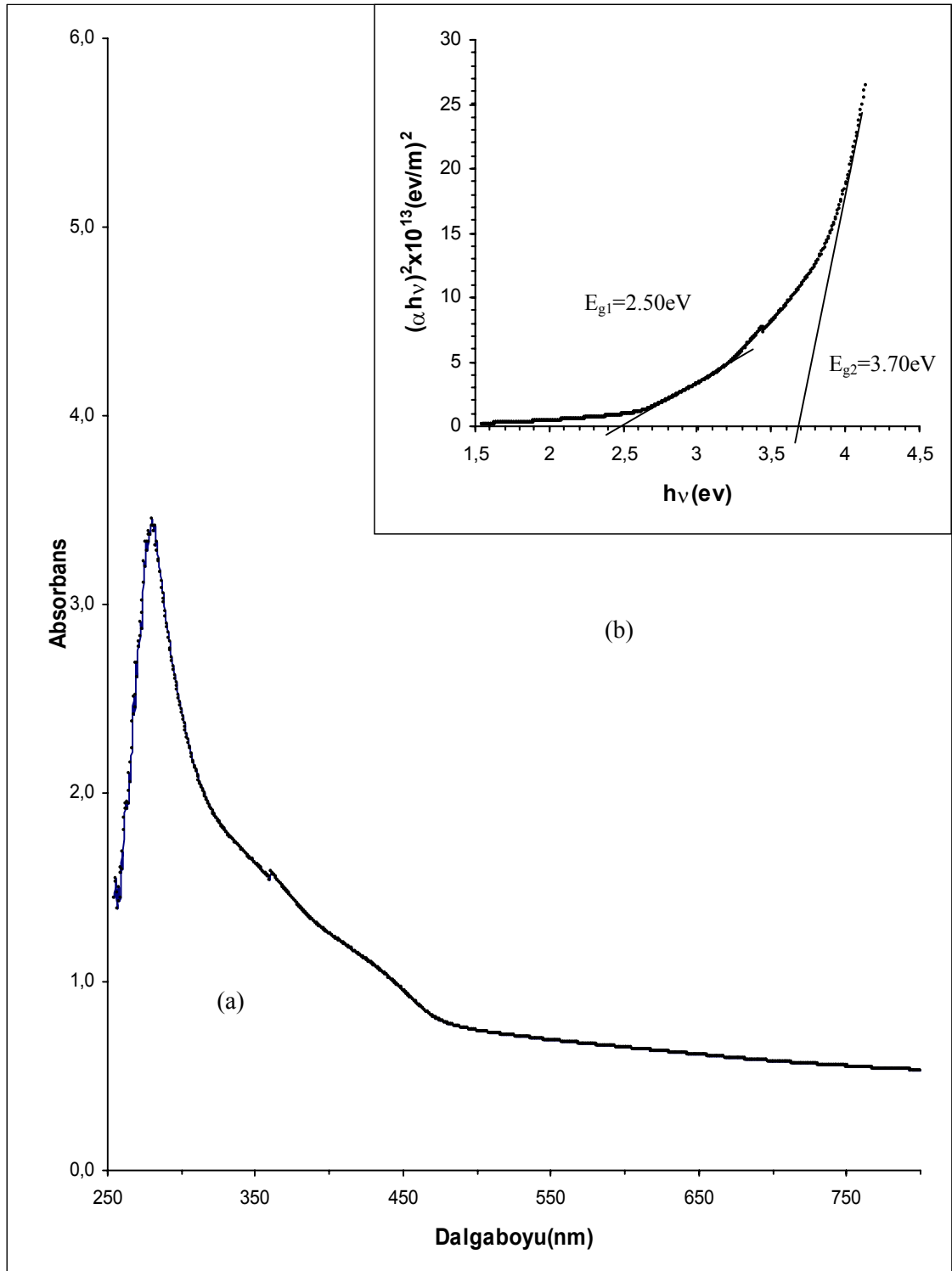
Bu durum daha önce yapılmış çalışmalarda şöyle açıklanmaktadır; yarıiletkene In katkılı olduğunda iletim bandının alt kısmının kısmen elektronlar tarafından doldurulmasıyla buraya olan geçişler bloke edilerek ve daha yüksek enerjili geçişlerin gözlenmesine neden olacaktır. Bu ifade literatürde Burstein-Moss kayması olarak bilinmektedir. [Çağlar, 2002 Pankove, 1971, Major ve ark.1983].



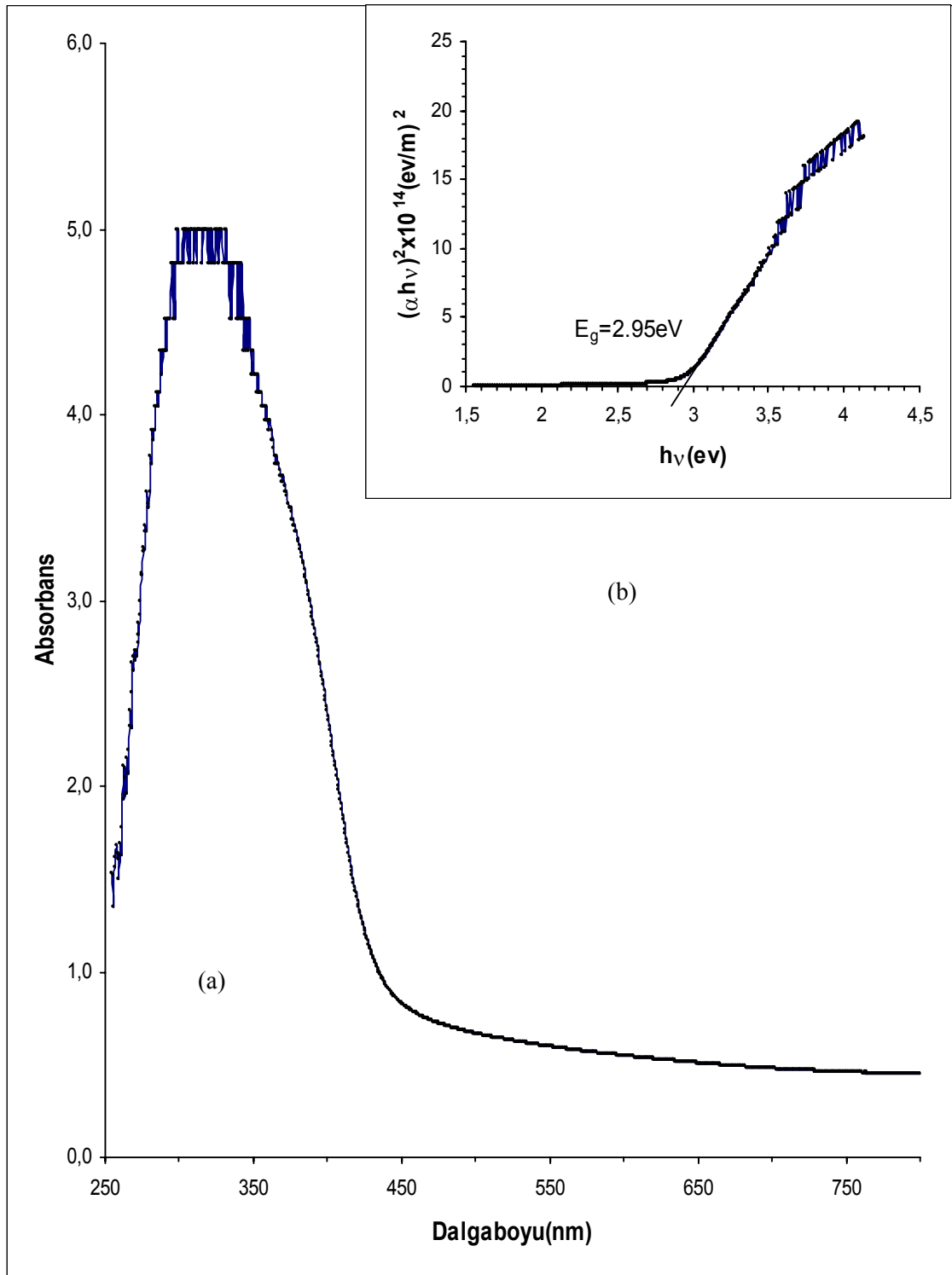
Şekil 5.6. 300 °C de elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorbsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi



Şekil 5.7. 300 °C de elde edilen %1 In katılı CdZnS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi

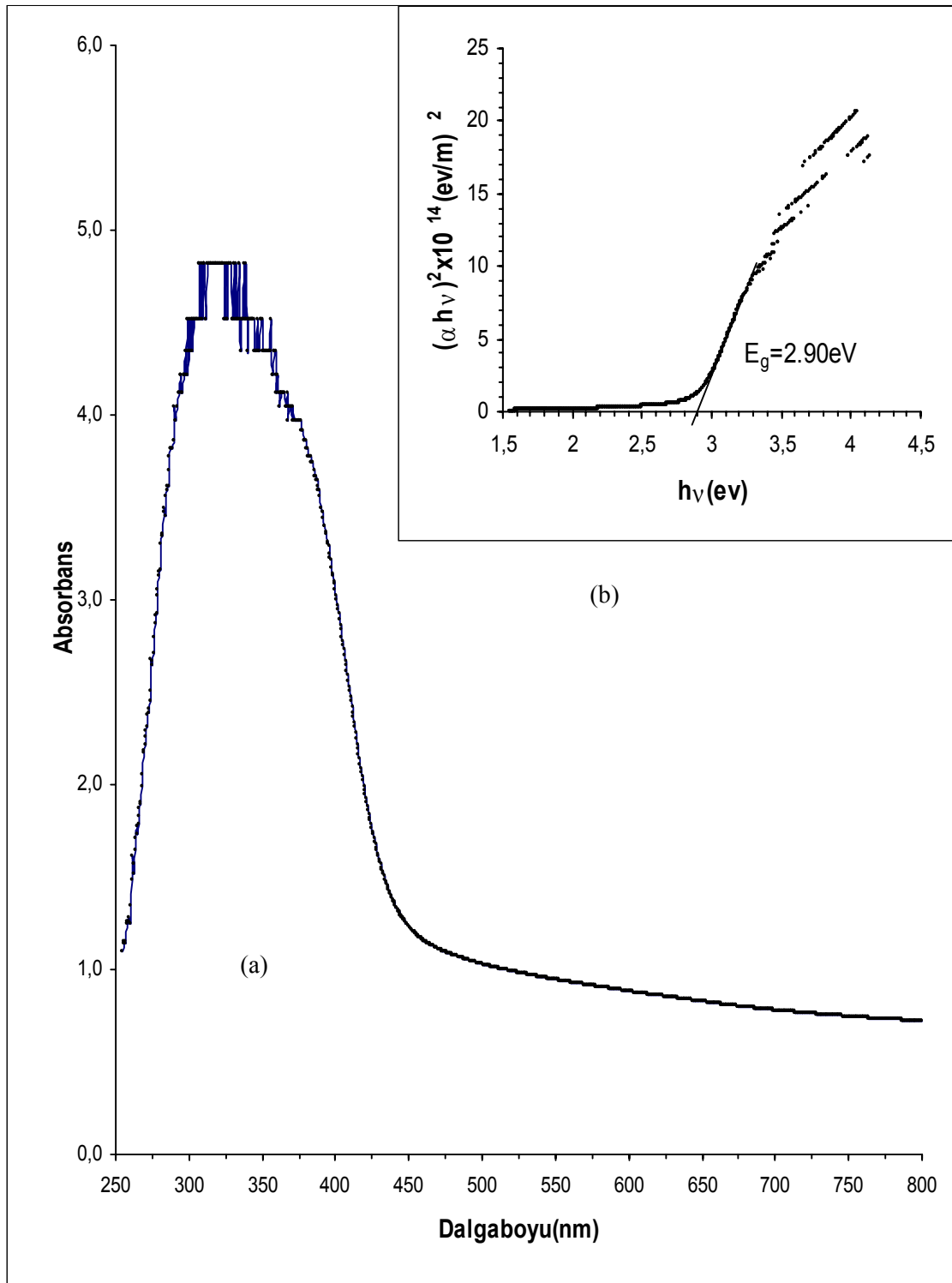


Şekil 5.8. 300 ° C de elde edilen %2 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi

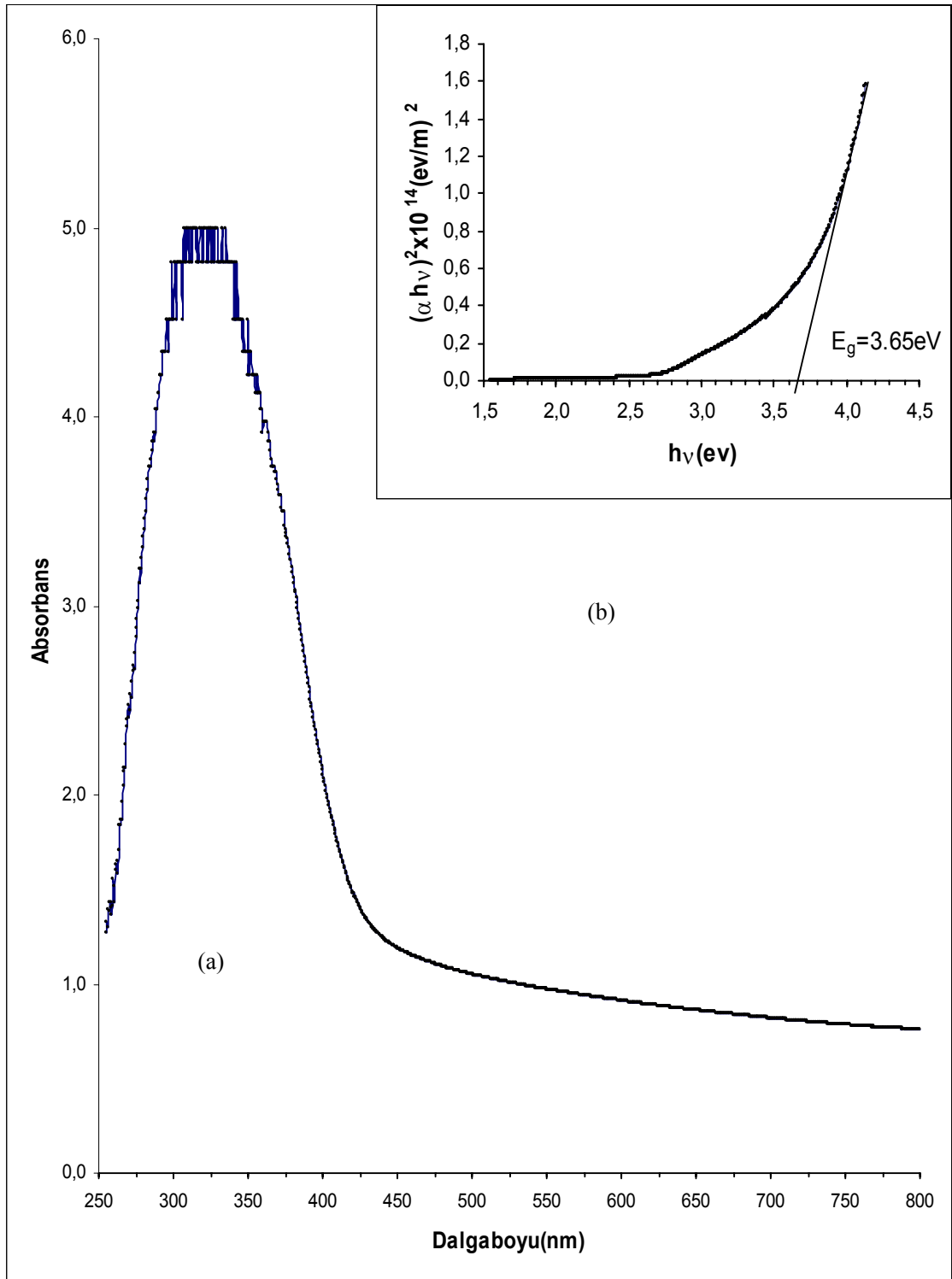


Şekil 5.9. 300 ° C de elde edilen %3 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi





Şekil 5.10. 300 ° C de elde edilen %4 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi



Şekil 5.11. 300 ° C de elde edilen %5 In katkılı CdZnS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi

## 6. DC İLETKENLİK

### 6.1. Giriş

Metal-yarıiletken-metal yapı oluşturularak yapılan elektriksel ölçümler sonucunda, yarıiletkenin iletim tipi bulunur ve iletim tipinden yararlanılarak da yarıiletkenin serbest taşıyıcı yoğunluğu, tuzak enerji seviyesi, tuzak yoğunluğu, taşıyıcı mobilitesi, bağıl dielektrik sabiti ve iletkenliği hakkında bilgi sahibi olunabilir.

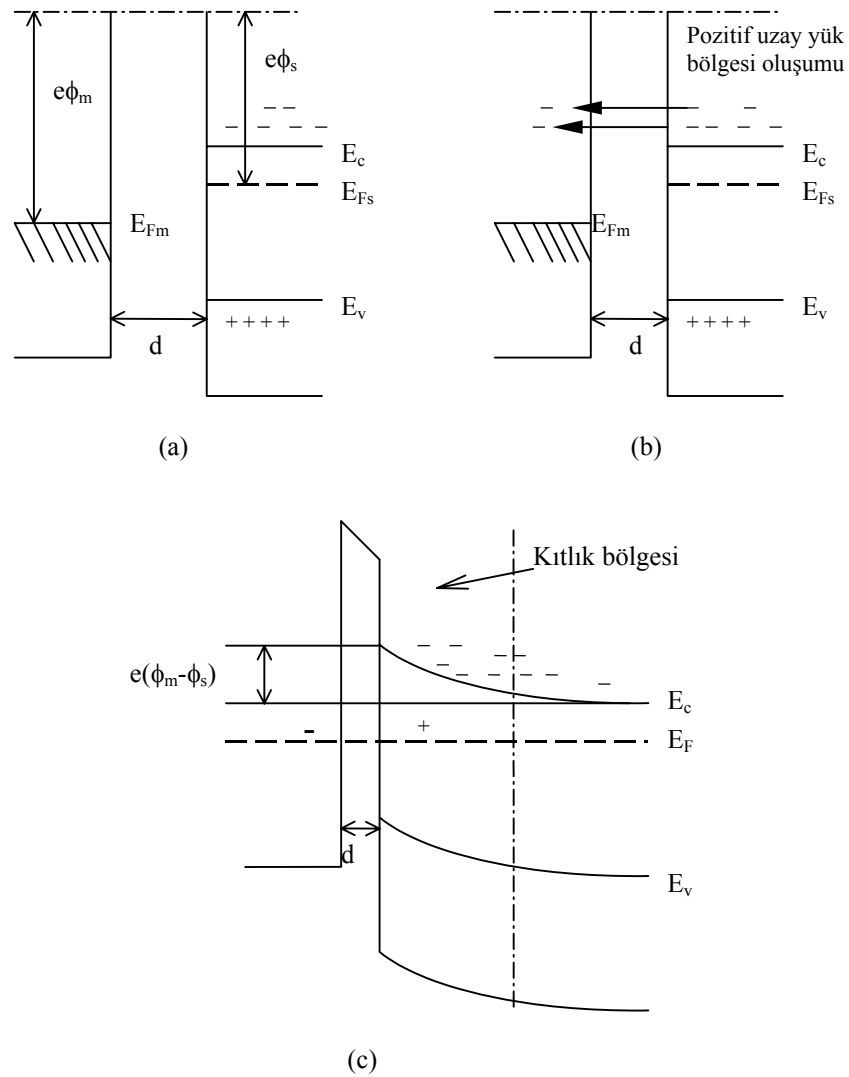
Metal kontak olarak farklı iş fonksiyonuna sahip altın, gümüş, bakır, alüminyum ve indiyum gibi metaller kullanılır. İş fonksiyonu, materyalden bir elektron koparabilmek için gerekli minimum enerji miktarı olup,  $\phi$  ile sembolize edilir. Bazı metallerin iş fonksiyonu değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

### 6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar

İş fonksiyonları farklı yarıiletken ile metal kontak yapıldığında, materyaller arasında geçici bir akım oluşur. Yarıiletkenin iş fonksiyonunun metalin iş fonksiyonundan büyük veya küçük olmasına göre iki şekilde metal-yarıiletken kontak oluşur. Şekil 6.1’de metal ile n tipi yarıiletken arasındaki kontak görülmektedir.

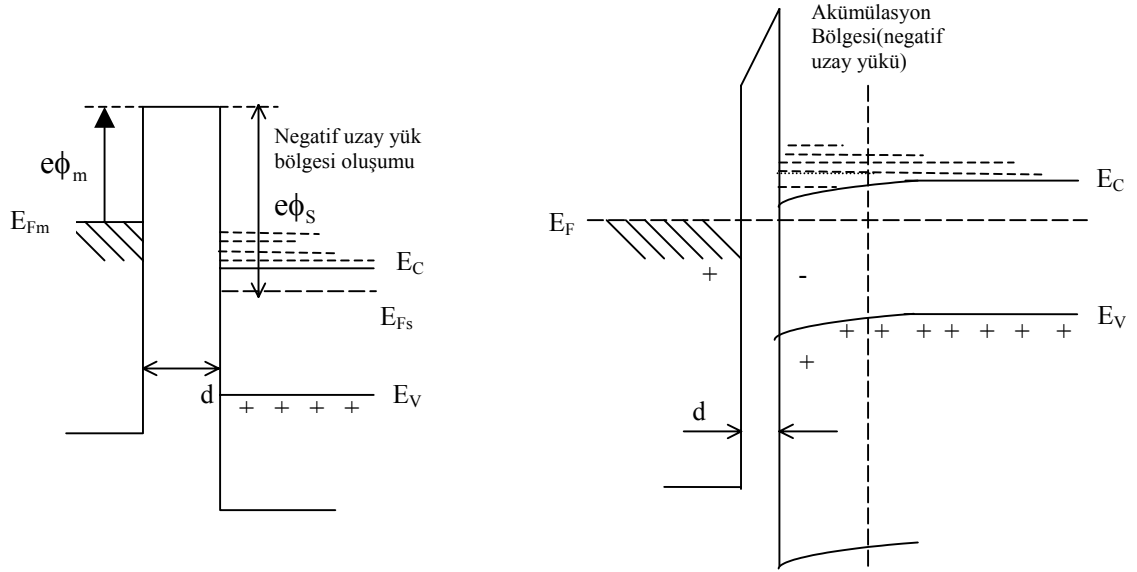
**Çizelge 6.1.** Bazı metallerin iş fonksiyonları (Lide, 1998)

Metal	İş fonksiyonu (eV)
Gümüş (Ag)	4.64
Altın (Au)	5.47
İndiyum (In)	4.09
Bakır (Cu)	5.10
Platin (Pt)	5.64
Alüminyum (Al)	4.20
Demir (Fe)	4.67



Şekil 6.1. Metal-n tipi yarıiletken kontağının enerji-bant diyagramı ( $\phi_m > \phi_s$ )

Şekil 6.1.a'dan görüldüğü gibi başlangıçta elektron geçişi olmayacaktır. Çünkü iki materyal arasındaki uzaklık elektronların geçişine izin vermeyecek kadar büyüktür. Şekil 6.1.b'deki gibi metal-yarıiletken arasındaki uzaklık yeteri kadar küçültülürse, elektronlar metale engelden tünelleyerek geçeceklerdir. Böylece yarıiletkenin Fermi enerji düzeyi metale göre azalacak ve iki materyalin Fermi enerji düzeyleri eşitlenecektir. Yarıiletkende kontak potansiyel farkından dolayı elektrik alanı artacaktır. Böylece yarıiletkenin iç kısımlarında, iletim bandının alt sınırında durgun olan bir elektronun potansiyel enerjisi yüzeydeki bir elektronun potansiyel



Şekil 6.2. Metal-n-tipi yarıiletkende ohmik kontak ( $\phi_m < \phi_s$ )

enerjisinden  $e(\phi_m - \phi_s)$  değeri kadar farklı olacaktır. Bu nedenle yarıiletkenin yüzeyinde iletim ve valans bant sınırları Şekil 6.1.c'deki gibi Fermi enerji seviyesine göre kavis çizeceklerdir. Böylece materyallerin Fermi enerji seviyeleri çakıştığında yarıiletkenin ara yüzeyi yakınında net taşıyıcı yoğunluğu iç kısımlardaki değerine göre azalır ve bölge pozitif yüklenir. Metal ara yüzeyi ise negatif yüklenir.

Metalin iş fonksiyonunun yarıiletkenin iş fonksiyonundan küçük olması durumunda ( $\phi_m < \phi_s$ ) ise metal ile yarıiletken arasında ohmik kontak oluşur. Ohmik kontak, metal-yarıiletken arasında ihmal edilebilir düzeyde dirence sahip olan kontaklıdır ve yarıiletkenin akım-voltaj özelliğini bozmaz. Şekil 6.2'de metal ile n tipi yarıiletken arasındaki ohmik kontak görülmektedir.

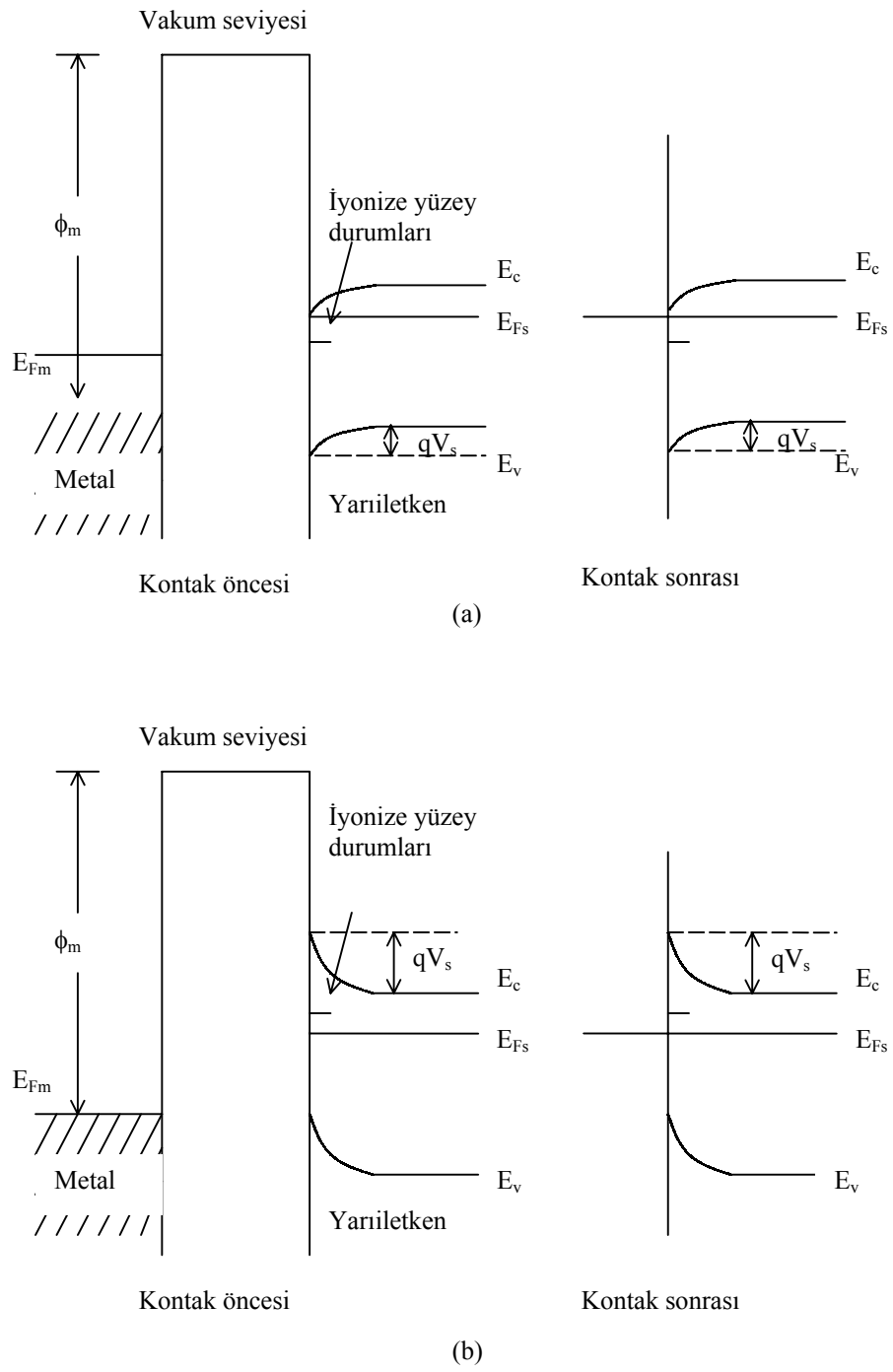
Şekil 6.2'de metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan küçüktür. Metal ve yarıiletken arasındaki  $d$  mesafesinde bir akım gözlenmez. Ancak metal ve yarıiletken kontak durumuna getirildiği zaman bir engel de oluşmaz. Metalden yarıiletkene elektron akışı meydana gelir ve yarıiletken ara yüzeyinde elektron yoğunluğunun büyük olduğu akümülyasyon (accumulation) yani yığılma bölgesi oluşur. Metal ara yüzeyinde ise elektronların bıraktığı boşluklardan kaynaklanan pozitif yükler artar. Yarıiletken ara yüzeyinde mevcut

olan elektron deposu yarıiletken ihtiyacı kadar yükü kolayca verebilir. Böyle özelliğe sahip kontak, ohmik kontak olarak adlandırılır. Ohmik kontak serbest taşıyıcılara bir engel oluşturmaz. Ohmik kontağı geçen taşıyıcılar, uygulanan voltajın büyük bir bölümünde ohm kanununa uyarlar.

Düzlemsel olarak oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılarda lokalize durumlar, yüzeye yakın bölgede, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini etkilemektedir. Yarıiletken yüzeyinde yabancı atomlar veya oksit tabakası lokalize durumlarda artışa yol açar. Bunlar yüzey durumları olarak adlandırılmaktadır. Bu yüzey durumları elektron verebilir veya elektron yakalayabilirler. Elektron verici yüzey durumları donör tipi, elektron alıcı yüzey durumları akseptör tipi olarak adlandırılmaktadır (Many ve ark., 1971; Kao ve Hwang, 1979).

Yüzey durumları metal-yarıiletken kontakların enerji-bant yapısını etkilemektedir. Yüzey durumları Fermi enerji seviyesine göre uygun bir yerde ise enerji bantları metal-yarıiletken kontağı oluşturulmadan önce de kıvrılacaktır. Şekil 6.3'te yüzey durumlarının metal-yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi gösterilmiştir.

Şekil 6.3.a'da donör tipi yüzey durumlarının ve Şekil 6.3.b'de akseptör tipi yüzey durumlarının olduğu durum gösterilmiştir. Metal yarıiletken kontağı oluşurken ısı dengesi sağlandığı ve metal ile yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri çakıştığı zaman yarıiletkenin enerji bantları biraz daha fazla kıvrılacaktır. Bu kıvrımın nedeni, metalden yüzey durumlarına gelen elektronlardan kaynaklanmaktadır. Böylece kontak potansiyelin neden olduğu elektrik alanı, uzay yüklerinden ziyade yüzey durumlarında son bulur. Bu durum yüzey durum yoğunluğunun yeterince büyük olması şartıyla, metal yarıiletken arasındaki mesafenin belirli bir değerine kadar etkin olmaktadır ve böylece, yarıiletken yüzey, dış alanlardan yarıiletkenin iç kısımlarını perdeleyen ince metal bir film gibi davranmaktadır (Many ve ark., 1971).



**Şekil 6.3.** a) Donör tipi yüzey durumlarının metal-n tipi yarıiletken kantağındaki enerji-bant yapısına etkisi b) akseptör tipi yüzey durumlarının metal-n tipi yarıiletken kantağındaki enerji-bant yapısına etkisi

Metal-yarıiletken-metal kontaklarda iletim çoğunluk taşıyıcılarına bağlıdır. Yarıiletken bir materyalde belli voltaj ve sıcaklık bölgesinde farklı iletim olayları baskın olabilir. Bu çalışmada incelenen In katkılı CdZnS filmlerinde ohmik ve space-charge-limited akımları gözlenmiştir.

### 6.3. Space-Charge-Limited (SCL) İletim ve Ohmik İletim

Space-charge-limited (SCL) akımlar ohmik kontak özelliğindeki metal-yarıiletken-metal yapılarda gözlenmektedir. SCL akımının meydana gelmesi için yarıiletkene yeteri kadar taşıyıcının gönderilmesi gerekir. Kontak bölgesine uygulanan bir elektrik alan akümülyasyon bölgesinden yarıiletkene gerektiği kadar elektron enjekte eder. Bu durum elektrik alanın büyüklüğüne bağlı olup, elektrik alanı yeterince büyükse elektron materyal içerisine, uzay yüküyle sınırlandırılmış bir akım formunda enjekte edilir. Bu akım SCL akımı olarak tanımlanır. SCL akımları genel olarak materyalin bulk özellikleriyle baskınlık gösterir.

Metal-yarıiletken-metal yapıya bir dış elektrik alan uygulandığında, elektrik alanın etkisiyle sadece serbest yükler tuzaklara yakalanırsa, Poisson denklemi

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{e[n(x) + n_t(x)]}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6-1)$$

ile verilir (Kao ve Hwang 1979).

Burada;

$n(x)$ , enjekte edilen serbest elektronların yoğunluğunu,

$n_t(x)$ , tuzaklı elektronların yoğunluğunu,

$\rho$ , space-charge yoğunluğunu,

$\epsilon_0$ , boşluğun bağıl dielektrik sabitini ve

$\epsilon_r$ , materyalin bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.

Akım yoğunluğu ise



$$J = e\mu_e n(x)E(x) = \sigma E(x) \quad (6-2)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada;

$\mu_e$ : elektronun mobilitesini,

$\sigma$ : materyalin iletkenliğini göstermekte ve

$E(x) = \frac{V(x)}{x}$  eşitliği ile verilmektedir.

Tuzaklı elektronların yoğunluğu  $n_t(x)$ ,

$$n_t(x) = \int_{E_t}^{E_u} h(E, x) f(E) dE \quad (6-3)$$

ile verilir .

Burada;

$E_u$ , tuzak enerji seviyesinin üst sınırını,

$f(E)$ , Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunu göstermektedir ve

$h(E, x) = N_t(E)S(x)$  ile tanımlanmakta olup,  $N_t(E)$  ile  $S(x)$  ise tuzakların enerji ve uzaysal dağılım fonksiyonlarıdır.

Enjekte edilen serbest elektronların yoğunluğu  $n(x)$  ise,

$$n(x) = N_c e^{-\frac{E_{Fe}}{kT}} \quad (6-4)$$

ile verilir. Burada;

$N_c$ : iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu [ $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (Lampert ve Mark, 1970)],

$E_{Fe}$ , elektronlar için quasi-Fermi seviyesini göstermektedir.

Tuzaksız durumda  $n_t(x) = 0$  olacaktır. Bu durumda, denklem (6-1) ve denklem (6-2) birleştirilip, E elektrik alanın x değişkenine göre integrali alınır,

$$E(x) = \left( \frac{2J}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_e} \right)^{1/2} x^{1/2} \quad (6-5)$$

elde edilir. Akım ve voltaj arasındaki bağıntıda (6-5) denklemini yerine yazılıp, integrali alınır,

$$V(x) = \int_0^d E(x) dx \quad (6-6)$$

ve

$$V = \frac{2}{3} \left( \frac{2J}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_e} \right)^{1/2} d^{3/2} \quad (6-7)$$

ve buradan akım yoğunluğu

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \epsilon_0 \epsilon_r}{d^3} V^2 \quad (6-8)$$

elde edilir.

Burada;

d, iki metal kontak arasındaki mesafeyi göstermektedir.

Bu denklem "Mott-Gurney square law" olarak bilinir (Lampert ve Mark, 1970; Kao ve Hwang, 1979; Zor ve Hogarth, 1987).

Bu durumda uygulanan düşük voltajlarda ohm kanunu denklem (6-2) ile verilmektedir. Voltajı arttırmaya başlarsak enjekte edilen serbest elektron yoğunluğu artar ve  $n_0$  serbest elektron yoğunluğuna yaklaşır. Bu ana kadar ohm kanunundan önemli bir sapma yoktur. Ohmik iletimden SCL iletimine geçişin olduğu noktada akım yoğunlukları eşit olacağından denklem (6-2) ile denklem (6-8) birleştirilirse,

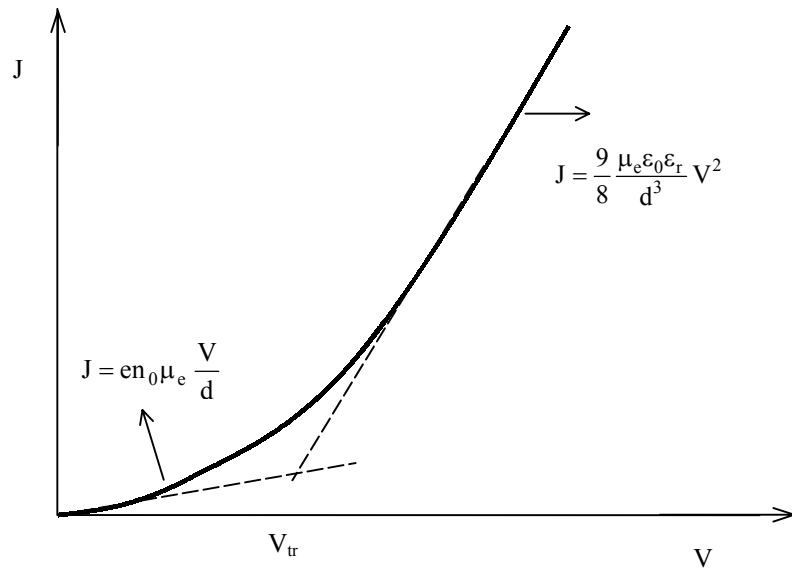
$$en_0\mu_e \frac{V}{d} = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \epsilon_0 \epsilon_r V^2}{d^3} \quad (6-9)$$

ifadesi yazılabilir. Tuzaksız yapı için ohmik iletimden SCL iletimine geçiş voltajı  $V_{tr}$ ,

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{en_0 d^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6-10)$$

elde edilir (Lampert ve Mark, 1970, Kao ve Hwang, 1979). Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçiş Şekil 6.4'te gösterilmiştir.

Kristaller saf halde bulunmadıklarından yapılarında kusurlar ve safsızlıklar bulunur. Bu safsızlıklara ait enerji seviyeleri de, enerji aralığında yer alarak elektron tuzakları gibi davranırlar. İletim bandındaki elektronlar da bu seviyelere düşerler. Tuzaklar, Fermi enerji seviyesinin üstünde ise sığ tuzak (shallow trap), Fermi enerji seviyesinde veya altında ise derin tuzak (deep trap) adını alır. Bu durumda SCL iletimini sığ tuzaklar ve derin tuzaklar için ayrı ayrı incelemek yerinde olacaktır.



Şekil 6.4. Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçiş gösteren diyagram (Kao ve Hwang, 1979)

### 6.3.1. Sığ tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim

Denklem (6-8) yarıiletken materyalde tuzakların olmadığı veya tamamen dolu olduğu durumu tanımlar. Bu tuzakların kaynağı küçük bağlanma enerjisine sahip sığ seviyede bir donör grubu olabilir. Tuzakların varolduğu durumda serbest taşıyıcı yoğunluğunun, toplam taşıyıcı (serbest ve tuzaklı) yoğunluğuna oranı

$$\theta_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_t} = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \quad (6-11)$$

ile verilir (Simmons, 1971).

Burada;

$N_t$ : tuzak yoğunluğunu,

$E_t$ : iletim bandı altındaki tuzak enerji seviyesini göstermektedir.

Tuzaksız durum için  $n_t=0$  ve  $\theta_0=1$  olacaktır. Tuzakların varlığında ise  $\theta_0$  birden küçük hatta çok çok küçük olur. Sığ tuzaklar SCL akımını etkileyecektir. Bu durumda akım yoğunluğu denklem (6-8)'den  $\theta_0$  çarpanı kadar farklı olacaktır ve

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \varepsilon_0 \varepsilon_r \theta_0}{d^3} V^2 \quad (6-12)$$

ile verilir.

Ohmik bölgeden SCL iletme geçiş voltajı da denklem (6-10)'dan  $\theta_0^{-1}$  çarpanı kadar farklı olacaktır. Yani bu geçiş voltajı,

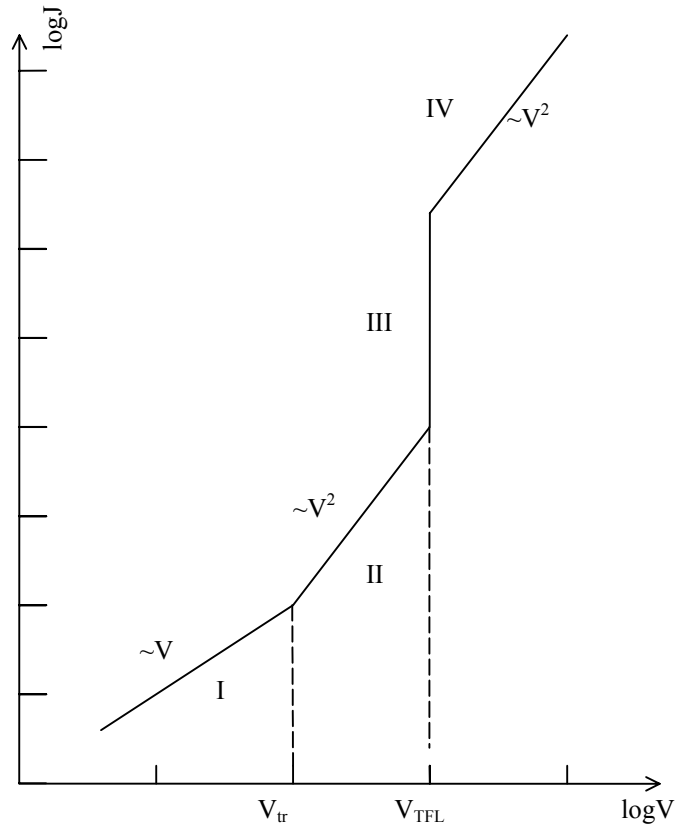
$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{en_0 d^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \theta_0} \quad (6-13)$$

olarak elde edilir.  $V_{tr}$  ayrıca sıcaklığa bağlıdır (Lampert ve Mark, 1970, Kao ve Hwang, 1979).

Bir yarıiletkenin akım-voltaj karakteristiği  $I \propto V^m$ ye göre  $m=1$  olduğu zaman ohmik iletim,  $m \geq 2$  olduğunda ise SCL iletim özelliği gösterir. Sığ tuzaklı SCL iletimi için, enerji bant diyagramı ve akım-voltaj karakteristiği Şekil 6.5'te verilmiştir.

Şekil 6.5'te verilen I. bölgeye göre düşük voltajlarda, serbest taşıyıcılar kristal içine enjekte edilen serbest taşıyıcılardan daha fazladır. Akım ohm kanununa uyar ve akım yoğunluğu (6-2) denklemi ile verilmektedir. Bu bölge ohmik bölge olarak adlandırılır.

Şekil 6.5'te verilen II. bölgeye göre voltajı arttırdığımızda, enjekte edilen serbest taşıyıcıların sayısı daha fazla olur. I. bölgeden II. bölgeye geçiş voltajı  $V_{tr}$  denklem(6-13) ile verilmektedir. Bu nedenle, bu bölgede tuzaklar etkili olup, serbest taşıyıcılar boş tuzaklar tarafından yakalanmaktadır. Bu bölgede akım  $V^2$  ile değişmektedir.



Şekil 6.5. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği

Şekil 6.5'te verilen III. bölgeye göre voltajı daha da arttırdığımızda, SCL akımındaki artışla beraber tuzaklar dolmaya başlar. Uygulanan voltaj öyle bir değere ulaşır ki, bütün tuzaklar doldurulur. Bu bölgede ölçülen maksimum akım, tuzakların tamamının dolmasına karşılık gelen  $V_{TFL}$  (Trap-Filled-Limited) voltajıdır.  $V_{TFL}$  voltajından itibaren akım yoğunluğunda keskin bir artış gözlenir. Akım değerindeki bu keskin artış,  $\theta_0^{-1}$  çarpanı kadar olacaktır.

Şekil 6.5'te verilen IV. bölgeye göre ise, TFL bölgesindeki bu artıştan sonra akım, trap-free square law'a uyar. Fermi enerji seviyesi ise tuzak enerji seviyesine yaklaşır. Tuzakların tamamının dolduğu durumda serbest taşıyıcı yük yoğunluğu  $eN_t$ 'ye eşittir. Buna göre, kontaklar arasına uygulanan E elektrik alanı x'e bağlı olarak, ve  $N_t \gg n$  durumunda, taşıyıcıların dx mesafesindeki sayısı,

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{eN_t}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6-14)$$

ile verilir ve integrali alınır,

$$E(x) = \frac{eN_t x}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6-15)$$

elde edilir. Buradan SCL bölgesinden TFL'ye geçiş voltajı olan  $V_{TFL}$ ,

$$V_{TFL} = \int_0^d E(x) dx \quad (6-16)$$

$$V_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6-17)$$

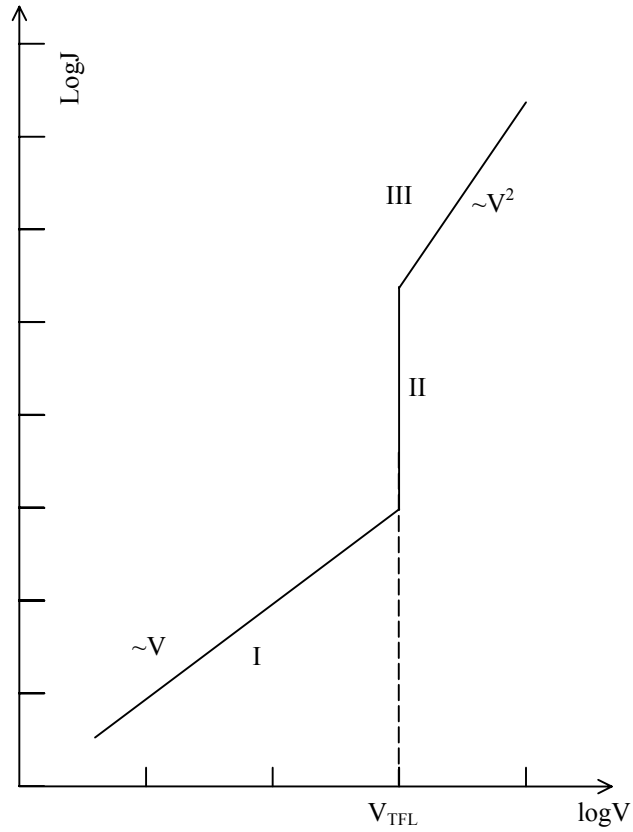
olarak elde edilir (Lampert ve Mark, 1970; Kao ve Hwang, 1979).

Burada;

d, kontaklar arası mesafeyi göstermektedir.

### 6.3.2. Derin tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim

Tuzak enerji seviyeleri derin yani, Fermi enerji seviyesinde ya da Fermi enerji seviyesinden daha aşağıda ise akım-voltaj grafiğinde ohmik bölgeden sonra TFL bölgesi gelir (Şekil 6.6). Derin tuzaklı SCL iletimin söz konusu olduğu durumdaki  $V_{TFL}$  voltajı,  $N_t - n_0 \gg n$  durumunda, sığ tuzaklı SCL iletimindekine benzer şekilde



Şekil 6.6. Derin tuzaklı SCL iletimi için akım- voltaj karakteristiği

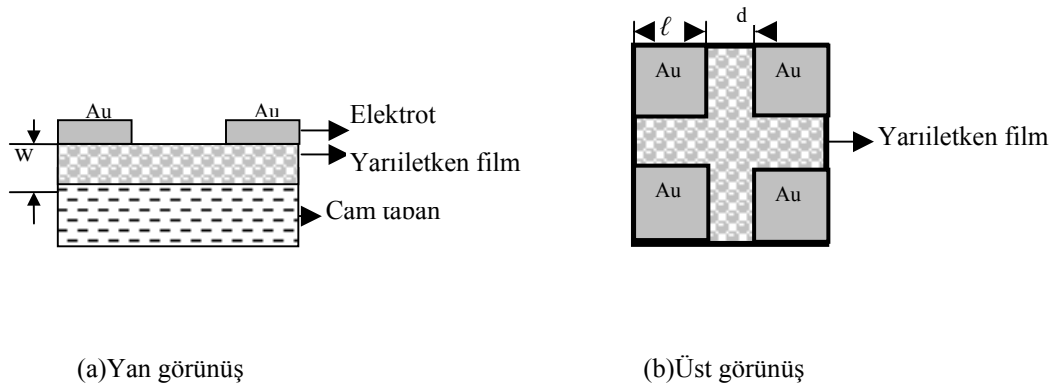
$$V_{TFL} = \frac{e(N_t - n_0)d^2}{2\epsilon_r\epsilon_0} \quad (6-18)$$

olarak elde edilir (Lampert ve Mark, 1970; Kao ve Hwang, 1979).

#### 6.4. Katkısız CdZnS ve In Katkılı CdZnS Filmlerinde Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarının Oluşturulması

Yarıiletken materyallerin dc iletkenlik özellikleri hakkında bilgi elde edinebilmek için metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulması gereklidir. Filmler üzerine metal elektronlar Şekil 6.7'deki gibi düzlemsel formda, Leybold Heraus 300 Univex model vakumda kimyasal buhar depolama deney setinde yapılmıştır.

Şekil 6.7'de düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının şematik görünüşü verilmiştir. Burada  $w$ , cam taban üzerine kaplanan yarıiletken filmin kalınlığını  $d$ , elektronlar arasındaki mesafeyi ve  $\ell$  elektrot boyunu göstermektedir.



Şekil 6.7. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının şematik görünüşü

Metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulurken, iki metal kontak arasında kalacak olan yarıiletken bölge, alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Açıkta kalan kısımlara vakumda kimyasal buhar depolama yöntemi ile,  $10^{-5}$  torr basınçta, yaklaşık  $3500\text{Å}$  kalınlığında altın elektrot buharlaştırılarak katkısız Au-CdZnS-Au ve %1,2, 3, 4, 5 In katkılı Au-CdZnS-Au yapılar oluşturulmuştur. Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda elektrotlar arası uzaklık ( $d$ ) ve altın elektrot boyları ( $\ell$ ) Leica Z00M 2000 mikroskobu yardımıyla ölçülmüştür.



Altın kontaklardan ölçü aletlerine bağlantı sağlamak için yaklaşık  $2 \times 70 \text{ mm}^2$  ebatlarında bakır elektrotlar silver paste ile metal elektrotlara tutturulmuştur. Ölçüm için hazır hale gelen materyaller kapalı kutulara konulmuştur.

Çizelge 6.2’de elde edilen katkısız Au-CdZnS-Au ve %1,2,3,4,5 In katkılı Au-CdZnS-Au yapılarının  $\ell$ , d ve w değerleri verilmiştir.

**Çizelge 6.2.** Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda  $\ell$ , d ve w değerleri

Materyal	Metal kontaklar	$\ell(\text{mm})$	d(mm)	w( $\mu\text{m}$ )
<b>CdZnS</b>	<b>Au-Au</b>	<b>4.5</b>	<b>1.5</b>	<b>1.038</b>
<b>%1 In katkılı CdZnS</b>	<b>Au-Au</b>	<b>4.5</b>	<b>1.5</b>	<b>1.305</b>
<b>%2 In katkılı CdZnS</b>	<b>Au-Au</b>	<b>4.5</b>	<b>1.5</b>	<b>1.010</b>
<b>%3 In katkılı CdZnS</b>	<b>Au-Au</b>	<b>4.5</b>	<b>1.5</b>	<b>0.810</b>
<b>%4 In katkılı CdZnS</b>	<b>Au-Au</b>	<b>4.5</b>	<b>1.5</b>	<b>0.930</b>
<b>%5 In katkılı CdZnS</b>	<b>Au-Au</b>	<b>4.5</b>	<b>1.5</b>	<b>0.637</b>

#### 6.5. Elde Edilen Katkısız Au-CdZnS-Au ve In Katkılı Au-CdZnS-Au Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri

Elde edilen katkısız Au-CdZnS-Au ve In katkılı Au-CdZnS-Au yapıların akım-voltaj değişimi ölçümleri Hewlett Packard 4140B model meter/DC voltaj Source ölçüm cihazı ve Vee One Lab 6.1 bilgisayar programı yardımıyla elde edilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında, karanlık ortamda ve atmosfer basıncı altında yapılmıştır. Cihazdan, 0-100V uygulanan voltaj değerlerine karşılık  $10^{-2}$ - $10^{-15}$  A aralığındaki akım değerleri okunabilmektedir. Filmlerin elde edilen ölçüm sonuçlarından akım-voltaj değişimleri çizilmiştir (Şekil 6.8.-Şekil 6.13.).

Akım-voltaj grafiklerinden filmlerin iletkenliği ( $\sigma$ ), serbest taşıyıcı yoğunluğu ( $n_0$ ), tuzak yoğunluğu  $N_t$  ve tuzak enerji seviyeleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda, elde edilen filmler için bağıl dielektrik sabiti  $\epsilon_r = 9$  (Lide1998),

iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu  $N_c = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (Jonscher, 1983) ve elektron mobilitesi  $\mu = 10 \text{ cm}^2 / \text{V}_s \theta_0 = 1$  alınmıştır.

Şekil 6.8.'de Au-CdZnS-Au materyalin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Au-CdZnS-Au yarıiletken filme 0.01V değerinden başlayarak 100V'a kadar artan voltajlar uygulanmıştır. Akım-voltaj karakteristiği incelendiğinde artan voltaj değerlerine göre akım  $10^{-8}$  A ile  $10^{-4}$  A aralığında değişmektedir. Bu aralıkta akımın voltajla I~V ile değiştiği söylenebilir. Bu bölgede serbest taşıyıcıların yoğunluğu materyal içerisinde enjekte edilen taşıyıcı yoğunluğundan fazladır. Şekil 6.8'de verilen akım-voltaj grafiğinden yararlanarak ve denklem (6-2) yardımıyla filmin iletkenliğinin  $\sigma = 0.87478 \text{ (ohm-m)}^{-1}$ , serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0 = 5.46 \times 10^{17} \text{ (m)}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.9'da %1 In katkılı Au-CdZnS-Au materyalin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Au-CdZnS-Au yarıiletken filme 0.01V değerinden başlayarak 100V'a kadar artan voltajlar uygulanmıştır. Bu aralıkta akımın voltajla I~V ile değiştiği söylenebilir. Şekil 6.9'daki akım-voltaj grafiğinden yararlanılarak bu film için elektriksel iletkenlik  $\sigma = 2.71 \times 10^{-5} \text{ (ohm-m)}^{-1}$ , serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0 = 8.96 \times 10^{15} \text{ (m)}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.10'da %2 In katkılı Au-CdZnS-Au materyalin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Artan akım-voltaj değerini incelediğimizde 62V'a kadar akımın voltajla I~V ile değiştiği ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Ohmik iletim bölgesini, hızlı bir artışın olduğu trap-filled-limited bölgesi (62V-75V) izlemektedir. Bu voltaj aralığında, tuzakların tamamen dolduğu ve akımın serbest ve enjekte edilen yüklerden oluştuğu söylenebilir. Akım-voltaj karakteristiğinde ohmik bölgenin trap-filled-limited bölgesinin izlemesi materyalin yapısında derin tuzakların varlığının bir kanıtıdır. Tuzak enerji seviyesinin iletim bandının altında ve Fermi enerji seviyesi civarında yer alması derin tuzaklar olarak tanımlanmaktadır. (Kao ve Hwang 1979 ve Lampert ve Mark 1970). Bu durumda (62V-75V) voltaj bölgesinde  $E_F$  civarında derin tuzakların olduğu söylenebilir. Şekil 6.10'daki akım-voltaj grafiğinden TFL voltajı  $V_{TFL} = 62 \text{ V}$  olarak tespit edilmiş olup bu film için elektriksel iletkenlik  $\sigma = 17.5907 \text{ (ohm-m)}^{-1}$ , serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0 = 1.09 \cdot 10^{19} \text{ (m)}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.  $V_{TFL}$  değerinin

(6.17) denkleminde yerine yazılmasıyla, tuzak yoğunluğu  $N_t=2.74 \times 10^6 (\text{m})^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.11'de %3 In katkılı Au-CdZnS-Au materyalin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Artan akım-voltaj değerini incelediğimizde 0.1V ile 40V arasında akımın voltajla I~V ile değiştiği ohmik iletim görülmektedir. Ohmik iletim bölgesini,

TFL iletim bölgesi izlemekte olup, bu durumda derin tuzaklı SCL iletimin mevcut olduğu söylenebilir. Şekil 6.11'deki akım-voltaj grafiğinden TFL voltajı  $V_{TFL}=20\text{V}$  olarak tespit edilmiştir. Bu film için elektriksel iletkenlik  $\sigma = 1.13 \times 10^{-5} (\text{ohm}\cdot\text{m})^{-1}$ , serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0=4.97 \cdot 10^{15} (\text{m})^{-3}$ , tuzak yoğunluğu  $N_t=8.85 \times 10^{15} (\text{m})^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.12'de %4 In katkılı Au-CdZnS-Au materyalin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Artan akım-voltaj değerini incelediğimizde 0.02V ile 79V arasında akımın voltajla I~V ile değiştiği ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Şekil 6.12'deki akım-voltaj grafiğinden elektriksel iletkenlik  $\sigma = 4.55 \times 10^{-6} (\text{ohm}\cdot\text{m})^{-1}$ , serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0=2.84 \times 10^{12} (\text{m})^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.13.'de %5 In katkılı Au-CdZnS-Au materyalin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Artan akım-voltaj değerini incelediğimizde 0.02V ile 20V arasında akımın voltajla I~V ile değiştiği ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Ohmik iletim bölgesini SCL iletim bölgesinin takip ettiği görülmektedir. Şekil 6.13'deki akım-voltaj grafiğinden elektriksel iletkenlik  $\sigma = 1.68 \times 10^{-6} (\text{ohm}\cdot\text{m})^{-1}$ , serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0=1.05 \times 10^{12} (\text{m})^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

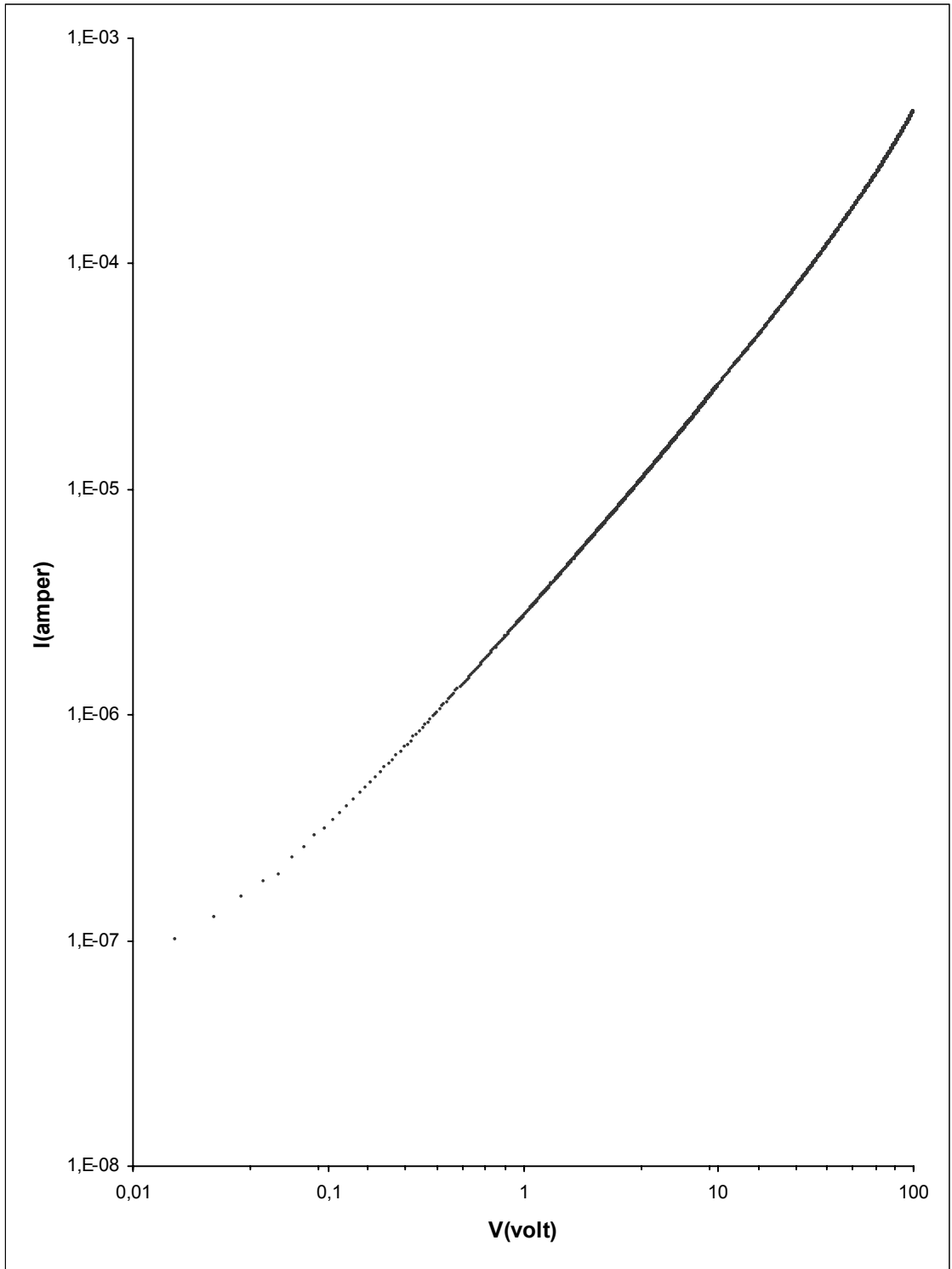
Çizelge 6.3 'de Katkısız Au-CdZnS-Au ve In katkılı Au-CdZnS-Au kontaklı materyalin serbest taşıyıcı yoğunluğu ( $n_0$ ), elektriksel iletkenliği ( $\sigma$ ), tuzak yoğunluğu ( $N_t$ ) değerleri verilmiştir.

**Çizelge 6.3.** Katkısız Au-CdZnS-Au ve In katkılı Au-CdZnS-Au kontaklı materyallerinin  $n_0$ ,  $\sigma$ , ve  $N_t$  değerleri hesaplanmıştır.

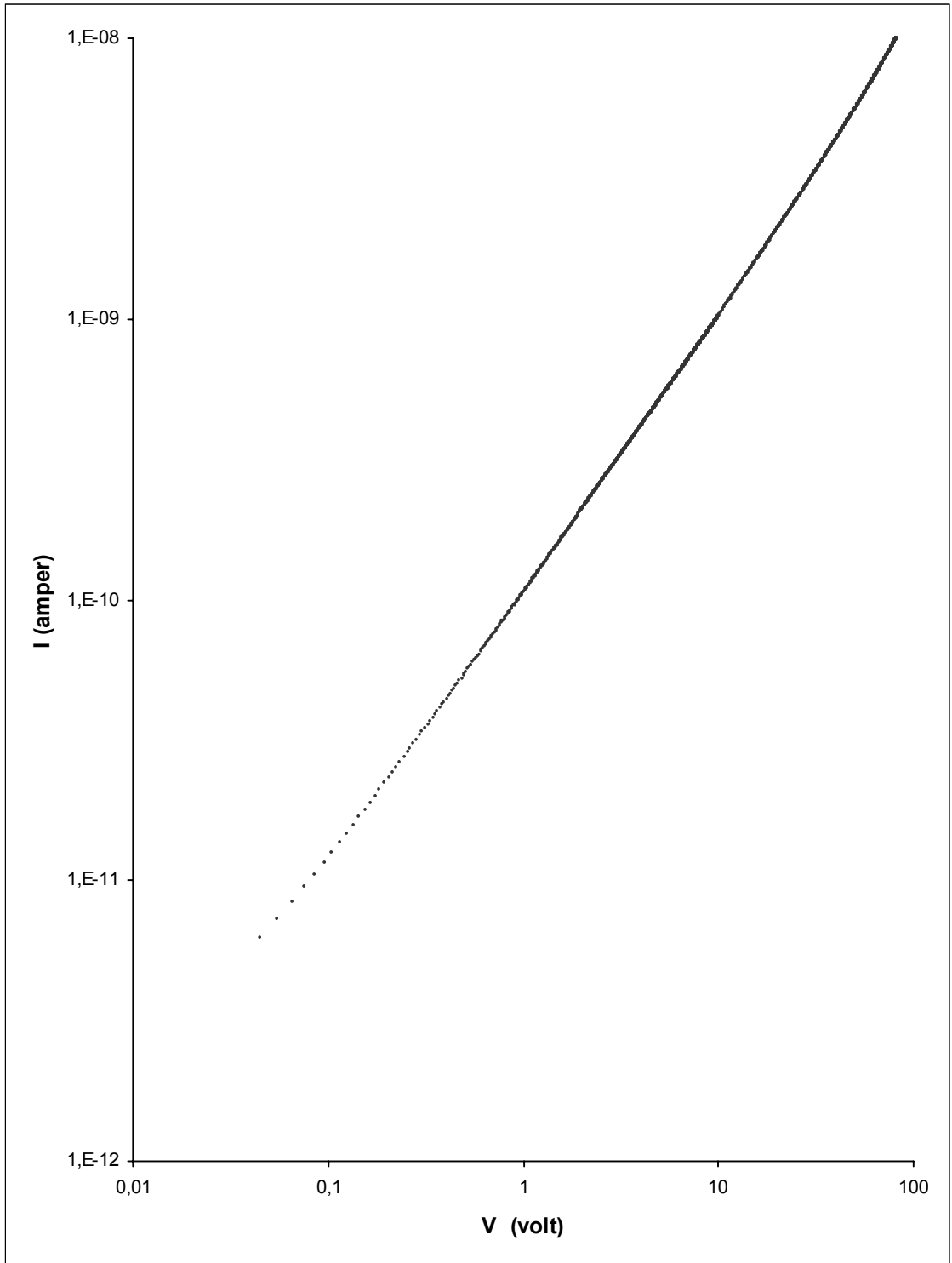
Materyal	$n_0$ ( $m^{-3}$ )	$\sigma$ (ohm $-m)^{-1}$	$N_t$ ( $m^{-3}$ )
CdZnS	5.4 $6 \times 10^{17}$	0.87	----- -
%1 In katkılı CdZnS	8.9 $6 \times 10^{15}$	$2.71 \times 10^{-5}$	----- -
%2 In katkılı CdZnS	1.0 $9.10^{19}$	17.59	2.74 $\times 10^6$
%3 In katkılı CdZnS	4.9 $7.10^{15}$	$1.13 \times 10^{-5}$	8.85 $\times 10^{15}$
%4 In katkılı CdZnS	2.8 $4 \times 10^{12}$	$4.55 \times 10^{-6}$	----- -
%5 In katkılı CdZnS	1.0 $5 \times 10^{12}$	$1.68 \times 10^{-6}$	----- --

Yapılan çalışmalarda CdZnS filmlerinin elektriksel iletkenlikleri  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  (ohm-cm) $^{-1}$  mertebesinde olduğu ifade edilmektedir. Çizelge 6.3 de katkısız CdZnS ve In katkılı CdZnS filmleri için hesaplanan iletkenlik, serbest taşıyıcı yoğunluğu ve tuzak enerji yoğunluğu değerleri verilmiştir. Çizelgede en yüksek iletkenliğe sahip filmin %2 In katkılı CdZnS filminin olduğu görülmektedir. CdZnS, ZnO, ZnS, CdS filmleriyle ilgili yapılan çalışmalarda %1 veya %2 In katkılı filmlerde elektriksel iletkenlikte bir artışın meydana geldiği, katkı miktarının daha da arttırılmasıyla iletkenliğin azaldığı ifade edilmektedir. [Jae-Hyeong Lee ve ark,2003].

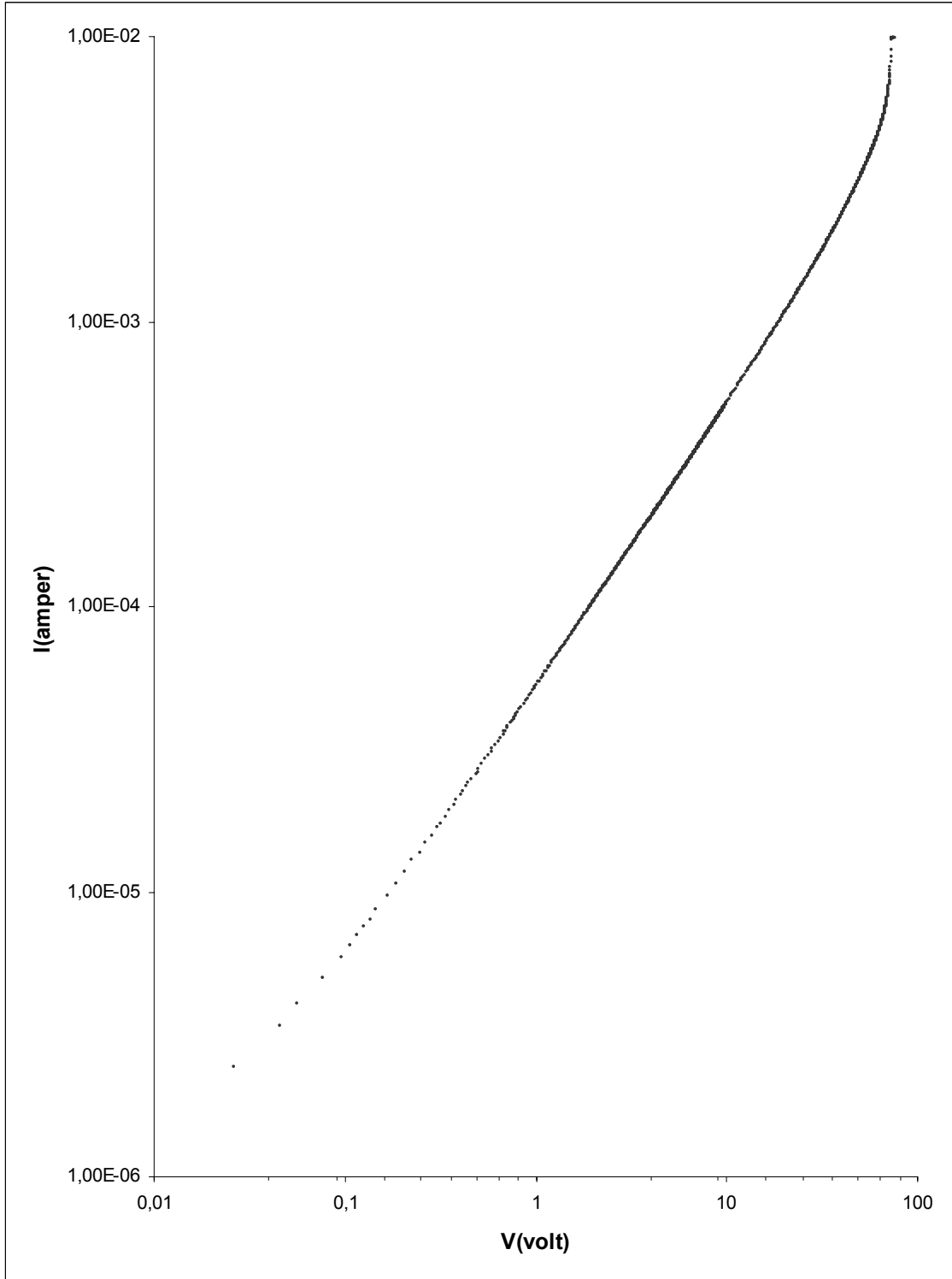
In katkı miktarının artmasıyla iletkenliğin azalması, yapıya giren In atomlarının yapıyı bozmaya başladığı ve yapıda kusurların artmasının neden olduğu ifade edilmektedir. Filmlerin yapısındaki kusurların artması serbest taşıyıcıların mobilitesini azalttığı ve buna bağlı olarak elektriksel iletkenliği azalttığı ifade edilmektedir. [Pawan Kumar ve ark,2004]. Bu durum %2'den daha büyük indiyum katkı oranına sahip filmlerde gözlenmiştir.



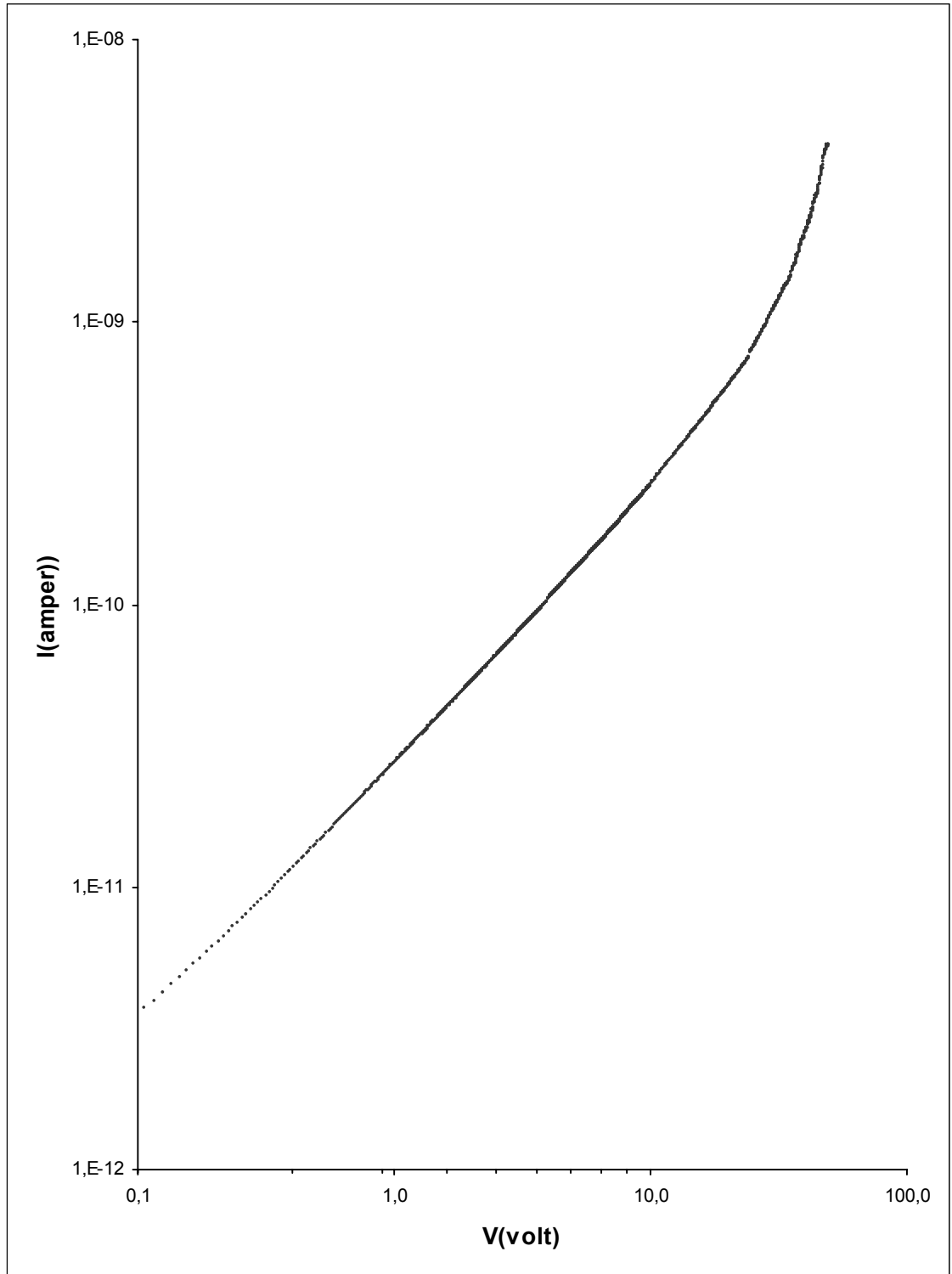
Şekil 6.8. Katkısız Au- CdZnS –Au filminin akım-voltaj grafiği



Şekil 6.9. %1 In katkılı Au- CdZnS –Au filminin akım-voltaj grafiği

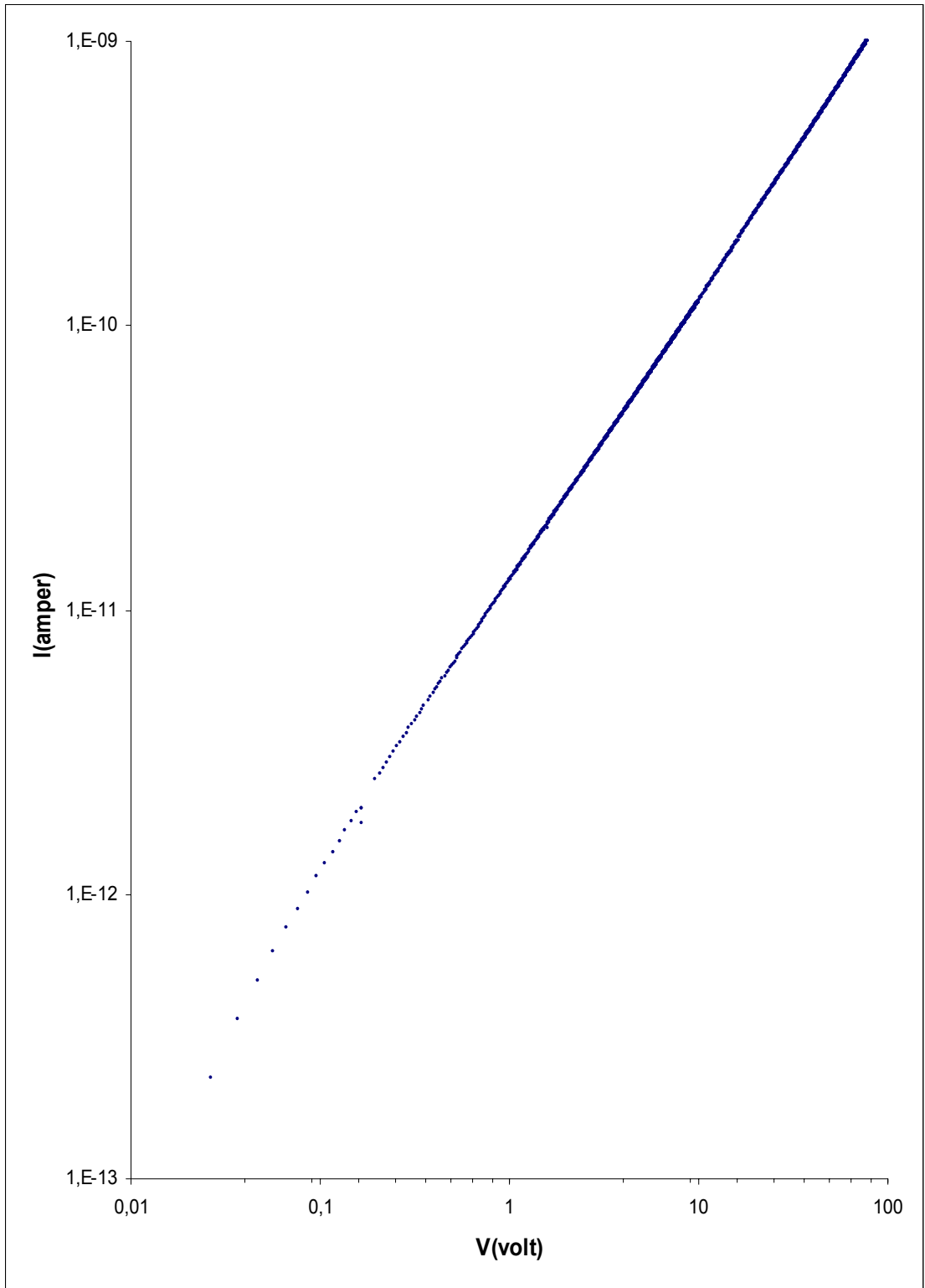


Şekil 6.10. %2 In katkılı Au- CdZnS –Au filminin akım-voltaj grafiği

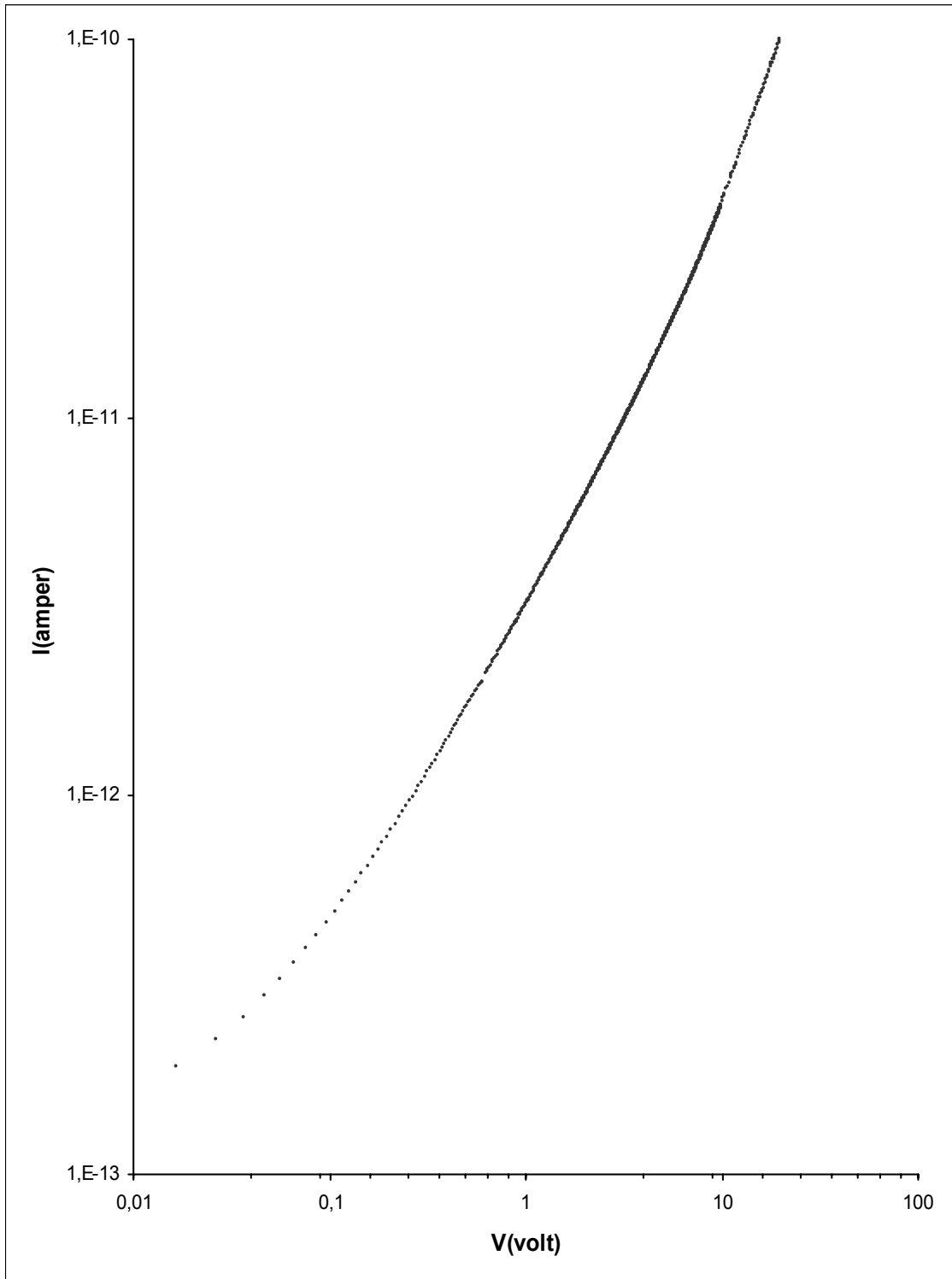


Şekil 6.11. %3 In katkılı Au- CdZnS –Au filminin akım-voltaj grafiği





Şekil 6.12. %4 In katkılı Au- CdZnS –Au filminin akım-voltaj grafiği



Şekil 6.13. %5 In katkılı Au- CdZnS –Au filminin akım-voltaj grafiği

## 7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, spray pyrolysis yöntemiyle katkısız CdZnS ve In katkılı CdZnS yarıiletken filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin kristal yapıları, optik özellikleri ve dc elektrik özellikleri incelenmiştir. Katkısız ve In katkılı CdZnS filmlerini elde etmek için bu filmlerin sulu çözeltileri 300 °C'deki cam tabanlar üzerine azot gazı yardımıyla püskürtülmüştür. Elde edilen filmlerin kalınlıkları tartı metoduyla 0,95-2,52µm arasında değiştiği belirlenmiştir.

In katkılı CdZnS ve katkısız CdZnS yarıiletken filmlerin kristal yapılarını belirlemek için, filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden yararlanılmıştır. X-ışını kırınım desenlerinde CdZnS bileşiğinin yanında CdS, ZnS, InS, ve In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bileşiklerine ait kristallenmelerinin de olduğu belirlenmiştir. Filmlerde farklı bileşiklerin kristallerinin yanında farklı kristal yapılarının da bulunduğu, örneğin CdZnS hekzagonal, InS ortorombik, CdS kübik ve In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hekzagonal, belirlenmiştir. Filmlerde çeşitli bileşiklerin kristalleri veya kristal yapı farklılıkları filmlerin polikristal yapıda oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir

Katkısız CdZnS ve In katkılı CdZnS filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak,  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  değişimleri çizilmiş ve filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Filmlerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, absorpsiyon spektrumlarının bir kısmında iki farklı yasak enerji aralığının varlığı belirlenmiştir. Bunlar 2.50-2.95eV ve diğeri 3.55-3.70eV arasında değişen yasak enerji aralığı değerleridir. Bu değerlerden 2.50-2.95eV arasında değişen yasak enerji aralığının CdS bileşiğine, 3.55-3.70eV arasında değişen yasak enerji aralığının ZnS bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir

Katkısız CdZnS ve In katkılı yarıiletken filmlerinde dc iletkenlik ölçümleri için, filmler üzerine altın buharlaştırılarak, düzlemsel formda Au-CdZnS-Au ve In katkılı Au-CdZnS-Au yapılar elde edilmiştir. Bu filmlerin n-tipi iletim özelliği gösterdiği sıcak uç (hot-probe) metoduyla belirlenmiştir. Katkısız Au-CdZnS-Au ve In katkılı Au-CdZnS-Au yarıiletken filmlerin dc iletkenlik özellikleri I-V karakteristiklerinden belirlenmiştir. Filmlerin I-V karakteristikleri incelendiğinde ohmik ve space-charge-limited iletimlerinin varlığı gözlenmiştir. Filmlerin bir kısmında ohmik iletimin, diğelerinde ise ohmik ve space-charge-

limited iletimlerinin birlikte yer aldığı gözlenmiştir. I-V karakteristiklerinde space-charge-limited iletimlerinin varlığı filmlerin yapısında tuzakların bulunduğunu göstermektedir. CdZnS yarıiletken filmlerin I-V karakteristiklerinde space-charge-iletiminin gözlenmesi bu filmlerin tuzaklı yapı olduğunu göstermektedir.

Diğer taraftan, I-V karakteristiklerinde ohmik iletimi SCL iletimi izlemesi yapıda sığ tuzakların, ohmik iletimi ise TFL akımının izlemesi ise yapıda derin tuzakların varlığını göstermektedir. CdZnS filmlerinde sığ ve derin tuzakların varlığı belirlenmiştir. CdZnS filmleri için hesaplanan elektriksel iletkenlik değerlerinin  $1.68 \times 10^{-6} - 17.59 (\text{ohm-cm})^{-1}$  arasında değiştiği gözlenmiştir.

CdZnS bileşiğine katılan In miktarının artmasına bağlı olarak %2 In değerine kadar iletkenliğin arttığı ve In katkı miktarının daha da artırılmasıyla iletkenliğin azaldığı belirlenmiştir. Burada In katkı miktarının %2 oranı kadar artırılmasıyla iletkenlikteki artışın nedeni filmlerdeki taşıyıcı yoğunluğunun artmasıyla artacağı, daha büyük oranlardaki In katkısıyla iletkenliğin azalmasının ise mobilitenin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- AKSAY, S., *Cu(Zn,Cd)In(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub> Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 1996.
- ALLISON, J., *Electronic Engeneering Semiconductors and Devices*, McGraw-Hill Book Company, UK,( 1990).
- AYBEK, A.Ş., *Zn(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)S Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, (1996).
- BAR-LEV, A., *Semiconductor and Electronic Devices*, Prentice Hall, UK, (1993).
- BERGER, L.I. ve PROCHUKHAN, V.D, (Trans. TYBULEWICZ, A., *Ternary Diamond-Like Semiconductors*, Consultants Bureau, N.Y., London, (1969).
- BLAKEMORE, J.S., *Solid State Physics*, W.B. Saunders Company, U.S.A., (1969).
- BUBE, R.H., *Photoconductivity of Solids*, John Wiley & Sons Inc., London, (1970).
- COHEN, M.L., ve CHELIKOWSKY, J.R., *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer-Verlag, USA, (1989).
- ÇAĞLAR, M, Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen In Katkılı ZnO Filmlerinin DC ve Optik Özellikleri, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, (2002).
- DENT GLASSER, L.S., *Crystallography and Its Applications*, Van Nostrand Reinhold Co.Ltd., UK, (1979).
- HAMMOND, C., *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press Inc., New York, (1997).
- JONSCHER, A.K., *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, (1983).
- JAE, H. L. WOO-C. SONG. J. YEONG-S. YOO, *Solar Energy Materials&Solar Cells*, (2003),

KAO, K.C. ve HWANG, W., *Electrical Transport in Solids*, International Series in The Science of The Solid State, Pergamon Press, **14**, (1979).

KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., USA, (1996).

KÖSE, S., *Spray Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen  $Cd_{1-x}Zn_xS$  Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, (1993).

KUL, M.,  *$Cd(In_2S_3)S$  Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, (1996).

Lee H. ve Ark..Characteristics of the CdZnS thin film doped by thermal diffusion of vacuun evaporated indium films. *Solar Enerjy Materials & Solar Cells*, ( 2003).

LAMPERT, M.A., *Current Injection in Solids*, Academic Press, USA, (1970).

LOGLIO F., Ternary Cadmium and Zinc Sulfides and Selenides, electrochemical chracterization, *Journal of Elektroanalytical Chemistry*, (2004).

MANY, A., GOLDSTEIN, Y. ve GROVER, N.B., *Semiconductor Surfaces*, North-

Holland Publishing Company, Netherlands, (1971).

McGILL, T.C., TORRES, C.M.S. ve GEBHARDT, W., *Growth and Optical Properties of Wide-Gap II-VI Low-Dimensional Semiconductors*, NATO ASI Series, Plenum Press, New York, (1989).

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

MÖNCH, W., *Electronic Structure of Metal-Semiconductor Contacts*, Kluwer Academic Publishers, Milano, (1990).

NAG, B.R., *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer-Verlag, Germany, (1980).

OMAR, M.A., *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, (1975).

PANKOVE, J.I., *Optical Processes in Semiconductors*, Solid State Physical Electronics Series, Princeton Press, N.J., (1971).

PAWAN K., APARNA M., D. KUMAR, NEERAJ D., T.P., SHARMA, P.N. DIXIT, Structural and Optical properties of vacuum evaporated  $Cd_xZn_{1-x}S$  thin films, *Optical Materials*, (2004).

PEKER, D., *CuAl<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, (1999).

PIERRET, R.F., *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, (1996).

PRUTTON, M., *Surface Physics*, Clarendon Press, Oxford, (1975).

SHAY, J.L. ve WERNICK, J.H., *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, Pergamon Press, Oxford, (1975).

SZE, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., USA, (1981).

ZOR, M., *Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS<sub>2</sub> Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Ankara, (1982)