

**KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE
ELDE EDİLEN ZnS YARIİLETKEN FİMLERİN
YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatma GÖDE
Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Eylül-2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Fatma Göde'nin “Kimyasal Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnS Yarıiletken Filmlerin Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 03/09/2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Muhsin ZOR
Üye	: Prof. Dr. Önder ORHUN
Üye	: Doç. Dr. Yücel ŞAHİN
Üye	: Yard. Doç. Dr. Salih KÖSE
Üye	: Yard. Doç. Dr. Cebraail GÜMÜŞ

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN ZnS YARIİLETKEN FİMLERİN YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma GÖDE

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR

2007, 118 sayfa

Bu çalışmada, ZnS yarıiletken filmleri farklı depolama sürelerinde ve farklı depolama sıcaklıklarında bekletilerek cam alttabanlar üzerine kimyasal depolama yöntemiyle elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen filmlerin amorf ve hegzagonal yapıda oldukları saptanmıştır. Absorpsiyon spektrumu ölçümlerinden filmlerin direkt bant aralığına sahip olduğu ve yasak enerji aralığının 3.85 eV ile 3.97 eV arasında değiştiği belirlenmiştir. I-V ölçümlerinden ohmik iletim mekanizması gözlenmiştir. Filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri $\sigma = 9.1 \times 10^{-10} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ ile $\sigma = 1.47 \times 10^{-9} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ arasındadır. Elde edilen filmler 400 °C’de bir saat tavlama işlemine tabi tutulmuş ve tavlamanın elektriksel iletkenlik üzerine etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığa bağlı akım ölçümlerinden aktivasyon enerjileri 0.01 eV ile 0.81 eV arasında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: ZnS, Kimyasal Depolama Yöntemi, X-Işınları Kırınım Deseni, Optik Özellikler, Elektriksel Özellikler

ABSTRACT

PhD Dissertation

THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL OPTICAL and ELECTRICAL PROPERTIES of ZnS SEMICONDUCTOR FILMS OBTAINED by CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD

Fatma GÖDE

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

Supervisor: Prof. Dr. Muhsin ZOR

2007, 118 pages

In this study, ZnS semiconductor films have been obtained in through different deposition times and different deposition temperature on to the glass substrates by the chemical bath deposition method. X-ray diffraction spectra of the films have shown that the films are amorphous and hegzagonal in structure. ZnS films have been determined to have direct band gap characteristics with the band gap values lying in the range between 3.85 eV and 3.97 eV by using optical method. The ohmic conduction mechanisms have been observed in the I-V characteristics of the films. The electrical conductivity values of the films have been found to vary in the range $\sigma = 9.1 \times 10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$ and $\sigma = 1.47 \times 10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$. The activation energy values have been found between 0.01 eV and 0.81 eV using the temperature-dependent current measurements.

Keywords: ZnS, Chemical Bath Deposition Method, X-Ray Diffraction, Optical Properties, Electrical Properties

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve tecrübelerini benimle paylaşan sayın hocam Prof. Dr. Muhsin Zor'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam süresince bilimsel yardımlarını ve desteğini esirgemeyen Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Yard. Doç. Dr. Cebrail Gümüş'e teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında bilimsel deneyimlerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, gösterdikleri ilgi, hoşgörü ve yardımları için başta değerli hocalarımdan Yard. Doç. Dr. Şenol Aybek ve Yard. Doç. Dr. Metin Kul olmak üzere tüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü ve Kimya Bölümü öğretim elemanlarına çok teşekkür ederim.

Ayrıca, X-ışınları kırınım desenlerinin analizinde yardımcı olan Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünden Tekniker Havva Ünlüce'ye ve SEM analizlerinde yardımcı olan yine aynı bölümden Araş. Gör. Erhan Ayas'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bugünlere gelmemde emeği ve katkısı olan değerli anneme ve babama, ayrıca sevgili kardeşlerim Ahmet, Nermin ve Sermin'e çalışmam süresince gösterdikleri sabır ve verdikleri sonsuz destek için çok teşekkür ederim.

Fatma GÖDE

Eylül 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
ALT ve ÜST İNDİSLER	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. II-VI Bileşikleri.....	2
1.2. ZnS Bileşiğinin Özellikleri	5
2. YARIİLETKENLER	9
2.1. Giriş	9
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı.....	10
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler.....	12
2.4. Katkılı Yarıiletkenler	17
2.4.1. n-tipi yarıiletkenler.....	17
2.4.2. p-tipi yarıiletkenler.....	19
3. FİLMLEİN ELDE EDİLMESİ	23
3.1. Kimyasal Depolama Yöntemi	23
3.2. Cam Alttabanların Hazırlanması.....	25
3.3. Tampon Çözeltinin Hazırlanması	25
3.4. ZnS İnce Filmlerin Elde Edilmesi.....	25
3.4.1. Çözelti hazırlanması.....	25
3.4.2. Deneyin yapılışı	27
3.5. Kimyasal Reaksiyon	27
3.6. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıklarının Hesaplanması	29
3.6.1. Tartım yöntemi ile hesaplama.....	29
3.6.2. Optik geçirgenlik eğrilerinden hesaplama	29

4. FİLMLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ	32
4.1. Giriş	32
4.2. X-Işını Kırınımı	32
4.3. ZnS Filmlerin X-ışını Kırınım Desenleri	35
5. ABSORPSİYON	42
5.1. Giriş	42
5.2. Temel Absorpsiyon Olayı	46
5.2.1. Direkt bant geçişi	47
5.2.2. İndirekt bant geçişi	49
5.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi	50
5.4. ZnS Filmlerin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları	51
6. ZnS FİLMERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ	63
6.1. Giriş	63
6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar	63
6.3. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda Akım Taşınım Olayları	68
6.3.1. Richardson-Schottky emisyonu	68
6.3.2. Pool-Frenkel emisyonu	69
6.3.3. Tünel akımı	71
6.3.4. Space-charge-limited (SCL) ve ohmik akımlar	71
6.3.5. Sığ tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim	75
6.3.6. Derin tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim	77
6.4. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite	78
6.5. ZnS Filmlerde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması	80
6.6. Ohmik İletim ve Elde Edilen In-ZnS-In Filmlerin Akım-Voltaj Karakteristikleri	81
6.7. Ohmik İletim ve Elde Edilen Au-ZnS-Au Filmlerin Akım-Voltaj Karakteristikleri	86
6.8. Akımın Sıcaklık ile Değişimi ve Aktivasyon Enerjisi	95

6.9. In-In kontaklı ZnS Filmlerin Akım-Sıcaklık Değişimleri.....	98
6.10. Au-Au kontaklı ZnS Filmlerin Akım-Sıcaklık Değişimleri	99
7. ZnS FİMLERİN YÜZEYSEL ÖZELLİKLERİ VE KİMYASAL ANALİZLERİ	102
8. TARTIŞMA ve SONUÇ	108
KAYNAKLAR.....	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. a) Yüzey-merkezli kübik (fcc) yapı ve b) kübik (sphalerite) kristal yapı [1].....	3
1.2. (a) Hekzagonal sıkı-paketlenmiş kristal yapı ve (b) hekzagonal kristal yapı [1]	4
1.3. NaCl örgü	5
1.4. Kaya tuzu yapısında ZnS	5
1.5. ZnS'nin kristal yapısı (a) kübik ve (b) hekzagonal	7
1.6. Hekzagonal yapıdaki ZnS için (a) (001) düzlemi ve (b) ($2\bar{1}0$) düzlemi [5].....	8
2.1. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta ve (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler [8].....	10
2.2. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu [8].....	11
2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu [10]	13
2.4. Bir yarıiletkende $m_e^* = m_h^*$ durumunda a) iletim ve valans bantları ve b) dağılım fonksiyonu ile elektron ve hollerin durum yoğunluğu [11]	14
2.5. Has yarıiletkenlerde ($m_e^* = m_h^*$) Fermi enerji seviyesi	17
2.6. Silisyum atomuna arsenik katkılanması [7]	18
2.7. n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K ve b) T>0 K sıcaklıkta enerji bant diyagramı [13].....	19
2.8. Si kristaline B atomu katkılanması [7]	20
2.9. p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K ve (b) yüksek sıcaklıklarda bant yapısı [13]	20
2.10. (a) n-tipi ve (b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri.....	22
3.1. (a) deney 1 ve (b) deney 3 sonucunda elde edilen filmlerin kalınlıklarının depolama zamanına göre grafiği.....	31
4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması.....	33

4.2.	Deney 1'in hazırlama koşullarında 28.5 °C'de (a) 72 saat, (b) 96 saat, (c) 120 saat ve (d) 144 saat olmak üzere farklı bekleme sürelerinde elde edilen ZnS filmlerin x-ışını kırınım desenleri.....	36
4.3	Deney 2' nin hazırlama koşullarında 28.5 °C'de 104 saat bekletilerek elde edilen amorf yapıdaki ZnS filmin x-ışını kırınım desenleri	37
4.4.	Deney 3'ün hazırlama koşullarında 80 °C'de farklı depolama sürelerinde (a) üç saat, (b) üç buçuk saat, (c) 4 saat ve (d) 4.5 saat bekletilerek elde edilen ZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri.....	40
4.5.	Deney 3'ün hazırlama koşullarında 60 °C, 70 °C ve 80 °C'de 4.5 saat bekletilerek elde edilen ZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri	41
5.1.	İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi [9]	45
5.2.	Yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu	47
5.3.	Direkt bant geçişi	48
5.4.	(a) Bir yarıiletkende indirekt vadiler arası indirekt bant geçişi (b) Direkt bantlarda bir E_{ilk} ilk enerji seviyesinden iletim bandına mümkün indirekt bant geçişlerinden dördü [9]	50
5.5.	Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi	51
5.6.	Deney 1 sonucunda, oda sıcaklığında (28.5 °C), 72 saat daldırılarak elde edilen amorf ZnS filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi (h ν)'ye göre değişimi (sağ üst köşe)	53
5.7.	Deney 1 sonucunda, oda sıcaklığında, 96 saat daldırılarak elde edilen amorf ZnS filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi (h ν)'ye göre değişimi (sağ üst köşe)	53

- 5.8. Deney 1 sonucunda oda sıcaklığında, 120 saat daldırılarak elde edilen amorf ZnS filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (sağ üst köşe) 54
- 5.9. Deney 1 sonucunda oda sıcaklığında, 144 saat daldırılarak elde edilen amorf ZnS filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (sağ üst köşe) 54
- 5.10. Deney 1 sonucunda oda sıcaklığında, farklı depolama sürelerinde (a) 96 saat (b) 144 saat depolanarak elde edilen filmlerin geçirgenlik eğrileri..... 55
- 5.11. Deney 2 sonucunda oda sıcaklığında, 104 saat daldırılarak elde edilen 610 nm kalınlığındaki amorf ZnS filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (sağ üst köşe) 56
- 5.12. Deney 2 sonucunda oda sıcaklığında, 104 saat daldırılarak elde edilen amorf ve 610 nm kalınlığındaki amorf ZnS filmin geçirgenlik eğrileri 56
- 5.13. Deney 3 sonucunda 80 °C'de elde edilen 403 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (sağ üst köşe) 58
- 5.14. Deney 3 sonucunda 80 °C'de elde edilen 575 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (sağ üst köşe) 58
- 5.15 Deney 3 sonucunda, 80 °C'de elde edilen 900 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (sağ üst köşe) 59

5.16	Deney 3 sonucunda, 80 °C’de elde edilen 598 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $(h\nu)$ ’ye göre değişimi (sağ üst köşe)	59
5.17.	Deney 3 sonucunda, 80 °C’de elde edilen 985 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $(h\nu)$ ’ye göre değişimi (sağ üst köşe)	60
5.18.	Deney 3 sonucunda 80 °C’de elde edilen 595 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi (sağ üst köşe).....	60
5.19.	Deney 3 sonucunda, 80 °C’de farklı kalınlıklarda (a) 403 nm, (b) 575 nm, (c) 900 nm, (d) 598 nm, (e) 985 nm ve (f) 595 nm elde edilen polikristal ZnS filmlerin geçirgenlik eğrileri.....	62
6.1.	Metal- n tipi yarıiletken kontağının enerji bant diyagramı $(\phi_m - \phi_s)$	65
6.2.	Metal- n tipi yarıiletken ohmik kontağının enerji bant diyagramı (ϕ_s, ϕ_m)	66
6.3.	a) Donör tipi yüzey durumlarının b) akseptör tipi yüzey durumlarının metal-(n-tipi) yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi.....	67
6.4.	Poole-Frenkel emisyonu.....	69
6.5.	Tuzak ve donör enerji seviyeleri	70
6.6.	x ekseninde, t_f kalınlığındaki film içerisinde x mesafesinde dx diferansiyel uzunluğu.....	72
6.7.	Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçiş [28]	74
6.8.	Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği	76
6.9.	Derin tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği.....	78
6.10.	Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının şematik görünüşü (a) yandan (b) üstten	81
6.11.	Ohmik iletim için akım-voltaj karakteristiği.....	82

6.12. Deney 2 sonucunda elde edilen, amorf In-ZnS-In yapısındaki filme ait tavlardan önce ve 400 °C’de bir saat tavlandıktan sonraki akım-voltaj değişimleri	83
6.13. Deney 3 sonucunda elde edilen, polikristal In-ZnS-In yapısındaki filme ait tavlardan önce ve 400 °C’de bir saat tavlandıktan sonraki akım-voltaj değişimleri	85
6.14. Deney 2 sonucunda elde edilen, polikristal Au-ZnS-Au yapısındaki filme ait tavlardan önce ve 400 °C’de bir saat tavlandıktan sonraki akım-voltaj değişimleri	87
6.15. Deney 3 sonucunda elde edilen, 985 nm kalınlığındaki Au-ZnS-Au yapısındaki filme ait tavlardan önce ve 400 °C’de bir saat tavlandıktan sonraki akım-voltaj değişimleri	89
6.16. Deney 3 sonucunda elde edilen, 900 nm kalınlığındaki polikristal Au-ZnS-Au yapısındaki filme ait akım-voltaj değişimleri	91
6.17. Deney 3 sonucunda elde edilen, 595 nm kalınlığındaki polikristal Au-ZnS-Au yapısındaki filme ait akım-voltaj değişimleri	92
6.18. Deney 3 sonucunda elde edilen, 575 nm kalınlığındaki polikristal Au-ZnS-Au yapısındaki filme ait akım-voltaj değişimleri	93
6.19. Deney 3 sonucunda elde edilen, 403 nm kalınlığındaki polikristal Au-ZnS-Au yapısındaki filme ait akım-voltaj değişimleri	94
6.20. İletkenliğin film kalınlığına göre değişimi.....	95
6.21. Bir atomun veya parçacığın yüksek enerjili bir durumdan geçerek yarı kararlı bir durumdan daha kararlı bir duruma hareketi [42]	96
6.22. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi [26].....	96
6.23. InI’nın (1/T)’ye karşı grafiği	97
6.24. Deney 2 sonucunda edilen amorf yapıdaki In-In elektrot kaplı ZnS filmine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiği	98

6.25. Deneý 3 sonucunda elde edilen polikristal yapıdaki In-In elektrot kaplı ZnS filmine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiği	99
6.26. Deneý 2 sonucunda elde edilen amorf yapıdaki Au-Au elektrot kaplı ZnS filmine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiği	100
6.27. Deneý 3 sonucunda elde edilen polikristal yapıdaki Au-Au elektrot kaplı ZnS filmine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiği	100
7.1. Deneý 1 sonucunda ve farklı bekleme sürelerinde (a) 72 saat (b) 96 saat (c) 120 saat ve (d) 144 saat olmak üzere elde edilen filmlerin 3000xbüyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	103
7.2. Deneý 1 sonucunda, oda sıcaklığında 144 saat bekletildikten sonra elde edilen ZnS ince filmin x-şınları enerji dağılımı (EDX)	104
7.3. Deneý 2 sonucunda, oda sıcaklığında ve 104 saat bekletilerek elde edilen ZnS filmin 5000xbüyütme ile alınmış SEM görüntüsü	105
7.4. Deneý 2 sonucunda, oda sıcaklığında 104 saat bekletildikten sonra elde edilen ZnS ince filmin x-şınları enerji dağılımı (EDX)	105
7.5. Deneý 3 sonucunda, 80 °C’de (a) 4 saat (b) 4.5 saat bekletilerek elde edilen ZnS filmlerinin 10.000xbüyütme ile alınmış SEM görüntüleri	106
7.6. Deneý 3 sonucunda, , 80 °C’de 4.5 saat bekletildikten sonra elde edilen ZnS ince filmin x-şınları enerji dağılımı (EDX)	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Kristal ZnS'nin bazı özellikleri	6
3.1. Elde edilen ZnS filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları	31
4.1. Deney 3 sonucunda 4.5 saatte elde edilen ZnS filmin kristal düzlemi d, örgü parametreleri a ve c değerlerinin literatürle karşılaştırılması.....	38
4.2. Deney 3 sonucunda elde edilen filmlerin depolama süreleri ve tane boyutları	39
6.1. In-In ve Au-Au elektrot kaplı ZnS filmlerin farklı sıcaklık bölgelere göre aktivasyon enerjilerinin literatürle karşılaştırılması.....	101
7.1. Farklı deneyler ve farklı bekleme sürelerine ait EDX analizleri sonucunda elde edilen O, Si, Zn, S atomlarına ait atomik yüzde değerleri ve S/Zn oranları	104

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

KDY	: Kimyasal depolama yöntemi
CVD	: Kimyasal buharlaştırma yöntemi
a	: Kristalografik örgü parametresi
d	: Kristal düzlemleri arası uzaklık
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_c	: İletim bandı enerji seviyesi
E_v	: Valans bandı enerji seviyesi
E_F	: Fermi enerji seviyesi
e	: Temel yük
$f(E)$: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
k_B	: Boltzman sabiti
E	: Enerji
T	: Sıcaklık
E_c	: İletim bandı enerji seviyesi
E_d	: Katkılı yarıiletkenlerde donör enerji seviyesi
Φ	: İş fonksiyonu
E_{F_i}	: Özgün yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi
$g_c(E)$: İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu fonksiyonu
$g_v(E)$: Valans bandındaki hol durum yoğunluğu fonksiyonu
n	: İletim bandındaki elektronların yoğunluğu
p	: Valans bandındaki hollerin yoğunluğu
m_e^*	: İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
m_h^*	: Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
N_a	: Katkılı yarıiletkenlerde akseptör yoğunluğu
N_c	: İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu
N_d	: Katkılı yarıiletkenlerde donör yoğunluğu
$n_i(T)$: Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu
N_v	: Valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğu
E_H	: Hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisi
ϵ_0	: Serbest uzayın permitivitesi
ϵ_r	: Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
E_d	: Donör enerji seviyesi

E_a	: Katkılı yarıiletkende akseptör enerji seviyesi
t_f	: Yarıiletken filmin kalınlığı
Δm	: Filmin kütlesi
ρ_f	: Filmin yoğunluğu
S	: Cam tabanın yüzey alanı
\vec{E}	: Elektrik alan
\vec{v}	: Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende taşıyıcıların sürüklenme hızı
ν	: ışığın frekansı
t	: Zaman
n_o	: Kırılma indisi
T	: Geçirgenlik
θ	: Kırılma açısı
D	: Ortalama parçacık boyutu
B	: Yansıma düzlemine ait pikin radyan cinsinden yarı pik genişliği
I_0	: Materyale gelen ışığın şiddeti
I_T	: Ortamdan geçen ışığın şiddeti
Δx	: Absorpsiyona uğrayan materyalin kalınlığı
α	: Lineer absorpsiyon katsayısı
ΔI	: Δx kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddetindeki azalma
R	: Yansıma
I	: Film içine giren ışık miktarı
λ_g	: Gelen fotonun dalgaboyu
c	: Işık hızı
h	: Planck sabiti ($\hbar = h / 2\pi$)
E_f	: Fonon enerjisi
ϕ_m	: Metalin iş fonksiyonu
ϕ_s	: Yarıiletkenin iş fonksiyonu
ϕ	: Potansiyel engel yüksekliği
\vec{J}	: Akım yoğunluğu
β_s	: Schottky sabiti
β_{PF}	: Poole-Frenkel sabiti
τ	: Taşıyıcıların çarpışmaları arasında geçen süre

μ_e	: Elektron mobilitesi
μ_h	: Hol mobilitesi
\bar{v}_e	: Elektronların sürüklenme hızı
\bar{v}_h	: Hollerin sürüklenme hızı
σ	: Elektriksel iletkenlik
l	: Elektrot boyu
d	: Kontaklar arası mesafe
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: X-ışınları enerji dağılımı

Alt ve üst indisler

a	: Akseptör
e	: Elektron
d	: Donör
f	: Fonon
h	: Hol
i	: Has (intrinsic)
*	: Etkin
k	: Katkılı
m	: Metal
s	: Yarıiletken
em	: Emisyon
abs	: Absorpsiyon
tr	: Tuzaklı bölgenin başlama sınırı
TFL	: Tuzaklardan arınmış bölgenin başlama sınırı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yarıiletken tarihi, 19. yüzyılın ortalarına kadar uzanmaktadır. Yarıiletken fiziğinin gelişimi uygulamadaki ihtiyaçlardan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle yarıiletken fiziği ile ilgili bilgiler bu konu ile uğraşan fizikçilerin yanı sıra diğer uzmanlara, özellikle mühendislere gereklidir. Günlük yaşantımızda hemen her alanda kullandığımız yarıiletken aygıtlar içerisinde önemli bir yere sahip olan ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel analizlerinin yapılması bilimsel açıdan son derece önemlidir. Yarıiletkenler, gerçekleşen gelişmelerle birlikte endüstri tekniğinde, uzay araçlarında ve tıp gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. Yarıiletken malzemeler renkli televizyon tüpünde kullanılmasından dolayı büyük ilgi toplamıştır. Günümüzde yarıiletken malzemelerin fotodiyod, transistör, lazer, sensör, güneş pili, gösterim cihazları, optik iletişim sistemleri ve askeri savunma tekniğinde kullanımları oldukça yaygındır. Ayrıca yarıiletken ince filmlerin; manyetik film, mikro elektronik aygıt, girişim filtre gibi bir çok alanda uygulamaları vardır. Yarıiletken malzemeler birçok yöntemle hazırlanabilmektedir. Kimyasal püskürtme [1,2], vakumda buharlaşma [3,4], RF sputtering [5,6], moleküler tabaka büyütme (MBE) [7,8], MOCVD [9], sol-gel [10,11] ve hidrotermal [12] filmlerin üretiminde kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Bu metotların çoğu geniş yüzey kaplamaları, düşük sıcaklık süreci ve düşük üretim maliyeti için uygun değildir. Ayrıca geniş alanları kaplamak için kullanılacak malzemeler oldukça pahalıdır. Kimyasal depolama yöntemi (KDY) [13-15] ince film üretimi için düşük maliyetli ve uygulanması kolay olduğundan dolayı da ilgi çekici bir yöntemdir.

20. yüzyıl insanoğlunun enerji kaynaklarına bakış açısının değişmeye başladığı bir yüzyıl olmuştur. Petrol ve diğer fosil yakıtların tükenmeye başlaması, çevre kirliliği ve doğal ısınma gibi etkenlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Yeni enerji kaynağı arayışına giren insanoğlu, mevcut diğer enerji kaynaklarına göre kıyaslanamayacak kadar uzun ömürlü, bitmek tükenmek bilmez bir kaynak olarak gözükken güneşi keşfetmiş ve bu kaynaktan yararlanabilmek için yoğun bir

araştırma temposuna girmiştir. Bu arayışın sonucunda, güneş enerjisinin günlük hayatta kullanılması isteği ile güneş pilleri bulunmuştur.

Bir güneş pili, güneş ışınımını doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir p-n eklemidir. Güneş pillerinin yapımı bir ölçüde kolay olup, iyi kullanılırsa ömürleri uzun, yüksek verim için sıcaklık gerektirmeyen bir aygıt olmaları, verdikleri enerjiye göre kütlelerinin küçük olması, artıkları ve çevreye zararlarının olmaması, çok kolay taşınabilme özellikleriyle kullanım alanını gün geçtikçe arttırmaktadır. ZnS ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenerek bu gelişmelere katkıda bulunulması amaçlanmaktadır.

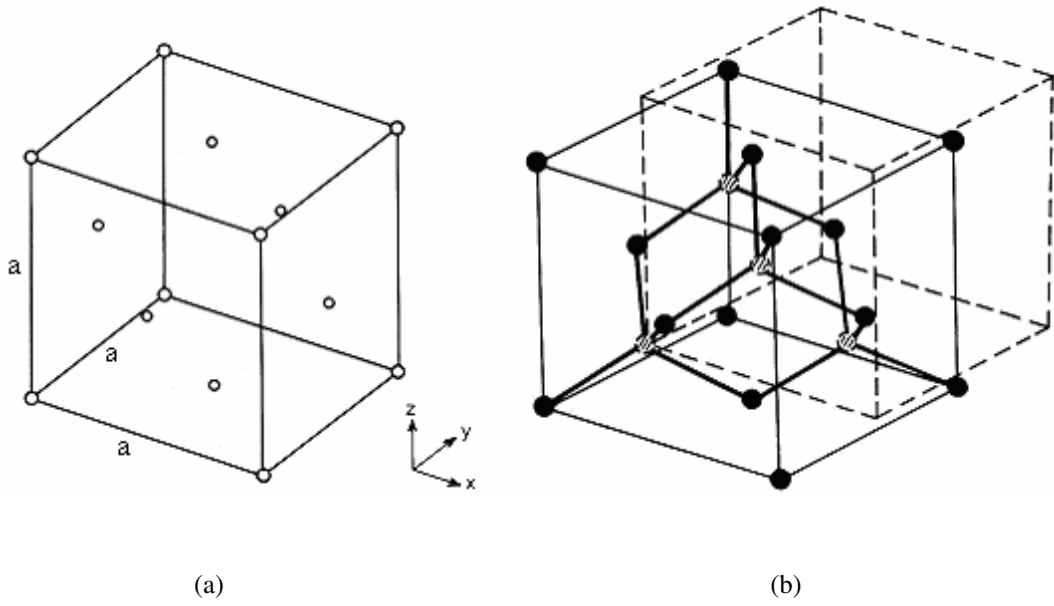
Bu çalışmadaki amacımız ekonomik ve basit bir yöntem olan Kimyasal Depolama Yöntemi ile II-VI bileşiklerinden olan ZnS yarıiletken bileşimini elde ederek bu filmlerin bazı optik ve elektriksel özelliklerini incelemektir. Çalışmamızın amacı doğrultusunda ZnS yarıiletken ince filmleri farklı sıcaklıklar ve farklı depolama zamanları denenerek elde edilmiştir. Elde edilen tüm filmlerin x-ışını kırınım desenlerine bakılarak kristal yapıları incelenmiştir. Daha sonra bu filmlerin oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak yasak enerji aralıkları hakkında bilgi sahibi olunmuştur. ZnS ince filmlerin dc elektriksel ölçümleri ve oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar ısıtılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Filmlerin ayrıca SEM ile yüzey görüntüleri EDX analizi ile de kimyasal bileşenlerin atomik yüzde miktarları elde edilmiştir.

1.1. II-VI Bileşikleri

Periyodik tablonun iki değerlikli atomları olan Zn, Cd, Hg ile altı değerlikli O, S, Se ve Te aralarında oniki tane ikili bileşik oluştururlar. Ayrıca bu bileşikler ile üçlü, dördü hatta beşli bileşikler de oluşturulmaktadır. İki ve altı değerlikli ikili bileşiklerinin enerji bant aralığı 1.4-4 eV arasında oldukça geniş bir aralıktır [16]. Yasak enerji aralıklarının geniş bir bölgeyi kapsamasından dolayı iki ve altı değerlikli bileşikler teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

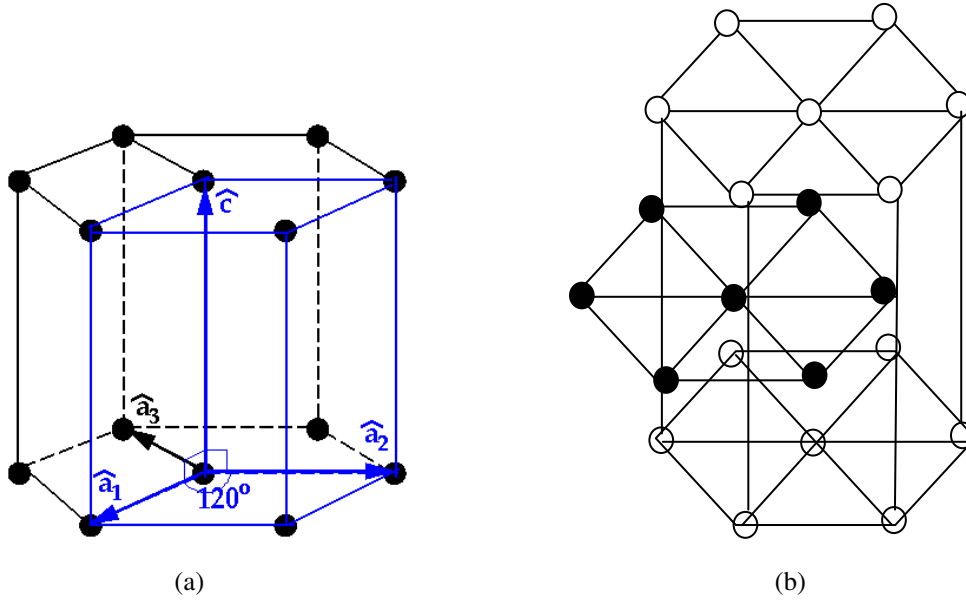
II-VI grup bileşikleri, genellikle kübik, hekzagonal ya da kaya tuzu (rock salt) yapılarında kristallenmektedirler.

Kübik, II-VI bileşikli yarıiletkenler için en genel yapıdır. Kübik yapıda bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Bu atomların koordinatları (000) ve $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ 'tür. Her kübik örgü aynı cins atomlar tarafından oluşturulmuştur. Bu yapının birim hücresinde, merkezde bir, köşelerde ise 8 adet $\frac{1}{8}$ hacimli atom olmak üzere toplam 2 tane atom vardır. Kübik yapı, iki tane yüzey merkezli kübik (fcc) örgünün iç içe girmiş şekli olarak da düşünülebilir. Şekil 1.1a'da yüzey merkezli kübik yapı ve Şekil 1.1b'de ise kübik kristal yapı görülmektedir.



Şekil 1.1. a) Yüzey-merkezli kübik (fcc) yapı ve b) kübik (sphalerite) kristal yapı [16]

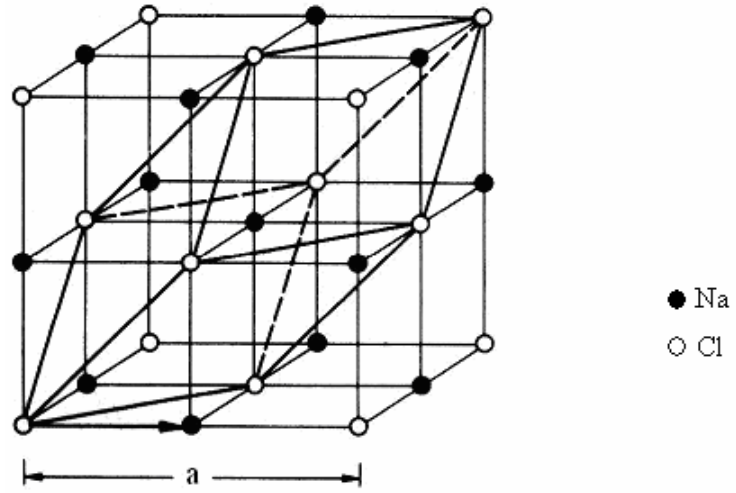
Tüm II-VI bileşikli yarıiletkenlerin en genel karakteristik özelliği uygun şartlar sağlandığında hekzagonal yapıda kristallenmek yönünde eğilimli olmalarıdır. Hekzagonal yapıdaki atomların yerleşim düzeni kübik yapıya benzemektedir. Bu yapıda bir atom kedisine eşit uzaklıkta tetrahedral köşelerde bulunan dört komşu atoma sahiptir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı-paketlenmiş hekzagonal örgüye uygundur. Hekzagonal yapı iki atomlu sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı olarak da düşünülebilir. Bu yapının birim hücresinde dört tane atom vardır. Hekzagonal kristal yapı Şekil 1.2a ve sıkı-paketlenmiş hekzagonal (wurtzite) kristal yapı Şekil 1.2b'de görülmektedir.



Şekil 1.2. (a) Hekzagonal kristal yapı ve (b) hekzagonal sıkı-paketlenmiş (wurtzite) kristal yapı [16]

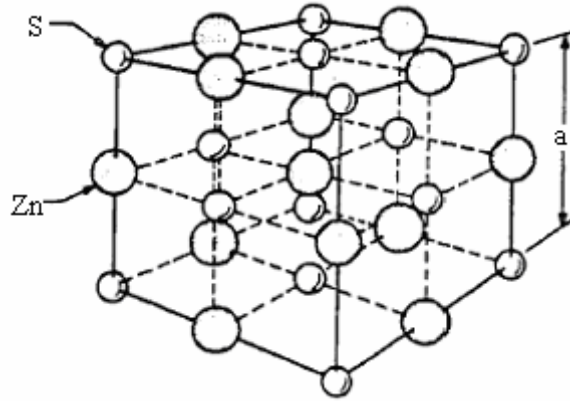
Kaya tuzu yapısında atomların düzeni, iki tür atomun bir yüzey-merkezli kübik örgüde karşılıklı pozisyonları işgal etmesi gibidir. Bu yapı ayrıca iki iç içe geçmiş paralel yüzey merkezli örgü olarak da dikkate alınabilir. Bu örgülerden birinin köşesi, bir köşegen uzunluğunun yarısı kadar bir mesafede, diğerinin cisim köşegeni üzerinde yer almıştır. Kristal yapısı bundan dolayı, iki türün iki atomu bazlı yüzey-merkezli-kübik örgü olarak da tanımlanabilir. Bu yapıda baz ise, aralarındaki uzaklık kübün cisim köşegeninin yarısı kadar olan iki karşıt yüklü iyonun, örneğin NaCl (Şekil 1.3) bileşiği için, bir Na^+ ve bir Cl^- iyonundan oluşur. Örgü vektörü $(a/2, a/2, a/2)$ 'dir. Uzay örgüsü böylece yüzey merkezli kübik örgü olup, örgü sabiti a 'dır. Kübün kenarı ve referans eksenleri, küp yüzeylerine paralel alınır ve bir köşe orijin seçilir.

Kaya tuzu yapı için ilkel öteleme vektörleri, ters örgü, bir birim hücredeki atomların sayısı ve terminoloji kübik yapılarıninkiler ile özdeşdir. Bununla birlikte, iki sistemdeki baz vektörlerinin uzunluklarının farkından dolayı, özelliklerinde bazı önemli farklılıklar vardır. İlk olarak, örgü, iki farklı türün sıklıkla iyonik atomları tarafından şekillense de, kaya tuzu yapısında inversion simetrisi vardır. Kübik yapıda inversiyon simetrisi yoktur. İkinci olarak, kaya tuzu



Şekil 1.3. NaCl örgü

yapısında bir atom, altı atom tarafından çevrelenmiştir ve sonraki en yakın komşuları on iki tanedir. Kübik yapılar için bu sayılar dört ve onikidir. Kaya tuzu yapısına sahip olan önemli bileşik yarıiletkenler kurşunun sülfatları, selenürleri ve tellürleridir. Kaya tuzu yapısındaki ZnS Şekil 1.4'te görülmektedir.



Şekil 1.4. Kaya tuzu yapısında ZnS

1.2. ZnS Bileşiğinin Özellikleri

ZnS, n-tipi doğrudan bant aralıklı ve bant aralığı 3.66 eV olan kübik veya hekzagonal kristal yapıda bir yarıiletkendir. ZnS'nin optik ve elektriksel özellikleri film üretiminde kullanılan metotlara, film kalınlığına, çözelti

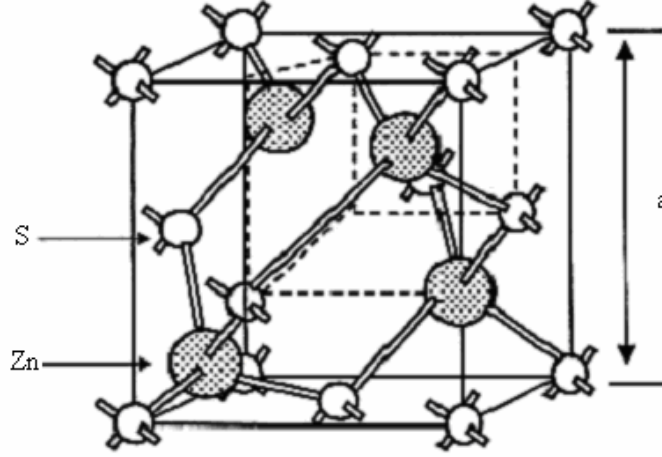
derişimine ve alt taban sıcaklığına bağıdır. Kristal ZnS'nin bazı özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Kristal ZnS'nin bazı özellikleri

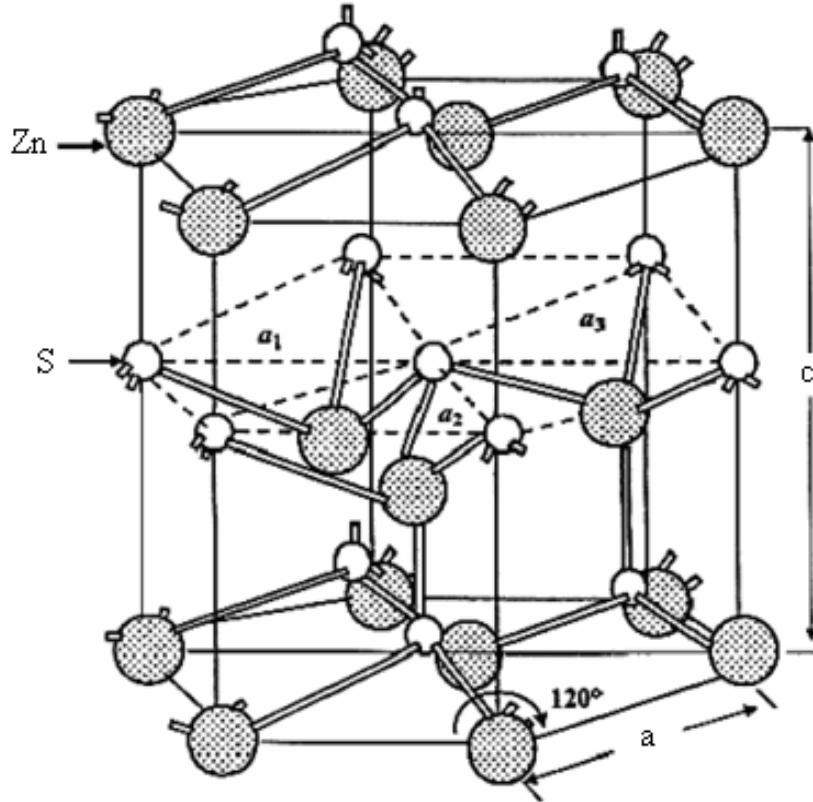
	Direk bant aralıklı [17]	(Kübik, 300 K) [18]
Bant aralığı (E_g)	$E_g=3.84$ eV (Kübik, 4 K) $E_g=3.66$ eV (Kübik, 300 K) $E_g=3.91$ eV (Hekzagonal, 4 K)	$E_g=3.68$ eV
Kırılma indisi	2.3-2.7	-
Kristal yapı	Kübik, Hekzagonal	-
Örgü sabitleri	$a_0=5.41$ Å; $a_0=3.819$ Å; $c_0=6.256$ Å	-
Mobilite	150 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	$\mu_e=165$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) $\mu_h=5$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Molekül kütlesi	97.5 g/mol	-
Yoğunluğu	4.1 (g/cm ³)	-
Erime noktası	1830 °C (≈ 3.7 atm)	-
Etkin kütlesi	Hekzagonal $m_e^* = 0.28m_0$ (kg) ve $m_h^* = 1.4m_0$ (kg)	$m_e^* = 0.40m_0$ (kg)
	Kübik $m_e^* = 0.27m_0 - 0.28m_0$ (kg) ve $m_h^* = 0.49m_0$ (kg)	
Yaşam süresi	$\leq 10^{-9}$ s	-
Tanecik sınırının engel yüksekliği	0.03 eV-0.06 eV	-
Dielektrik sabiti (ϵ_r)	$\epsilon_r = 8.6$, $\epsilon_\infty = 5.2$ (Hekzagonal) $\epsilon_r = 8.1-8.6$, $\epsilon_\infty = 5.13-5.20$ (Kübik)	$\epsilon_s/\epsilon_0=5.2$
Isı kapasitesi (C_p)	11 Cal.mol ⁻¹ K ⁻¹	-
Isısal iletimi (λ)	0.27 Wcm ⁻¹ K ⁻¹	-
Lineer ısısal yayılma katsayısı (α)	$6.36 \cdot 10^{-6}$ K ⁻¹	-

Kübik ve hekzagonal ZnS'ye ait kristal yapılar Şekil 1.5'te görülmektedir. Hekzagonal ZnS'nin kristal yapısı basit bir şekilde, c eksenine yönünde sıkı bir şekilde paketlenmiş ve her S ve Zn atomu kedisine eşit uzaklıkta tetrahedral

köşelerde bulunan dört komşu atoma sahip olduğu ardışık düzlemlerle ifade edilebilir (Şekil 1.5b). Bu sıkı paket, örgülerin birinde Zn atomlarının diğerinde ise S atomlarının yerleşmesinden ibarettir. Zn atomunun koordinatları (000) , $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$ ve S atomunun koordinatları $(0 \ 0 \ \frac{3}{8})$ $(\frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{7}{8})$ olur. ZnS içerisindeki



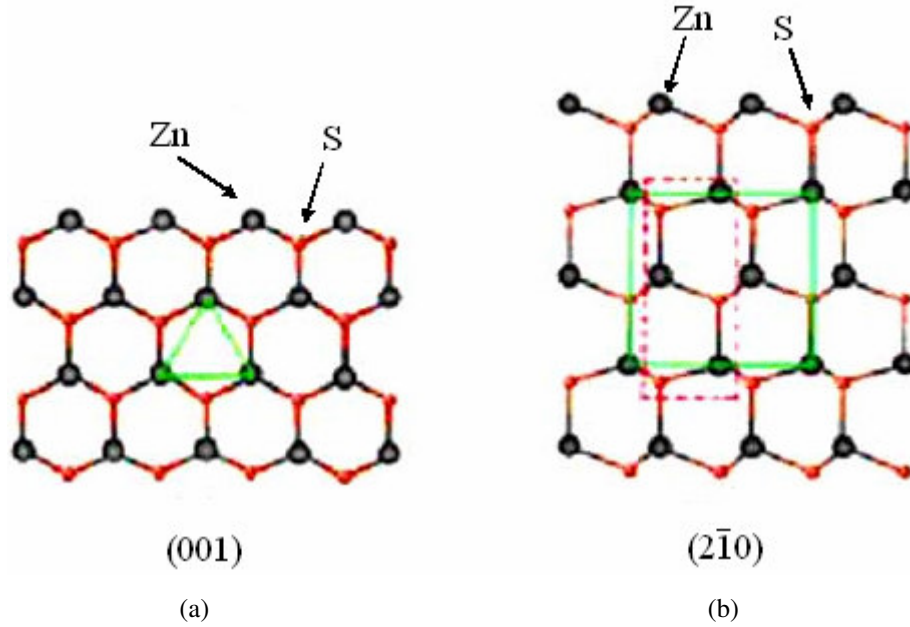
(a)



(b)

Şekil 1.5. ZnS'nin kristal yapısı (a) kübik ve (b) hegzagonal

tetrahedral koordinasyon, simetrik olmayan yapı ve piezoelektrik durumun ortaya çıkmasına sebep olur. ZnS'nin diğer önemli özelliği polar yüzeyleridir. En genel polar yüzey taban düzlemidir. Zıt yüklü iyonlar, pozitif yüklü Zn-(0001) ve negatif yüklü S-(000 $\bar{1}$) polar yüzeylerin ortaya çıkmasına sebep olur bunun sonucunda yüzey enerjisinden uzaklaştığı gibi normal bir dipol momenti ve c-ekseni yönünde kendiliğinden polarizasyon elde edilir. Yapısal olarak ZnS üç tipte hızlı büyüme yönelimlerine sahiptir: $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ ($\pm[2\bar{1}\bar{1}0]$, $\pm[\bar{1}2\bar{1}0]$, $\pm[\bar{1}\bar{1}20]$); $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ ($\pm[01\bar{1}0]$, $\pm[10\bar{1}0]$, $\pm[1\bar{1}00]$); ve $\pm[0001]$ [19]. Hekzagonal yapıdaki ZnS'ye ait (001) ve ($2\bar{1}0$) düzlemleri Şekil 1.6'da görülmektedir.



Şekil 1.6. Hekzagonal yapıdaki ZnS için (a) (001) düzlemi ve (b) ($2\bar{1}0$) düzlemi [20]

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

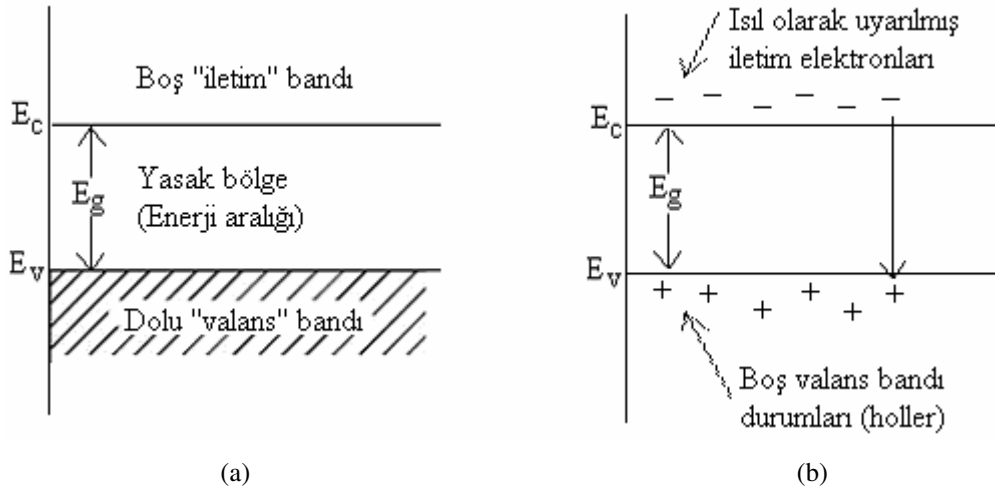
Yarıiletkenler, özellikleri bakımından iletkenlerden ve yalıtkanlardan farklılıklar gösteren katıların ayrı bir sınıfıdır. Günümüz teknolojisinde merkezi bir rol oynayan yarıiletkenler, diyot, transistör ve tümeleşik devreler gibi devre bileşenlerinin yanı sıra anahtar, fotovoltajik pil, dedektör, termistör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

Oda sıcaklığında, metallerin özdirençleri 10^{-8} - 10^{-4} Ωcm arasında, yarıiletkenlerin özdirençleri 10^{-2} - 10^9 Ωcm arasında yalıtkanların özdirençleri ise 10^9 - 10^{20} Ωcm arasında değişmektedir. Bu sınırlar keskin olmamakla beraber özdirençleri 10^9 Ωcm ' den büyük olan maddelere yalıtkan denilirse mutlak sıfırda saf yarıiletkenlerin çoğu yalıtkan olurlar [21]. Ancak yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılma ile elektriksel iletkenlik gösterirler. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça elektronlar valans bandından iletim bandına ısı uyarılma yoluyla geçerler. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar hem de elektronların valans bandında bıraktıkları boşluklar (holler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Sıcaklığın yükselmesiyle özdirençlerinin azalması yarıiletkenleri metallerden ayıran bir özelliktir.

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

2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

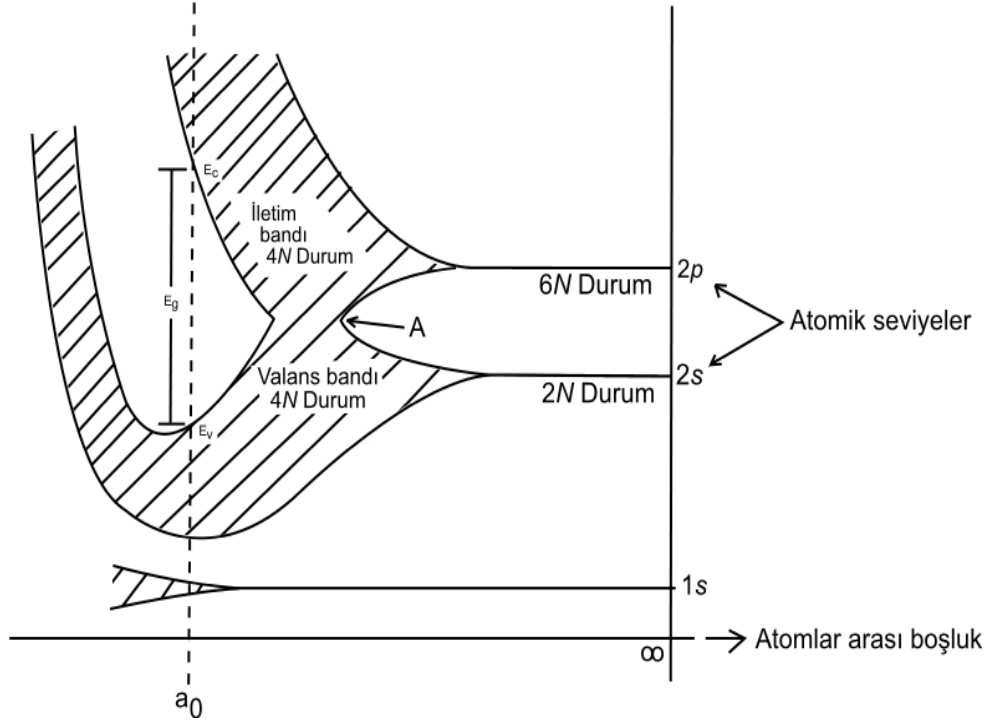
Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı, sıfır sıcaklıkta tamamen dolu elektronik durumlardan oluşan bir valans bandı, mutlak sıfırda tamamen boş bir iletim bandı ve bu iki bant arasında dar bir yasak enerji aralığı şeklindedir (Şekil 2.1a). Yarıiletken, mutlak sıfır sıcaklığında kısmen dolu bandı bulunmadığı için mükemmel bir yalıtıcıdır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda, valans bandından birkaç elektron yeterli rasgele ısı enerjisi elde ederek yasak bant üzerinden uyarılıp daha önce boş olan iletim bandında iletim elektronu olabilir. Geride kalan valans bandındaki hol adı verilen pozitif yüklü boş durumlar da iletkenliğe katkıda bulunurlar (Şekil 2.1b). Artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin sayısının artacağı açıktır. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olur [22].



Şekil. 2.1. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (0 K) ve (b) oda sıcaklığında (300 K) iletim ve valans bantları ve ısı olarak uyarılmış elektron ve holler

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

İki benzer atom birbirlerine yaklaşırken bunların elektronlarının dalga fonksiyonları üst üste gelmeye başlar. Pauli'nin dışarlama ilkesini sağlamak için, tüm spin-çiftlenimli elektronların durumları izole atomdaki değerlerinden biraz farklı enerjiler elde ederler. Böylece eğer N atom bir etkileşim menziline bir araya gelirse, aynı orbitalin $2N$ elektronu $2N$ farklı durumu işgal edebilir. Bunlar izole atomdaki gibi ayrı bir seviye yerine, durumların bir bandını oluşturur [23].



Şekil. 2.2. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu [22]

Durumların enerji dağılımı atomlar arası mesafeye kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Karbon (elmas), germanyum ve silisyum gibi elmas yapıda kristallenen kovalent yarıiletkenlerde elektron ve hole iletiminin fiziksel mekanizması Şekil 2.2'den anlaşılabilir. Bu şekil elmasın hesaplanmış enerji bant yapısının atomlar arası mesafeye karşı çizilmiş grafiğini gösterir. Silisyum ve germanyum için de karşılık gelen diyagramlar oldukça benzerdir. N tane izole edilmiş atom, bir kristalde bir araya getirildiğinde, $2s$ ve $2p$ atomik seviyeleri önce enerji bantlarına genişler; atomlar arası mesafe azaldığında bu bantlar daha da genişler ve sonunda üst üste gelirler. Atomlar arası mesafe küçülmeye devam ederken, aslında $2s$ ve $2p$ olan durumların sürekliliği bir kez daha 2 banda yarılr. Bu iki bandın her biri,

şimdi tam olarak 4N durum içerirler. Atomlar arası denge mesafesinde (a_0), bu bantlar E_g genişliğinde bir “enerji aralığı” ya da yasak bölge ile ikiye ayrılır. Karbonun elektronik yapısı $1s^2 2s^2 2p^2$ olduğundan 4N değerlik elektronu vardır. Bu iki banttandan daha alçak olan bant elektronlar kadar durum içerir. Bu değerlik elektronları iki bantın daha alçak olanını doldurmaya tam yeterli gelir ve kristalin valans bandını oluşturur. Valans bandı tamamen elektronlarla dolu olması gerçeğiyle karakterize edilir. Durumların elektron içermeyen üstteki bandına ise iletim bandı denir [24,25].

Yasak enerji bölgesi normal koşullar altında elmasta 7 eV, silisyumda 1.2 eV, germanyumda 0.7 eV’luk genişliğe sahiptir. Örgünün ısıl genişlemesinden dolayı, bu “enerji aralığı” sıcaklığa zayıf olarak bağlıdır. Kristal genişlerken enerji aralığının azalacağı şekilden açıkça görülmektedir. Bu diyagramdan ayrıca, E_g yasak enerji aralığının basıncın bir fonksiyonu olacağı ve hidrostatik ya da başka yollarla basınç uygulanarak atomlar arası mesafe azaltılırken, E_g yasak enerji aralığının daha büyük olacağı bellidir. A noktasının ötesinde, Şekil 2.2’de, 1s ve 2s bantlarının üst üste geldiği elektronik durumların s ve p karakterleri kaybolmuştur; yarıiletkenin valans bandında, o nedenle, elektron dalga fonksiyonları s ve p dalga fonksiyonlarının bir karışımıdır [22].

Valans bandındaki elektronlar Şekil 1.1b’deki atomlar arasında tetrahedral olarak düzenlenmiş elektron-çifti kovalent bağlarını oluşturan elektronlardır. Valans bandından iletim bandına bir elektronun ısıl olarak uyarılması fiziksel olarak örgünün bir elektronunun bir kovalent çift bağdan ısıl olarak uyarılması sonucu kaldırılmasına karşılık gelir. Böylece elektron serbest hale gelir ve ilettime katkıda bulunur [22].

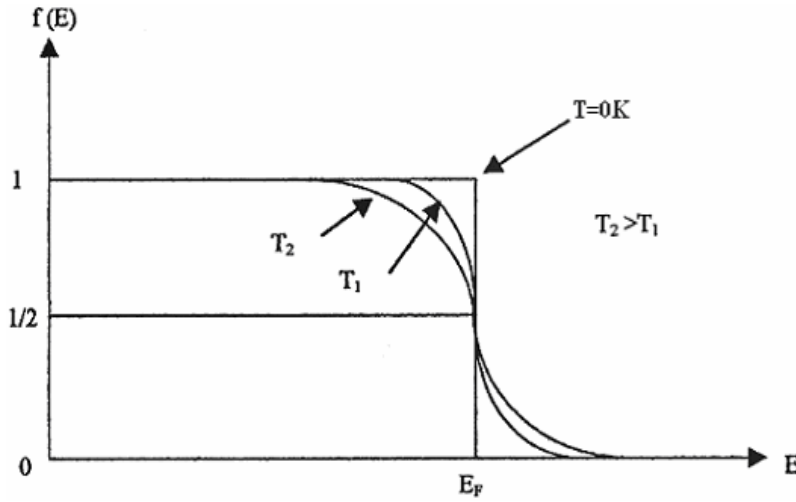
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde elektron ve holler iletkenliği sağladığından onlara genellikle serbest taşıyıcı ya da taşıyıcı denir. Birim hacimdeki taşıyıcıların sayısı, yarıiletkenin önemli bir özelliğidir ve yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirler. Taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemek için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan yararlanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

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

bağıntısı ile verilir. Burada; E_F , Fermi enerji seviyesi k_B ise Boltzman sabitidir.

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



Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu [24]

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

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

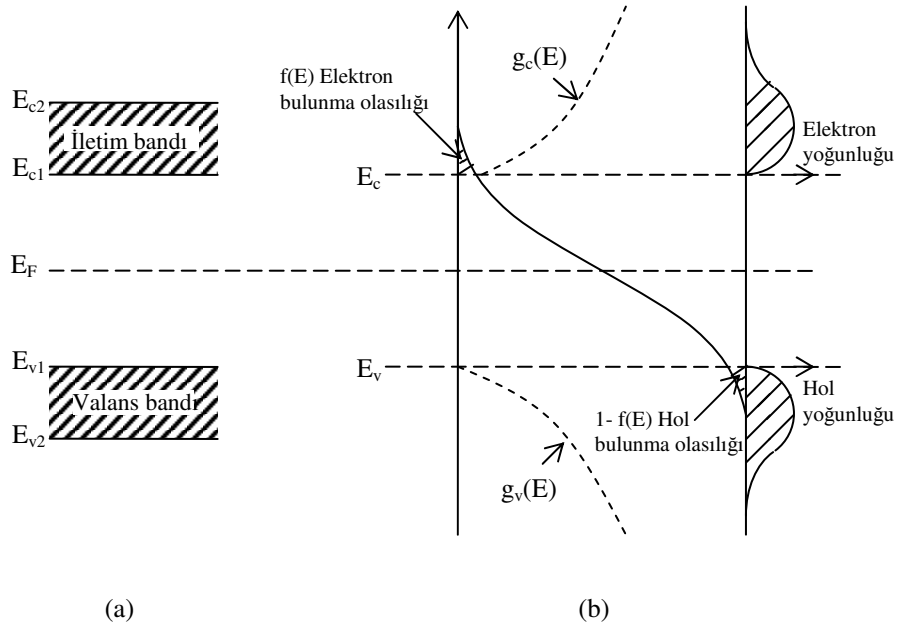
$$f(E) = e^{-\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.2)$$

şeklinindedir. Buna göre iletim bandındaki elektronların yoğunluğu hesaplanabilir. $(E, E+dE)$ enerji aralığı bölgesindeki durumların sayısı $g_c(E)dE$ 'ye eşit olur.

Burada $g_c(E)$ elektron durum yoğunluğudur. Bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı $f(E)$ ise, bu enerji aralığı bölgesinde bulunan elektronların yoğunluğu $f(E)g_c(E)dE$ olur. İletim bandındaki elektronların yoğunluğu n ,

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

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



Şekil 2.4. Bir yarıiletkende $m_e^* = m_h^*$ durumunda a) iletim ve valans bantları ve b) dağılım fonksiyonu ile elektron ve hollerin durum yoğunluğu [25]

İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu $g_c(E)$,

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (2.4)$$

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

Eğer $E < E_g$ ise $g_c(E)$ sifıra gider. $E_g < E$ ise $g_c(E)$ sonludur. Valans bandının üst sınırını sıfır enerji kabul edip eşitlik (2.3)'deki E_{c1} ve E_{c2} sınırları yerine, sırasıyla E_g ve ∞ değerlerini kullanarak ve (2.4)'ü (2.3)'te yerine yazarsak,

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

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

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

olur ve N_C

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

olarak alınırsa

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

olarak bulunur. Burada; N_C , iletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğudur. Bu ifadede üstel olmayan terim üstel olan terime göre sıcaklıkla daha yavaş bir şekilde değişir [16,25]. Aynı şekilde valans bandındaki hol yoğunluğu p ise

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

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

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

olur ve N_V

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

olarak alınırsa

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

olarak bulunur. Burada N_v valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğunu ve m_h^* ise holün etkin kütesini göstermektedir [22,25].

Eğer yarıiletken, has bir yarıiletken ise elektron yoğunluğu ile hol yoğunluğu birbirine eşit olmalıdır. Çünkü valans bandındaki bir elektron, ısı uyarılmayla iletim bandına çıkarsa valans bandında bu elektrona karşılık sadece bir tane hol oluşur. Bu nedenle iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n), valans bandındaki hol yoğunluğu (p)'ye eşit

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

ve çarpımları verilen sıcaklıkta sabit olup

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

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

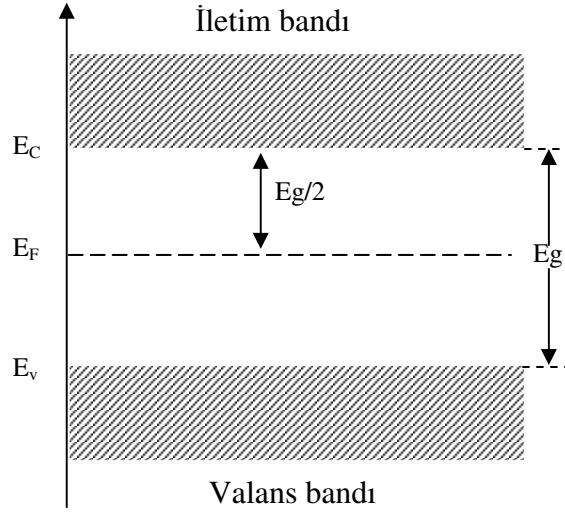
$$n_i(T) = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2.15)$$

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

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

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

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



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

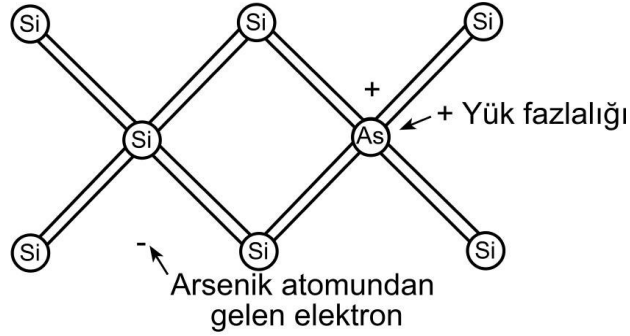
2.4. Katkılı Yarıiletkenler

Has bir yarıiletkende elektron ve hol konsantrasyonları birbirine eşittir. Çünkü bir elektron valans bandından iletim bandına ısıl uyarılma ile çıkarılırken geride daima bir hol bırakır. Pratikte önemli olan birçok uygulamada, bir tek taşıyıcı tipinin etkin olacağı örneklere ihtiyaç vardır. Bir yarıiletken uygun katkı elementleri ile katkılıandığında çoğunluk taşıyıcıları holler ya da elektronlar olan numuneler elde edilebilir. Bu katkılama ve örgü bozuklukları yarıiletkenin elektriksel özelliğini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi veya p-tipi özellik gösterirler [21,25].

2.4.1 n-tipi yarıiletkenler

Saf yarıiletken olan silisyum ve germanyum kristallerine katkı atomları katkılıandığında bu yapıların özelliklerini değiştirir. Silisyum ve germanyum elmas yapısında kristalleşir ve IV. grup elementlerindedir. Her atom komşu dört atomla kovalent bağlı olup değerliği dördür. Değerliği beş olan fosfor, arsenik veya antimon gibi bir katkı elementi, örgüdeki normal bir atomla yer değiştirirse, dört kovalent bağı tamamladıktan sonra geriye bir valans elektronu kalır. Böylece, bir katkı maddesi örgüyü en az bozacak şekilde yerleşmiş olur. Şekil 2.6'da

silisyum kristaline arsenik atomunun katkılanması görülmektedir. Kristal içerisinde arsenik atomunun beş değerlik elektronundan dördü, silisyum atomunun dört değerlik elektronu ile kovalent bağ yapar. Arsenik atomunun beşinci elektronu arsenik atomuna zayıf bir kuvvetle bağlıdır. Bu beşinci elektron ortamdan temin edeceği ısıl enerji ile kolayca iyonlaşabilir ve bir fazla iletim elektronu ortaya çıkar. Arsenik atomu ise dört komşu silisyum atomu tarafından sıkı bir bağla bağlı olduğu için hareketsizdir.



Şekil 2.6. Silisyum atomuna arsenik katkılanması [21]

Elektron yoğunluğunun, hol yoğunluğundan fazla olduğu yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken adı verilir. Kristale katkılanan atomlara elektron verici anlamında donör ve katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyesine de donör enerji seviyesi denir. Donörün iyonlaşma enerjisi Bohr atom modeli kullanılarak hesaplanır. Hidrojen atomunun birinci iyonizasyon enerjisi -13.6 eV 'dur. Buna göre katkılı yarıiletkende donör enerji seviyesi E_d ,

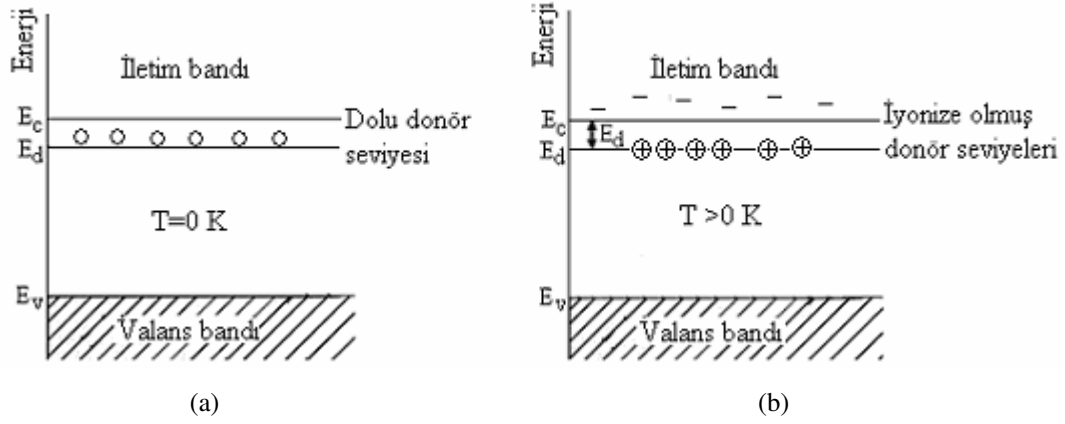
$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right) E_H \quad (2.17)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; ϵ_r , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti ve E_H ise hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisidir.

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomunun iyonlaşması ile donör enerji seviyesinden iletim bandına çıkan elektronlara karşılık valans bandında holler oluşmaz. Donör yoğunluğuna bağlı olarak, n-tipi yarıiletken materyallerde elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan büyük olacağından, elektriksel iletkenliğe

elektronlardan gelen katkı daha fazla olacaktır. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenlerde elektronlara çoğunluk taşıyıcıları, hollere ise azınlık taşıyıcıları denir [26].

Donörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının biraz aşağısında bulunur (Şekil 2.7). Bununla birlikte n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak iletim bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar. Bundan dolayı, küçük bir enerjiyle donör atomlarının iyonlaşmasıyla birlikte donör elektronları iletim bandına geçerler. Bu enerjiye katkılanan atomun iyonlaşma enerjisi denir [25].



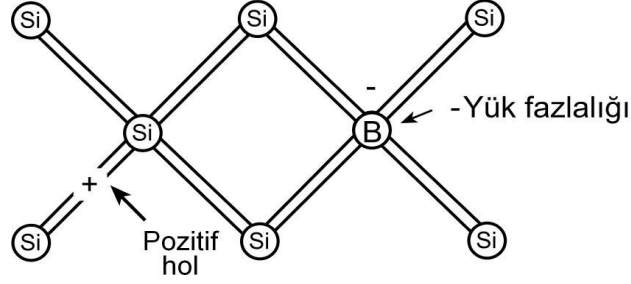
Şekil 2.7. n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K ve b) $T > 0\text{ K}$ sıcaklıkta enerji bant diyagramı [27]

Silisyuma katkılanan, beş değerlikli başlıca donörlerin iyonlaşma enerjileri, P için 0.045 eV, As için 0.049 eV ve Sb için ise 0.039 eV'tur. Germanyuma katkılanan donörlerin iyonizasyon enerjileri, P için 0.012 eV, As için 0.0127 eV ve Sb için ise 0.0096 eV'tur [21].

2.4.2 p-tipi yarıiletkenler

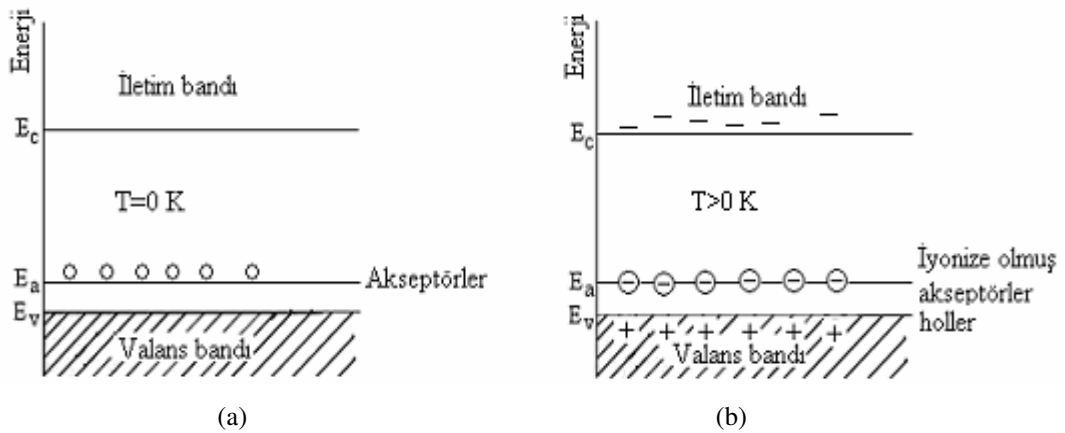
Periyodik tablonun dördüncü grubunda yer alan silisyum ve germanyum elementlerine periyodik tablonun üçüncü grubunda yer alan bor, alüminyum, galyum ve indiyum gibi bir madde katkılanabilir. Silisyum kristaline bor atomu katkılanması durumunu göz önüne alalım (Şekil 2.8). Bor atomu üç tane değerlik elektronuna sahiptir ve silisyuma katkıldığında elektron bağlarından biri boş kalır. Bu boşluk yani hol bir diğer bağlanmadan kapılan bir elektronla

doldurulabilir ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket etmiş olur. B, Al, Ga ve In gibi üç değerlikli katkı atomları, komşu atomlarla kovalent 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.



Şekil 2.8. Si kristaline B atomu katkılanması [21]

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. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi akseptör enerji seviyeleri yasak enerji aralığında yer alır ve valans bandına yakındır. Ayrıca p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak valans bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar.



Şekil 2.9. p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K ve (b) yüksek sıcaklıklarda bant diyagramı [27]

Akseptör enerji seviyesi, akseptör tarafından bir holün yakalanabilmesi için gerekli enerjiye eşittir. Akseptör iyonlaştığında, yani, bir elektron valans bandından holün bulunduğu yeri dolduracak şekilde uyarıldığında, hol valans bandının en üst enerji seviyesine düşer ve serbest bir taşıyıcı haline gelir. Bu yüzden iyonlaşma olayı, enerji diyagramında elektronun yukarıya doğru çıkışı, holün ise aşağıya inişi olarak temsil edilebilir [28]. Donör enerji seviyelerine benzer olarak akseptör enerji seviyeleri,

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

bağıntısı ile verilir.

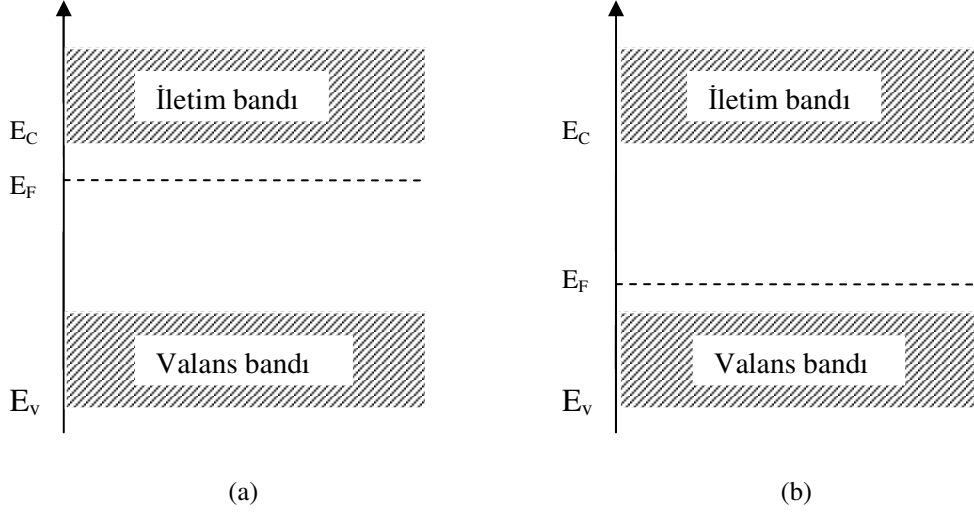
Silisyuma katılan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0.045 eV, Al için 0.057 eV, Ga için 0.065 eV ve In için ise 0.157 eV'tur. Germanyuma katılan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0.0104 eV, Al için 0.0102 eV, Ga için 0.0108 eV ve In için ise 0.0112 eV'tur [21].

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi has durumdakinden farklıdır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişir. n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına yakındır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi,

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

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

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



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

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

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

bağıntısı vardır. Bu bağıntı belirli bir sıcaklıkta, elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit, toplamlarının farklı olacağını ifade eder. Taşıyıcıların yoğunluğu uygun katkılama yapılarak birbirlerine göre arttırılabilir veya azaltılabilir [25].

Bu çalışmada, elde edilen ZnS ince filmlerin iletkenlik tipinin belirlenmesinde, basit ve pratik bir yöntem olan sıcak-uç (hot-probe) [29,30] yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, tipi belirlenecek yarıiletkenin yüzeyine, aralarında belirli bir mesafe olmak üzere, iki metal uç (probe) dokundurulur. Daha sonra bu uçlardan bir ısıtılır, diğeri ise oda sıcaklığında bırakılır. Yarıiletkenin ısınan bölgesindeki serbest yükler, sahip oldukları termal hızla soğuk bölgelere hareket ederler. Uçlara bir voltmetre bağlanır ve pozitif uç ısıtılırsa, voltmetrenin pozitif yönde sapması yarıiletkenin n-tipi olduğunu, negatif yönde sapması yarıiletkenin p-tipi olduğunu gösterir [31]. Elde edilen bütün filmlerin iletkenliğinin n-tipi olduğu bu metot uygulanarak belirlenmiştir. Bu sonuç, literatürdeki benzer yapıdaki filmlerle yapılan diğerk çalışmalarıyla uyum içindedir [1].

3. FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Kimyasal Depolama Yöntemi

Kimyasal depolama yöntemi (KDY) metal, hidroksit, sülfür ya da selenit iyonlarının kaynağını içeren sulu çözeltiler içerisine temizlenmiş alttabanların belirli bir zaman daldırılarak yarıiletken ince filmlerin bu alttabanlar üzerine depolanması ile elde edilen bir yöntemdir. Çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır.

Bir maddenin belli bir çözücünün belli bir miktarında, belli basınç ve sıcaklıkta çözünebilen en fazla miktarına o maddenin çözünürlüğü denir. Her maddenin belli bir çözücünde çözünebileceği madde miktarı yani, denge noktası farklıdır. Denge, dinamik bir olaydır. Yani bu noktada çözünme durmaz, devam eder. Ancak bunun karşıtı yani çözeltilen çözünenin ayrılarak katı üzerinde toplanması olayı da aynı miktarda ve aynı zamanda olur. Böyle bir çözeltiliye çözünenin kristali katılırsa kristalin büyüklüğünün değişmediği ancak şeklinin değiştiği görülür.

Çözünürlüğe etki eden faktörleri; çözünen maddenin türü, çözücünün türü, sıcaklık, basınç, ortak iyon etkisi, ortamın pH'ı, yabancı iyonlar ve kompleks oluşumu olarak sıralayabiliriz. Genel olarak, bileşiği oluşturan iyonların yarıçapları ne kadar küçük ve iyon yükü ne kadar büyükse bileşik o kadar zor çözünür.

Nitel bir sınıflandırma ile bileşiği çözünmeyen, az çözünen ve çözünen olarak gruplandırmak mümkündür. Bir madde 25 °C'de (oda sıcaklığında) 1 litre çözücünde 10 gram veya daha fazla çözünüyorsa çözünen madde, 1 gramın altında çözünüyorsa çözünmeyen madde, bu iki değerin arasında çözünüyorsa az çözünen madde olarak tanımlamak mümkündür.

Her maddenin çözücü-çözünen dengesine ulaşma noktası farklıdır. Örneğin çözünürlüğe etki eden diğer faktörler sabit tutulduğunda bir litre suda 3.8 mol yani 1311 gram şeker çözünürken aynı miktar suda 3.5 mol yani 310 gram NaCl çözünür. Miktarlar gram olarak karşılaştırıldığında şekerin çözünürlüğünün suda tuzundan fazla olduğu düşünülebilir. Ancak çözünürlüğün fazla olması demek daha fazla sayıda molekülün çözeltiliye geçmesi demektir. Bu açıdan karşılaştırma

yapıldığında tuzun çözünürlüğünün şekerden daha fazla olduğu görülür. Bu da beklenen bir olaydır. Çünkü NaCl iyonik yapıdadır ve iyonların yarıçapları şeker moleküllerinden çok daha küçüktür. Dolayısıyla suyun daha fazla sayıda NaCl molekülünü çözeltiye alması doğaldır.

Kimyasal depolama yöntemi çözünürlüğü çok düşük bileşiklerin depolanması için kullanılır. Örnek olarak, su içerisinde oda sıcaklığında CuS' ün çözünürlüğü 10^{-36}gdm^{-3} olarak tahmin edilir. Diğer bir deyişle CuS' ün doymuş sulu çözeltisi içerisindeki Cu^{+2} ve S^{-2} iyonlarının iyonik konsantrasyonu çarpımı $10^{-36} \text{mol}^2 \text{dm}^{-6}$ dır. Bu çözünürlük çarpımıdır. Eğer Cu^{+2} ve S^{-2} iyonlarının sulu çözeltisi keyfi olarak oluşursa iyon konsantrasyonları çarpımı $10^{-36} \text{mol}^2 \text{dm}^{-6}$ den büyük olacak ve fazla iyonlar CuS olarak çökecektir [32].

Yukarıda bahsedilen olayda eğer çözelti içerisindeki metal, sülfür, selenit ya da hidroksil iyonları uygun kompleks araçlar kullanılarak kontrol edilebilirse örneğin metal iyonları için trietolamin (serbest metal iyonlarının miktarını azaltmak için) ince filmin depolanmasının yer aldığı süreçte, uygun kimyasal denge kurularak çökme kontrol edilebilir. KDY yönteminde çözeltinin hazırlanışı süresince çözelti içerisinde (+) ile (-) iyonları arasında çeşitli dengeler kurulur.

İnce filmi hazırlamak için kullanılan teknikler arasında (Isıl Yolla buharlaştırma, Spray Pyrolysis ve Elektro Depolama vb.) Kimyasal Depolama Yönteminin bazı avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir,

- i) Filmler alttabanlar üzerinde $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığın altında düşük sıcaklıklarda elde edilir.
- ii) Film kalınlığı ve yüzey morfolojisi depolama parametreleri (pH, sıcaklık çözelti konsantrasyonu ve depolama zamanı) ile kontrol edilebilir.
- iii) Depolama sürecindeki oksijen fazlalığından dolayı lüminesans ile ilgili derin tuzak seviyelerinin oluşması engellenir. Bu nedenle stokiyometrik yarıiletken film üretimi için uygundur.
- iv) Teknolojik olarak rağbet gören kimyasal buharlaştırma (CVD) yöntemi ile karşılaştırıldığında maliyeti düşük ve kolay bir yöntemdir.
- v) Yöntem çevreyi daha fazla korur.

3.2. Cam Alttabanların Hazırlanması

Yapılan çalışmalarda 76mmx26mm boyutlarında cam alttabanlar kullanılmıştır. Cam temizleme işlemi düzgün ve sistemli bir şekilde yapılmıştır. Çünkü elde edilecek filmin özellikleri, cam alttabanların iyi bir şekilde temizlenmesine bağlıdır. Cam alttabanlar deterjanlı saf su ile yıkanmış ve daha sonra deiyonize su ile durulanmıştır. Durulanan camlar etüv de kurutulduktan sonra teker teker kromik asitten geçirilmiş ve deiyonize su ile durulandıktan sonra yine kurutulmuştur. Cam alttabanlar son olarak üzerindeki yağ lekeleri ve organik maddeleri yok etmek için üç dakika metil alkolde bekletilmiş ve tekrar etüv de kurutularak temiz hale getirilmiştir.

3.3. Tampon Çözeltinin Hazırlanması

Az miktarda asit ve baz ilavesiyle pH'si pratik olarak değişmeyen çözeltilere tampon çözeltiler denir. Bu çözeltilerin başka bir özelliği de belirli oranlarda seyreltilmekle pH'nin değişmemesidir. Tampon çözeltiler analitik kimya yönünden çok önemlidirler. Çünkü, böyle çözeltiler içinde karbonat, kromat hidroksil ve sülfür iyonları istenen derişimlerde tutulabilirler.

Bu çalışmada, filmler bazik ortamda elde edilmiştir (pH=10.7). pH'si 10.7 olan $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tampon çözeltisi elde etmek için 7g NH_4Cl +57 ml derişik NH_3 'ten oluşan çözelti saf su ile 100 ml ye tamamlanmıştır [33].

3.4. ZnS İnce Filmlerin Elde Edilmesi

3.4.1. Çözelti hazırlanması

Bu çalışma içerisinde ZnS ince filmleri farklı çözelti bileşenleri kullanılarak üç (Deney 1, Deney 2 ve Deney 3) farklı şekilde elde edilmiştir.

Deney 1

Bir ZnS filmi elde etmek için 50 ml'lik çözelti aşağıdaki bileşenlerden hazırlanmıştır:

- a) 5 ml, 1 M, çinko sülfat heptahidrat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), Zn kaynağı olarak,
- b) 2.2 ml amonyak/amonyum klorür NH_3/NH_4Cl (pH=10.5-10.7) tampon çözelti olarak,
- c) 5.4 ml, % 50'lik trietanolamin, (TEA), $[(HOCH_2CH_2)_3N]$, kompleks arabulucu olarak,
- d) 1 ml, 1 M, tiyoasetamid (TA), (CH_3CSNH_2), S kaynağı olarak,
- e) 36.4 ml deiyonize su.

Deney 2

Bir ZnS filmi elde etmek için 25.05 ml'lik çözelti aşağıdaki bileşenlerden hazırlanmıştır:

- a) 1.25 ml 1 M çinko sülfat heptahidrat,
- b) 1.5 ml 3.75 M TEA,
- c) 0.05 ml 0.66 M tri-sodyum sitrat, TSS, ($C_6H_5Na_3O_7$),
- d) 1 ml tampon çözelti,
- e) 0.5 ml 1 M TA,
- f) 20.75 ml deiyonize su.

Deney 3

Bir ZnS filmi elde etmek için 20.8 ml'lik çözelti aşağıdaki bileşenlerden hazırlanmıştır:

- a) 2.5 ml 1 M çinko asetat dihidrat $[(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O]$
- b) 0.5 ml 3.75 M TEA,
- c) 2.5 ml tampon çözelti,
- d) 0.8 ml 0.66 M TSS,
- e) 2.5 ml 1 M tiyoüre, (NH_2CSNH_2),
- f) 12 ml deiyonize su.

3.4.2. Deneyin yapılışı

Hazırlanan çözelti uygun temiz bir behere konulup karıştırıldıktan sonra iyi bir şekilde temizlenmiş 76mmx26mm boyutlarındaki cam alttabanlar bu beher içine dik olacak şekilde daldırılmıştır. Böylece film üzerinde düzensiz parçacık çökmesi ile film kalitesinin bozulması önlenmiştir. Filmlerin oluşmasında farklı depolama sıcaklığı ve farklı depolama süresi tutulmuştur. Oda sıcaklığında elde edilen filmlerde filmlerin depolama sıcaklığı 28.5 °C ve depolama süresi bir kez daldırma için 24 saat alınmıştır. Daldırma işlemi, süresi bir günden farklı olan filmler için film büyütme koşulları aynı olacak şekilde üç, dört, beş ve altı kez tekrarlanmıştır. Böylece uygun kalınlıkta ZnS ince filmleri elde edilmiştir.

Isıtılarak elde edilen ZnS filmlerinde ise ısıtma sıcaklığı istenilen sıcaklık değerine eriştikten sonra alttabanlar behere dikey olarak daldırılmışlardır. Isıtma süresinde çözeltinin miktarının azalmasından dolayı başlangıç koşulları aynı olacak şekilde hazırlanmış olan aynı depolama sıcaklığındaki çözelti belirli zaman aralıklarıyla film elde edilen beher içerisine dökülmüştür.

Elde edilen filmlerin beyaz, yeşil, sarı ve pembe renklerde olduğu görülmüştür. Daldırma işlemi bittikten sonra çıkartılan filmler deiyonize su ile iyice yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Oluşan ZnS filmlerinin optik özelliklerinin ölçülebilmesi için cam alttabanların iki yüzünde oluşan filmlerin bir tarafı seyreltik HCl ile temizlenmiştir.

Depolanan filmlerin fiziksel özellikleri, çözeltinin sıcaklığına, pH'sına, alttabanların çeşitliliğine ve kimyasal tepkimelerin Zn^{+2} ve S^{-2} iyonlarını sağlayan maddelerin çözeltideki konsantrasyon ilişkileri gibi parametrelere bağlıdır.

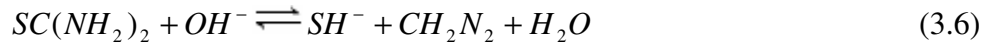
3.5. Kimyasal Reaksiyon

Bölüm 3.1 içerisinde deney 3'ün hazırlama koşullarında verilen ZnS filmlerin elde edilme sürecinde kimyasal olaylar şöyle olmaktadır. Bazik ortamda, çinko asetat, trietanolamin, trisodyum sitrat, tiyoüre, amonyak/amonyum klorür (NH_3/NH_4Cl) tampon çözeltisi ve deiyonize sudan oluşan kimyasal reaksiyonun etkileşmesi sonucu çinko sülfür ince filmi oluşmaktadır. TEA, TSS ve NH_3 ün

fonksiyonları ortamda çinko ile kompleks oluşturmak ve oluşan çinko kompleksinden kontrollü bir şekilde ortama Zn^{+2} iyonu vermektir. Kimyasal tepkimeler ise şöyle oluşmaktadır:



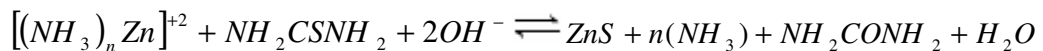
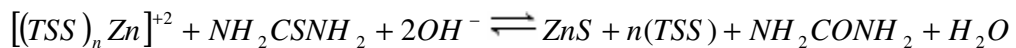
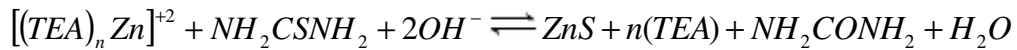
NH_3 ayrıca sulu ortamda hidroksit iyonunu oluşturarak tiyoüre' den S^{-2} iyonunu açığa çıkartmaktadır [34,35,36].



Açığa çıkan S^{-2} iyonu çinko kompleksinden kontrollü bir şekilde açığa çıkan Zn^{+2} iyonu ile çinko sülfürü (ZnS) oluşturmaktadır.



Depolama süresince kullanılan ligantlardan (TEA, TSS ve NH_3) ZnS 'nin oluşumu aşağıdaki eşitliklerde sırasıyla verilmektedir [33]:



3.6. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıklarının Hesaplanması

Elde edilen filmlerin kalınlıklarının hesaplanmasında tartım yöntemi ve optik geçirgenlik eğrilerinden olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır.

3.6.1. Tartım yöntemi ile hesaplama

Cam tabanlar üzerine elde edilen filmlerin kalınlıkları tartı metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi maksimum 220 g tartabilen 0.1 mg hassasiyetli SHIMADZU AY 220 model elektronik terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki aşamada yapılmıştır. Cam alttabanlar KDY' den önce ve üzerine film oluşturulduktan sonra tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam alttaban üzerinde oluşan filmin kütesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları

$$t_f = \frac{\Delta m}{S\rho_f} \quad (3.9)$$

formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada Δm filmin kütesini, ρ_f filmin yoğunluğunu ve S ise cam tabanın yüzey alanını göstermektedir. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiştir. ZnS için yoğunluk değeri $4.07 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ [37] olarak alınmıştır.

3.6.2. Optik geçirgenlik eğrilerinden hesaplama

Bir boyutta +x yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[i2\pi\nu\left(t - \frac{x}{v}\right)\right] \quad (3.10)$$

ile verilir. Burada \vec{E} ve \vec{E}_0 elektrik alanını, v elektromanyetik dalganın ortam içindeki hızını, ν frekansını, t ise zamanı göstermektedir. Bu elektromagnetik dalga n_o kırılma indisli ve t_f kalınlıklı bir filme girdiğinde film çıkışındaki düzlem dalganın faz değişimi

$$\theta = \frac{n_o}{c} 2\pi\nu t_f = 2\pi \frac{n_o}{\lambda} t_f \quad (3.11)$$

olur. İçten yansıyan bir ışının ilk dalga ile faz farkı 3θ , 5θ , 7θ v.b. dır. m bir tam sayı olmak üzere yapıcı girişim

$$t_f = \frac{(2m+1)\lambda}{2n_o} \quad (3.12)$$

olduğunda, yıkıcı girişim ise

$$t_f = \frac{(2m+1)\lambda}{4n_o} \quad (3.13)$$

olduğunda gözlenir. Böylece ince bir filmde çıkan elektromanyetik dalganın şiddeti $\cos\theta$ gibi bir faz farkı ile module edilmiş olur [23]. İki ardışık tepe değerlerinin gözleendiği λ_1 ve λ_2 dalga boylarının farkı alınırsa eşitlik (3.11) den

$$n_o = \frac{1}{\left(\frac{1}{\Delta\lambda}\right)t_f} \quad (3.14)$$

bulunur. Eşitlikten kırılma indisi bilindiğinde, filmin kalınlığı ya da tersinden giderek kırılma indisi hesaplanır. Eğer farklı dalga boylarına ait farklı kırılma indisleri olursa, denklem şu şekilde yazılabilir.

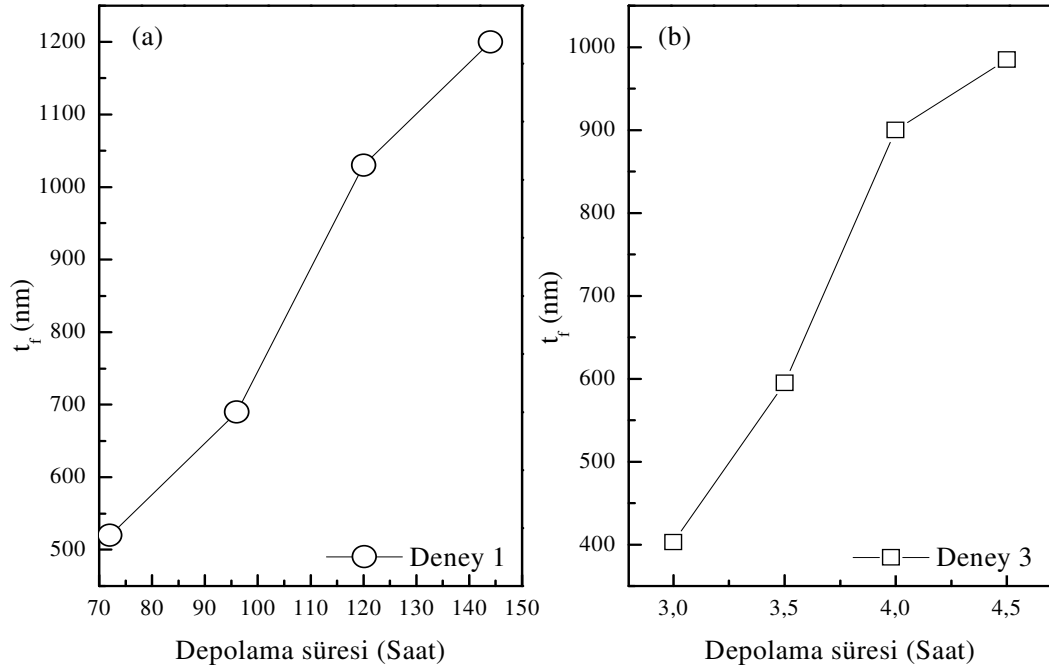
$$t_f = \left\{ 2 \left[\frac{n_o(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n_o(\lambda_2)}{\lambda_2} \right] \right\}^{-1} \quad (3.15)$$

Elde edilen filmlerin görünür bölgede (400-700 nm) elde edilen geçirgenlik (T) eğrilerinde girişim saçakları oluşmaktadır, yani ışığın birbirini desteklediği yerde tepe, birbirini yok ettiği yerde çukur noktaları oluşmaktadır. t_f kalınlık, λ_1 , λ_2 ardışık iki tepe veya bir çukur bir tepe arasındaki dalga boyları ve n_o ZnS için değeri 2.3 olan optik kırılma indisi olmak üzere film kalınlığı ardışık bir tepe ve bir çukur noktası için eşitlik (3.15) kullanılarak hesaplanmıştır. Film kalınlığı ardışık iki tepe veya iki çukur noktası için hesaplanırken $2n_o$ yerine n_o alınmıştır. Elde edilen ZnS filmlerin elde edilme özellikleri ve film kalınlıkları Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Şekil 3.1 deney 1 ve deney 3 sonucunda elde edilen filmlerin kalınlıklarının depolama zamanına göre değişimini göstermektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi film kalınlıkları depolama süresince artmaktadır.

Çizelge 3.1. Elde edilen ZnS filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları

Deney Koşulları	Film Rengi	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Saat)	Film Kalınlığı (nm)
Deney 1	Beyaz	28.5	72	520
	Beyaz	28.5	96	690
	Beyaz	28.5	120	1030
	Beyaz	28.5	144	1200
Deney 2	Yeşil	28.5	104	610
Deney 3	Pembe-Sarı	80	3	403
	Pembe-Sarı	80	3.5	595
	Pembe-Sarı	80	4	598
	Pembe-Sarı	80	4.5	985



Şekil 3.1. (a) deney 1 ve (b) deney 3 sonucunda elde edilen filmlerin kalınlıklarının depolama zamanına göre grafiği

4. FİLMLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

4.1. Giriş

Bir kristal, atomların üç boyutlu uzayda periyodik dizilmeleriyle oluşturdukları katı olarak tarif edilebilir. Katıların kristal yapısı materyali oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesi ile oluşur [38,39].

Görünür ışık kullanarak kristalin iç yapısı hakkında bilgiler elde edemeyiz. Çünkü görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklarla kıyaslandığında oldukça büyüktür. Kristal yapısını incelemek için dalga boyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan x-ışını, nötron ve elektronlar kullanılır. Fakat bunların içinde en fazla kullanılanı x-ışınlarıdır [21,40].

X-ışınlarının kristaller aracılığıyla kırınımının mümkün olduğunu ilk olarak 1912'de Alman fizikçi Von Laue göstermiştir. Laue'nin yaptığı deneyler hem x-ışınlarının dalga karakterini, hem de atomların bir kristal içerisinde periyodik düzende olduğunu ispatlamıştır. Bu deneyleri inceleyen ingiliz fizikçi W.L. Bragg yine 1912 yılında Laue deneyini başarılı bir şekilde analiz etmiş ve kırınım için gerekli koşulları Laue tarafından kullanılanıdan daha basit bir matematiksel formda ifade edebilmiştir. Sonraki yıllarda da bazı kristal yapıları ilk olarak eksiksiz analiz etmiştir [38].

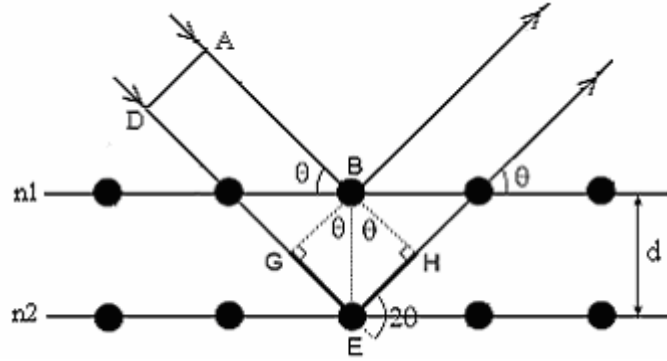
4.2. X-Işını Kırınımı

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 0.1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0.2 Å ile 2.5 Å arasındaki dalga boylu x-ışınları kullanılır. Bu çalışmada dalga boyu 1.541 Å olan $CuK_{\alpha 1}$ tek dalga boylu x-ışınları kullanılmıştır.

X-ışınlarının kristalde kırınıma 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 yapıcı ve yıkıcı girişim yaparlar.

Bir kristalden kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Kırınım olayı Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlem tabakalarından yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir. Kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalga boylu x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, kristale giren x-ışınları düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler. Girişim yapıcı ise A ve D nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır.



Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması

$$\text{Yol Farkı} = \overline{GE} + \overline{EH} = d\sin\theta + d\sin\theta$$

ile verilir. Buradan

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

yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerektiği görülür. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada, d kristal düzlemleri arası uzaklığı, n bir tam sayı olmak üzere yansıma mertebesini, λ ise ışının dalga boyunu göstermektedir.

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

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

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

Toz yönteminde incelenecek kristal çok ince toz haline getirilir ve monokromatik x-ışınları içine yerleştirilir. Her bir toz parçası gelen demete göre keyfi bir şekilde yönlenmiş küçük bir kristaldir. Bu durumda Bragg koşulunu sağlayan örgü düzlemlerinde difraksiyon meydana gelir. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüp içine konulur. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme ekseni ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir. Çok büyük sayılardaki küçük kristal taneleri tüpte rasgele

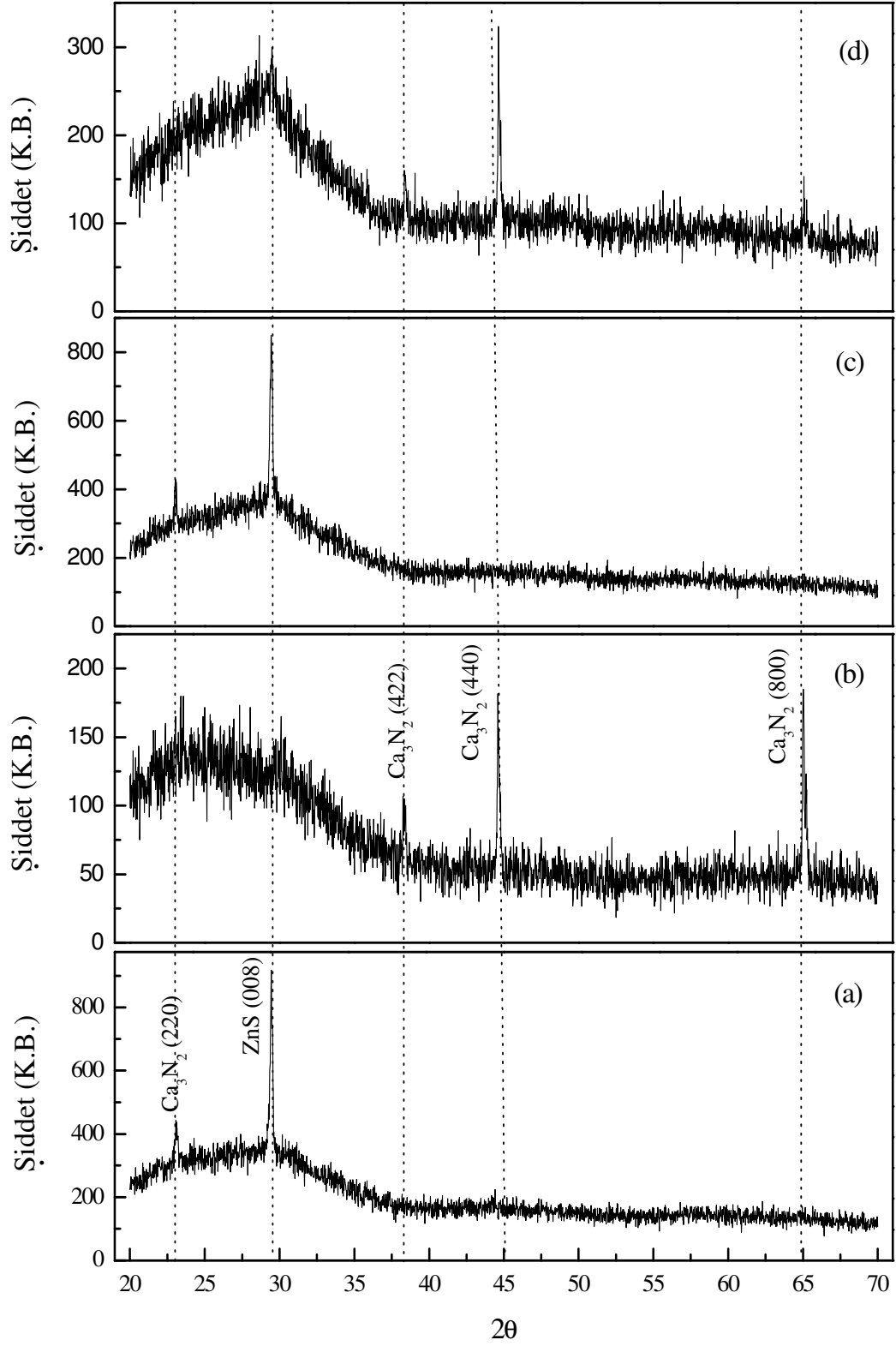
yöneldiğinden, hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Tüpün içindeki örnek tüple beraber tüpün eksenini etrafında döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Tozun tamamı ele alındığında, bir eksen etrafında değil fakat bütün mümkün eksenler etrafında döndürülen bir tek kristale denktir. Kristal yapı önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir [28,37]. Toz yönteminin en büyük avantajı tek kristal kullanmadan kırınım desenlerini bulmayı mümkün kılmasıdır.

4.3. ZnS Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

ZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri dalga boyu $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ olan $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ışını kullanılarak 40 kV'da ve 30 mA'de çalışan Rigaku Rint 2000 model x-ışını kırınım cihazı ile alınmıştır. Filmlerin kırınım desenleri $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ açı aralıklarında elde edilmiştir. Bu desenlerin incelenmesi ile filmlerin kristal yapısı hakkında bilgi elde edilebilir.

Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetlerinin büyük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin küçük olması kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelir. Tersine ise materyalin amorf yapıya daha yakın olması anlamına gelir. Bu çalışmada elde edilen ZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinde piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri ve parantez yanında da hangi kristale ait olduğu belirtilmiştir.

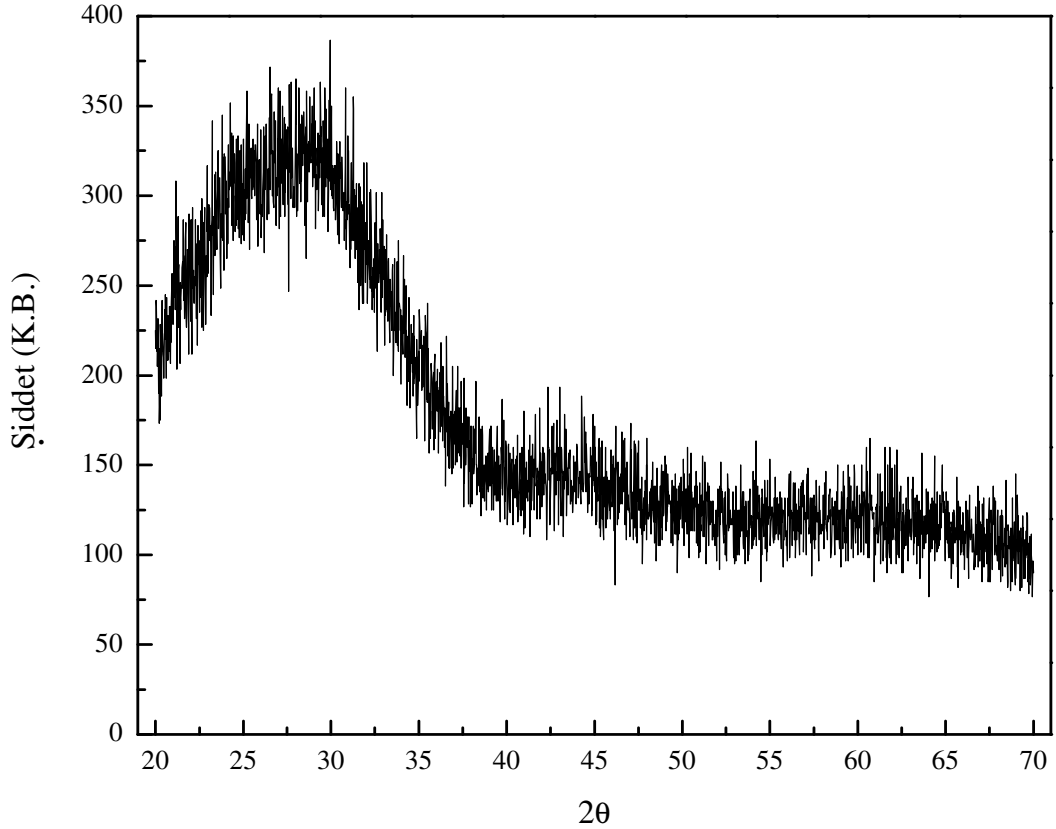
Şekil 4.2, deney 1'in sonucunda oda sıcaklığında (28.5 °C) 72 saat, 96 saat 120 saat ve 144 saat bekletilerek elde edilen ZnS yarıiletken filmlerine ait x-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. Kırınım desenlerinden 72 saat ve 120 saatte (Şekil 4.2a ve c) elde edilen filmlerin hekzagonal yapıda ZnS'ye ait ve tercihli yönelimin (008) düzlemi yönünde olduğu görülmektedir. Bu kırınım desenlerindeki en şiddetli pik $2\theta=29.3^\circ$ dedir. Bu değer hekzagonal ZnS'nin standart kartındaki (PDF39-1363) değer ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.2. Deney 1'in hazırlama koşullarında 28.5 °C'de (a) 72 saat, (b) 96 saat, (c) 120 saat ve (d) 144 saat olmak üzere farklı bekleme sürelerinde elde edilen ZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri

Şekil 4.2’de ZnS’ye ait olmayan piklere de rastlanmıştır. ZnS’nin (008) düzlemi yönündeki pikle karşılaştırıldığında daha az şiddette olan bu pikler kübik yapıda Ca_3N_2 (PDF kart no: 022-0152) bileşiğine ait olduğu saptanmış olup camdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.3, deney 2’nin sonucunda oda sıcaklığında (28.5 °C) 104 saat bekletilerek elde edilen ZnS yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. Kırınım desenlerinden bu şekilde elde edilen bütün filmlerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Deney 2’nin hazırlama koşullarında 28.5 °C’de 104 saat bekletilerek elde edilen amorf yapıdaki ZnS filminin x-ışını kırınım desenleri

Teorik olarak depolama süresindeki artışla kristal boyutundaki artış olacağı bilinmektedir, fakat ZnS filmleri için bu büyüme ilk defa bizim tarafımızdan gözlenmiştir [41]. Elde edilen sonuçlar ayrıca 80 °C’de ve 4 saat sürede CBD yöntemiyle elde edilen sonuçla da uyumludur [42].

Hekzagonal birim hücre için örgü parametreleri a ve c aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [38].

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

Deney 3 sonucunda 4.5 saatte elde edilen filmin kristal düzlemi d, örgü parametreleri a ve c literatürle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Deney 3 sonucunda 4.5 saatte elde edilen ZnS filmin kristal düzlemi d, örgü parametreleri a ve c değerlerinin literatürle karşılaştırılması

Depolama zamanı (Saat)	Tane boyutu (nm)	Deney sonuçları			PDF card no: 39-1363		
		d (nm)	a (nm)	c (nm)	d (nm)	a (nm)	c (nm)
4.5	82	0.304	0.386	2.43	0.312	0.382	2.49

Polikristal filmlerin ortalama kristal boyutu Scherrer formülü [38] kullanılarak x-ışını kırınım desenlerindeki piklerin genişlemesinden hesaplanabilir.

$$D = 0.9\lambda / B \cos \theta_B \quad (4.3)$$

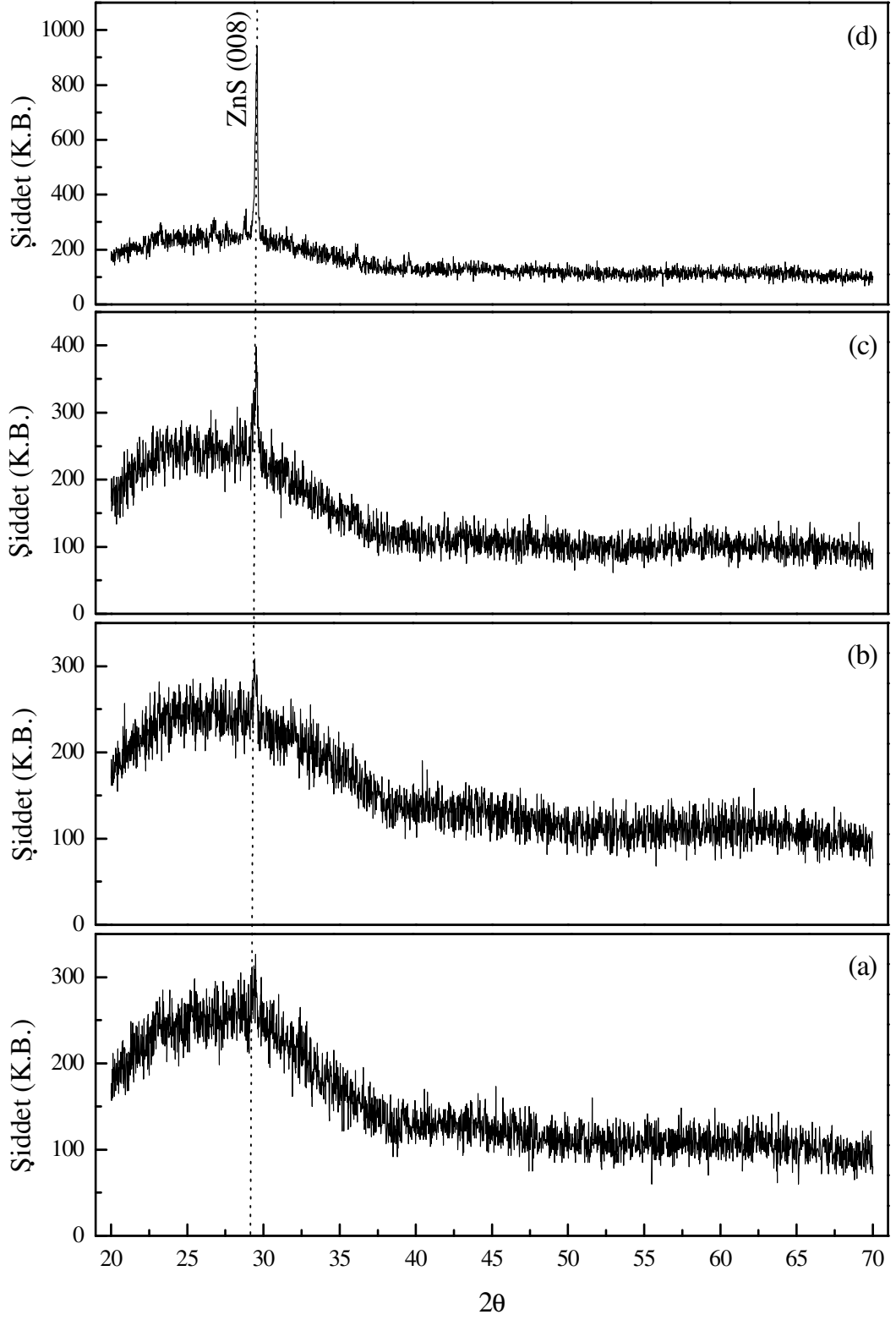
Yukarıdaki formülde D ortalama parçacık boyutu, λ x-ışınlarının dalga boyu (1.541 Å), B (008) düzlemine ait pikin radyan cinsinden yarı pik genişliği (FWHM) ve θ_B ise $\theta_B = (2\theta/2)$ ile verilen Bragg kırınım açısıdır. Deney 3 sonucunda elde edilen filmlerin (008) terchli yönelimine göre depolama süreleri ve tane boyutları Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Deney 3 sonucunda elde edilen filmlerin depolama süreleri ve tane boyutları

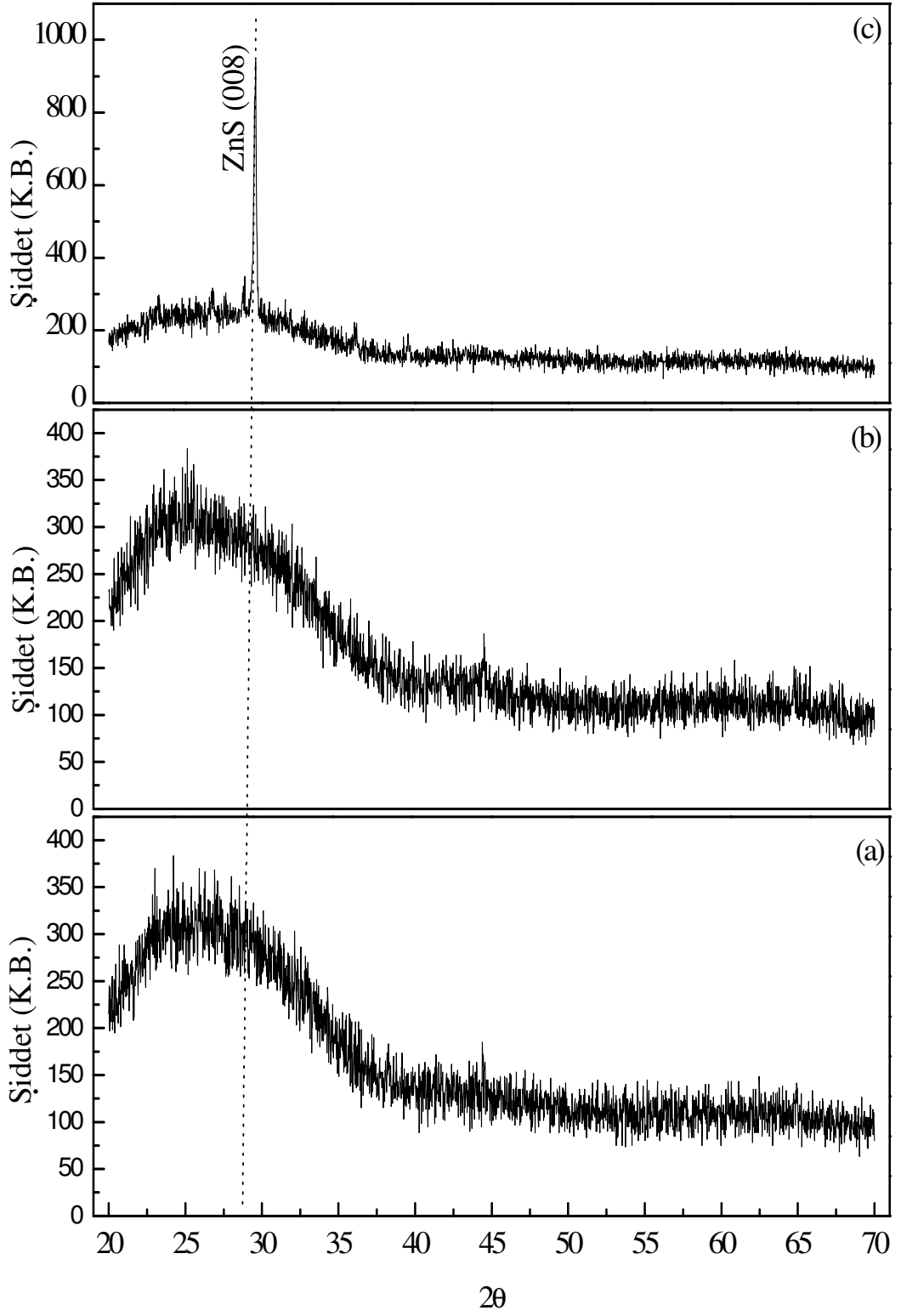
Depolama zamanı (Saat)	Tane boyutu (nm)
3.0	40
3.5	53
4.0	58
4.5	82

Şekil 4.4, deney 3'ün sonucunda 80 °C'de farklı bekleme zamanlarında bekletilerek (3.0, 3.5, 4.0 ve 4.5 saat) elde edilen kristal yapıdaki ZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. Hekzagonal yapıdaki ZnS'ye ait $2\theta=29.3^\circ$ konumundaki ve (008) tercihli yönelimindeki pikin depolama süresindeki artışla beraber pik şiddetindeki artış burada iyi bir şekilde görülmektedir.

80 °C'den (Şekil 4.5c) farklı olarak 60 °C (Şekil 4.5a) 70 °C'de (Şekil 4.5b) ve farklı bekleme sürelerinde bekletilerek filmler elde edilmeye çalışılmış fakat Şekil 4.5a ve b'de görüldüğü gibi amorf yapıda filmler elde edilirken en iyi filmler 80 °C'de ve 4.5 saatte (Şekil 4.5c) elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Deney 3'ün hazırlama koşullarında 80 °C'de farklı depolama sürelerinde (a) 3 saat, (b) 3.5 saat, (c) 4 saat ve (d) 4.5 saat bekletilerek elde edilen ZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri



Şekil 4.5. Deney 3'ün hazırlama koşullarında (a) 60 °C, (b) 70 °C ve (c) 80 °C'de 4.5 saat bekletilerek elde edilen ZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri

5. ABSORPSİYON

5.1. Giriş

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

- 1) Kristalde titreşimlerin olması,
- 2) İzinli bantlardaki elektron ve hollerin uyarılması (uyarılmalar yasak enerji aralığından daha küçük enerjiye sahip olabilir),
- 3) Eksiton oluşturulması,
- 4) Yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması,
- 5) Valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması [43].

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

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

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

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

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

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

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \quad (5.2)$$

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

oranının kesri olan $\frac{dI}{I_0}$ oranı böylece

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (5.3)$$

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

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

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

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

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

Optik soğurma için Beer-Lambert yasası [44],

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

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

Yansıma R

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

şeklinde yazılabilir. Burada n_2 ve n_1 ikinci ve birinci ortamların kırılma indislerinin gerçel kısmı, k ise sanal kısmı, R yansıma katsayısıdır. Görünür bölgede n , k dan çok büyük olduğu için k^2 terimi ihmal edilebilir. Böylece (5.8) eşitliği

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

halinde basitleşmiş olur. Toplam geçirgenliği ince bir filmde bulmak için Şekil 5.1'de gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.

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

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

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise

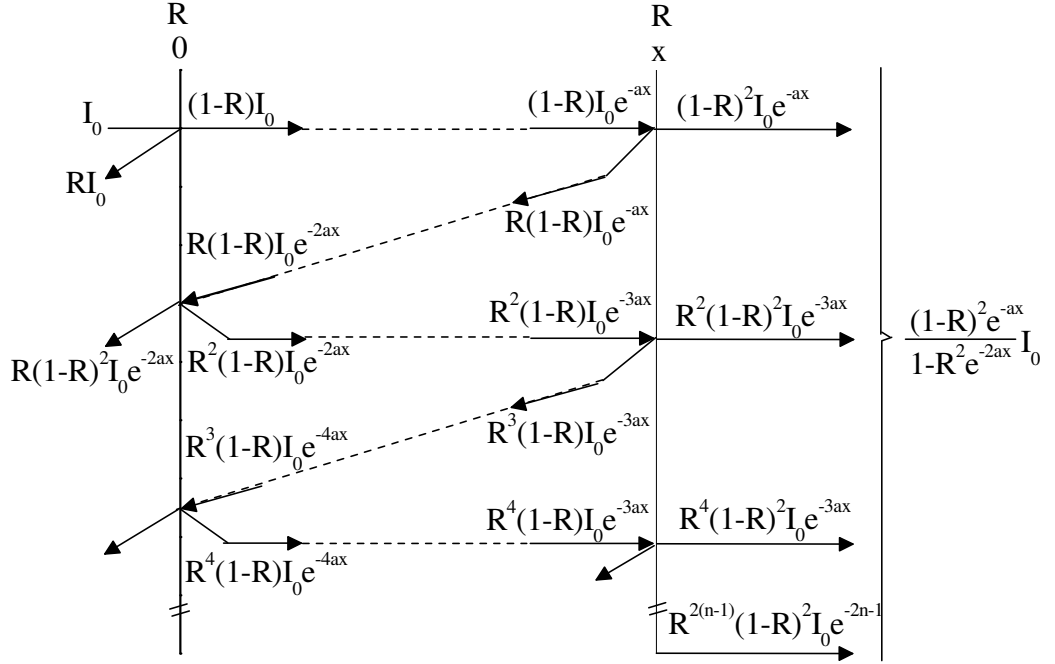
$$I = I_0 (1 - R) e^{-\alpha x} \quad (5.11)$$

dir. Filmden geçen ışık miktarı ise

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

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

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



Şekil 5.1. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi [23]

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

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

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

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

şeklinde tanımlanır.

Bu iç yansımalar şekilde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik

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

şekline indirgenir.

Optik yoğunluk

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

şeklinde tanımlanır. Bunu geçirgenlik T cinsinden yazarsak

$$T=10^{(-0.Y.)} \quad (5.18)$$

Elde edilir. (5.16) eşitliği içler dışlar çarpımı ile

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

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

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

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

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

ve son olarak α ise

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

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

5.2 Temel Absorpsiyon Olayı

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

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

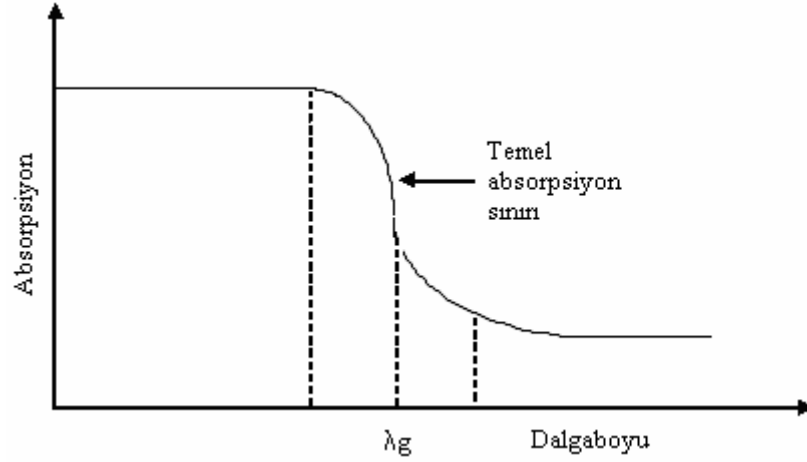
şeklinde yazılabilir. Gelen fotonun dalga boyu λ_g

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

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

Şekil 5.2'de görülen bir yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumunda λ_g dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış

gözlenir ve λ_g 'den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir absorplayıcı, λ_g dalga boyundan büyük dalga boylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.

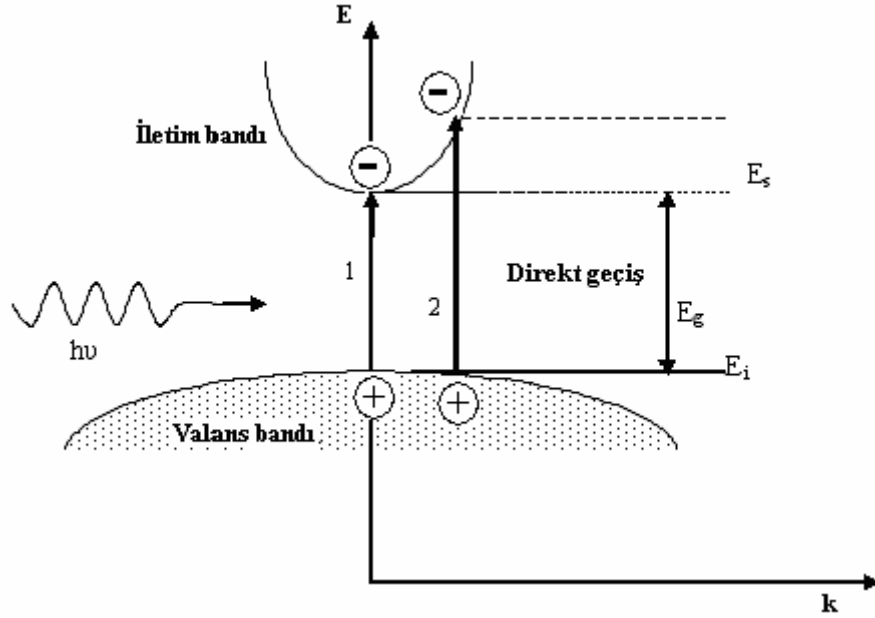


Şekil 5.2. Yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu

Bir yarıiletkenin temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır. Ayrıca bant uzantıları arasında da geçişler olabilir.

5.2.1. Direkt bant geçişi

Bir yarıiletken materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerine sahip olabilir ($\Delta\vec{k} = 0$). Bu tür bantlara direkt bant denir. Böyle bir materyalde valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi direkt geçiş olarak adlandırılır. Direkt bant geçişi gelen fotonun enerjisi, yarıiletkenin enerji aralığına eşit ise Şekil 5.3'de 1 geçişi olarak; gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin enerji aralığından büyük ise Şekil 5.3'de 2 geçişi olarak görülür.



Şekil 5.3. Direkt bant geçişi

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

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

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

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

holler için

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

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

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

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

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

eşitliğiyle bağlıdır. Burada A^* ,

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

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

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

ile verilir. Burada n bir sabit ve n_0 ise kırılma indisidir. Bu denklemde n izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alır [23,43].

5.2.2. İndirekt bant geçişi

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

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

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

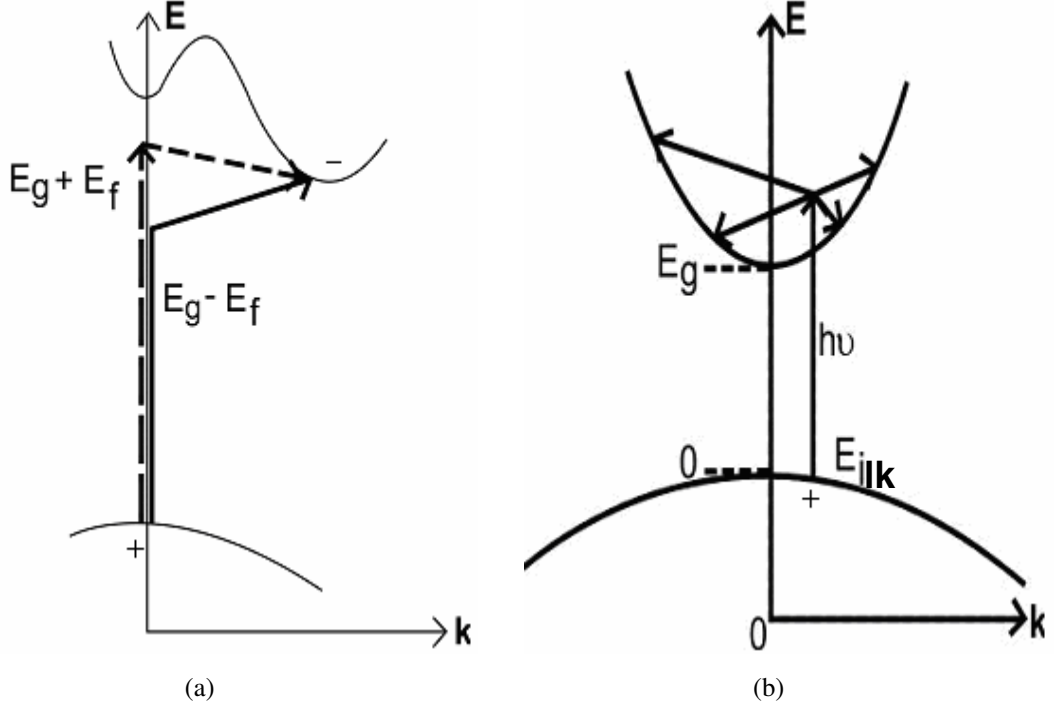
ile verilir. Burada E_f , fononun enerjisidir. Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı ($h\nu > E_g - E_f$ için)

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

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

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

ile verilir.



Şekil 5.4. (a) Bir yarıiletkende indirekt vadiler arası indirekt bant geçişi (b) Direkt bantlarda bir E_{ilk} ilk enerji seviyesinden iletim bandına mümkün indirekt bant geçişlerinden dördü [23]

Burada, indirekt bantlar arası indirekt geçişler (Şekil 5.4a) için $n=2$, direkt bantlar arası indirekt geçişler (Şekil 5.4b) için $n=3$ alınır. Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonun olması durumunda absorpsiyon katsayısı (α) ile frekans (ν) arasındaki bağıntı,

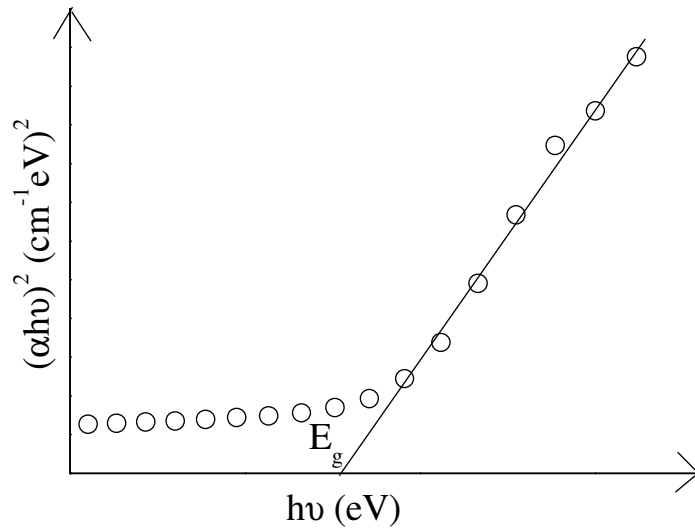
$$n_0 \alpha h \nu \approx \frac{(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)} \quad (5.36)$$

ile verilir. Burada n , izinli indirekt geçişler için 2, yasaklı indirekt geçişler için 3 değerlerini alabilen bir sabittir [23,43].

5.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

ZnS filmlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Optik absorpsiyon yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji

aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra bant yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılır. Absorpsiyon yöntemiyle materyalin yasak enerji aralığını bulmak için $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişimi grafiği çizilir (Şekil 5.5). Değişimin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığını verir.



Şekil 5.5. Bir yarıiletkenin absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi

5.4. ZnS Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

KDY yöntemi ile elde edilen ZnS filmlerinin temel absorpsiyon spektrumları dalgaboyu aralığı 190-800 nm arasında olan Shimadzu UV-2101PC model spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Sistemin önce zemin düzeltilmesi yapılarak camdan geçen ışınım % 100 olarak normalize edildi. Böylece numuneler üzerinden okunacak oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri alttaban (cam) soğurmasından bağımsız hale getirildi.

Filmlerin elde edilen temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanarak $n=1/2, 3/2, 2$ ve 3 değerleri için $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişimi grafiği çizilmiştir. En uygun grafikler $n=2$ değerinde elde edildiğinden geçişler direkt bant geçişleridir.

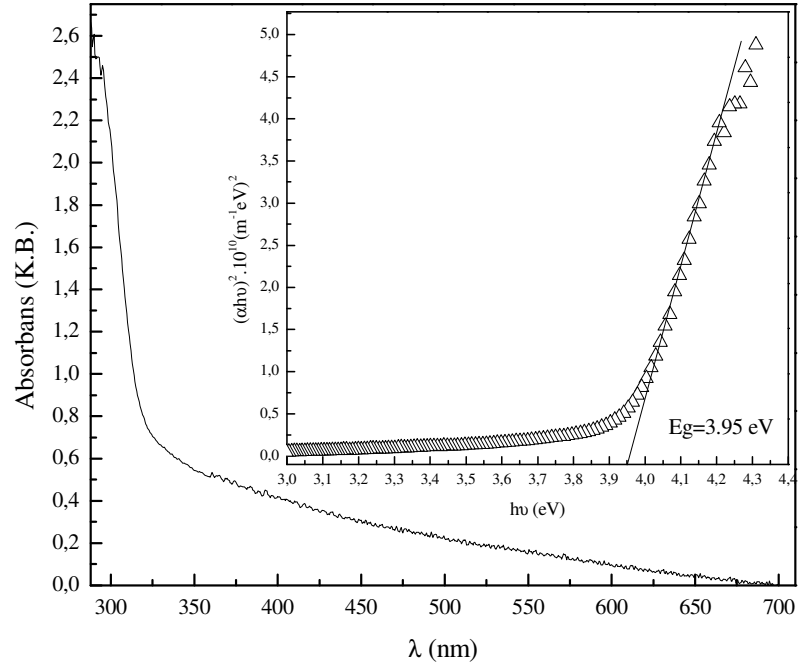
Şekil 5.6'da deney 1 sonucunda 72 saat daldırılarak elde edilen ZnS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Absorbans 325 nm dalga boyundan başlayarak 280 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Materyal 325 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 325 nm dalga boylarından küçük dalga boylarında ise soğurucu özellik göstermiştir. Şekil 5.6'daki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 3.95 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.7'de deney 1 sonucunda 96 saat daldırılarak elde edilen ZnS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.7'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 3.96 eV olarak hesaplanmıştır.

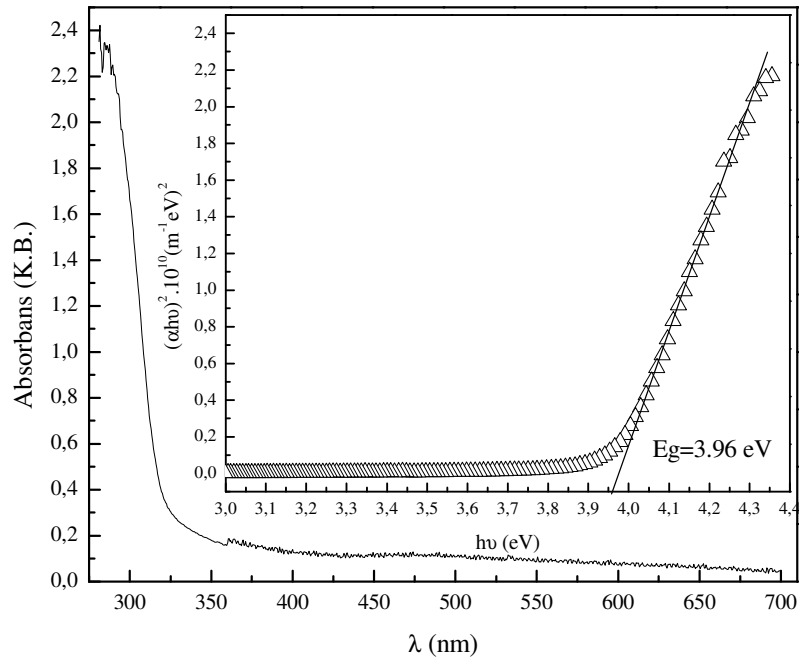
Şekil 5.8'de deney 1 sonucunda 120 saat daldırılarak elde edilen ZnS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.8'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 3.95 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.9'da deney 1 sonucunda 144 saat daldırılarak elde edilen ZnS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.9'daki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 3.93 eV olarak hesaplanmıştır.

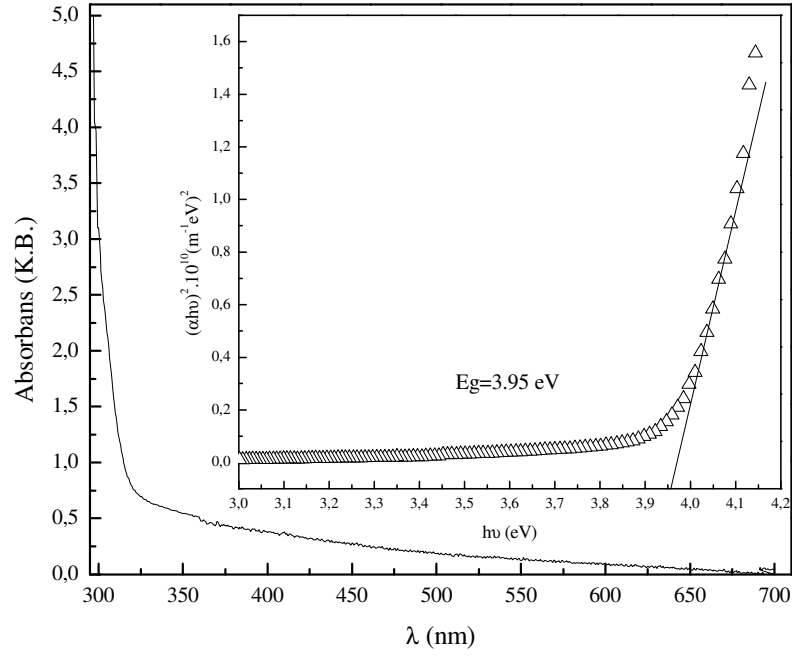
Şekil 5.10'da ise deney 1 sonucunda farklı bekleme sürelerinde elde edilen filmlerin geçirgenlik eğrilerini göstermektedir. Bu şekillerden görüldüğü gibi en iyi geçirgenlik eğrileri 96 saat bekleme süresinden sonra elde edilmiştir. Şekil 5.10a'da geçirgenlik % 90'ın üzerindeyken Şekil 5.10b'de % 35'e kadar düşmüştür. Buradan film kalınlığı arttıkça geçirgenlik değerinde düşüş olduğu görülmektedir.



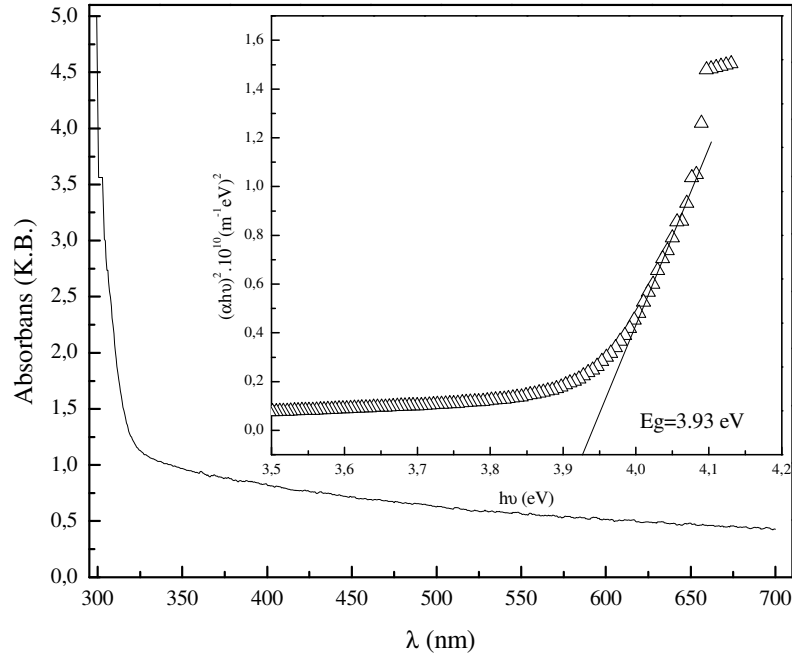
Şekil 5.6. Deney 1 sonucunda, oda sıcaklığında (28.5 °C), 72 saat daldırılarak elde edilen amorf ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (sağ üst köşe)



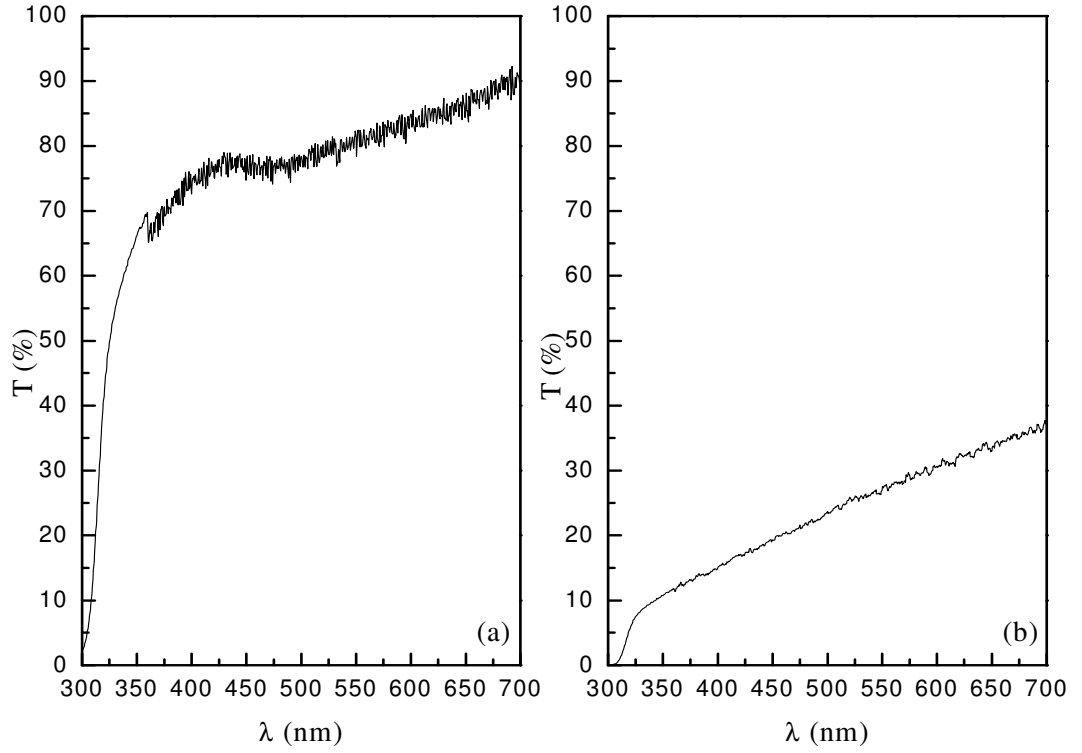
Şekil 5.7. Deney 1 sonucunda, oda sıcaklığında, 96 saat daldırılarak elde edilen amorf ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (sağ üst köşe)



Şekil 5.8. Deney 1 sonucunda oda sıcaklığında, 120 saat daldırılarak elde edilen amorf ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (sağ üst köşe)



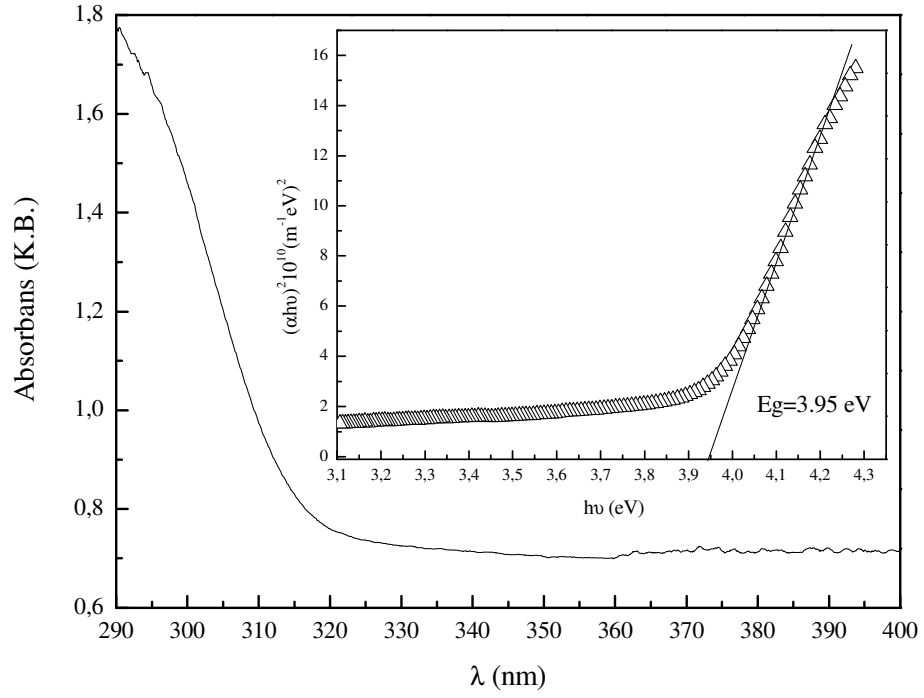
Şekil 5.9. Deney 1 sonucunda oda sıcaklığında, 144 saat daldırılarak elde edilen amorf ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (sağ üst köşe)



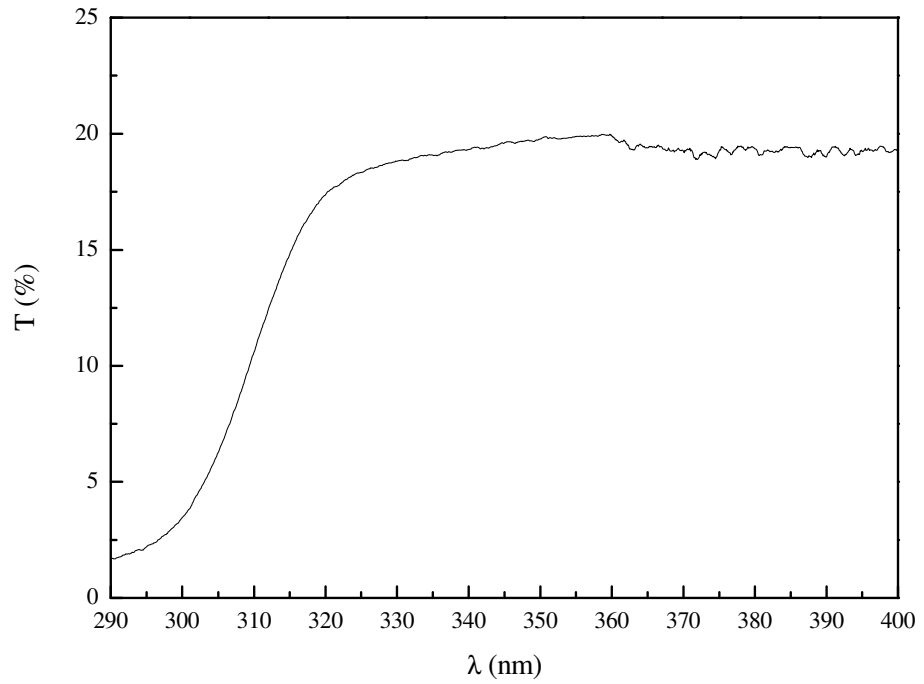
Şekil 5.10. Deney 1 sonucunda oda sıcaklığında, farklı depolama sürelerinde (a) 96 saat (b) 144 saat depolanarak elde edilen filmlerin geçirgenlik eğrileri

Şekil 5.11’de deney 2 sonucunda 104 saat daldırılarak elde edilen ZnS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.11’deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 3.95 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.12, deney 2 sonucunda 104 saat bekletildikten sonra elde edilen amorf ZnS filminin geçirgenlik eğrilerini göstermektedir. Burada geçirgenlik oldukça düşük ve % 19 civarındadır.



Şekil 5.11. Deney 2 sonucunda oda sıcaklığında, 104 saat daldırılarak elde edilen 610 nm kalınlığındaki amorf ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi ($h\nu$)'ye göre değişimi (sağ üst köşe)



Şekil 5.12. Deney 2 sonucunda oda sıcaklığında, 104 saat daldırılarak elde edilen amorf ve 610 nm kalınlığındaki amorf ZnS filminin geçirgenlik eğrileri

Şekil 5.13’de deney 3 sonucunda, 403 nm kalınlığında elde edilen ZnS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.13’deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 3.97 eV olarak hesaplanmıştır.

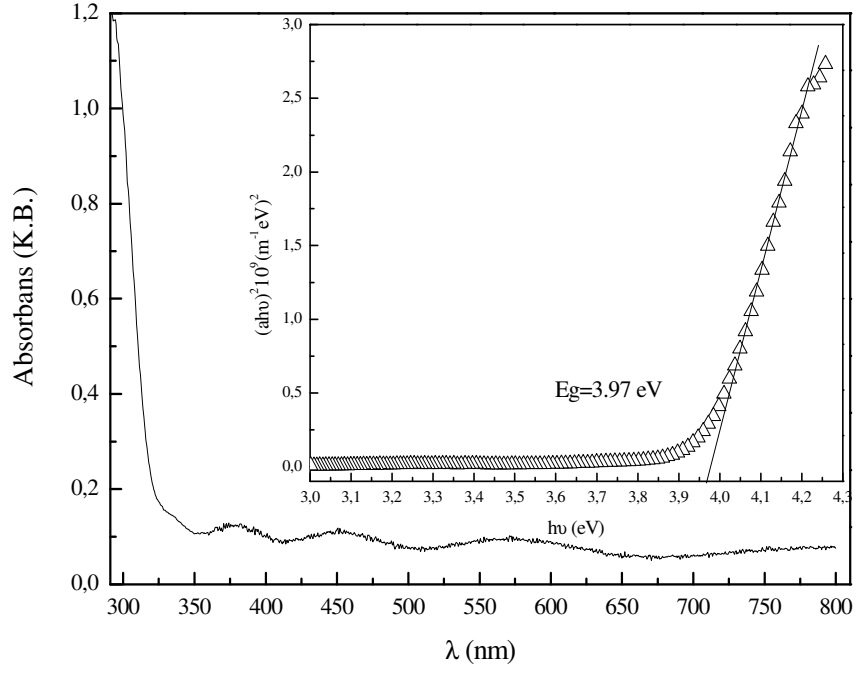
Şekil 5.14’te deney 3 sonucunda 575 nm kalınlığında elde edilen ZnS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.14’teki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 3.97 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.15’de deney 3 sonucunda 900 nm kalınlığında elde edilen ZnS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.15’deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 3.90 eV olarak hesaplanmıştır.

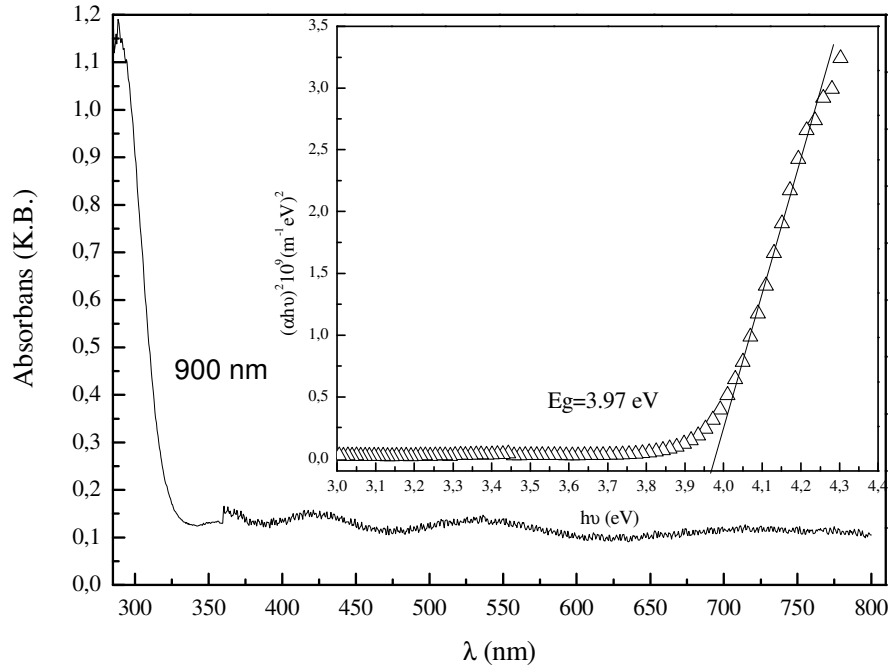
Şekil 5.16’da deney 3 sonucunda 598 nm kalınlığında elde edilen ZnS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.16’daki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 3.92 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.17’de deney 3 sonucunda 985 nm kalınlığında elde edilen ZnS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.17’deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 3.90 eV olarak hesaplanmıştır.

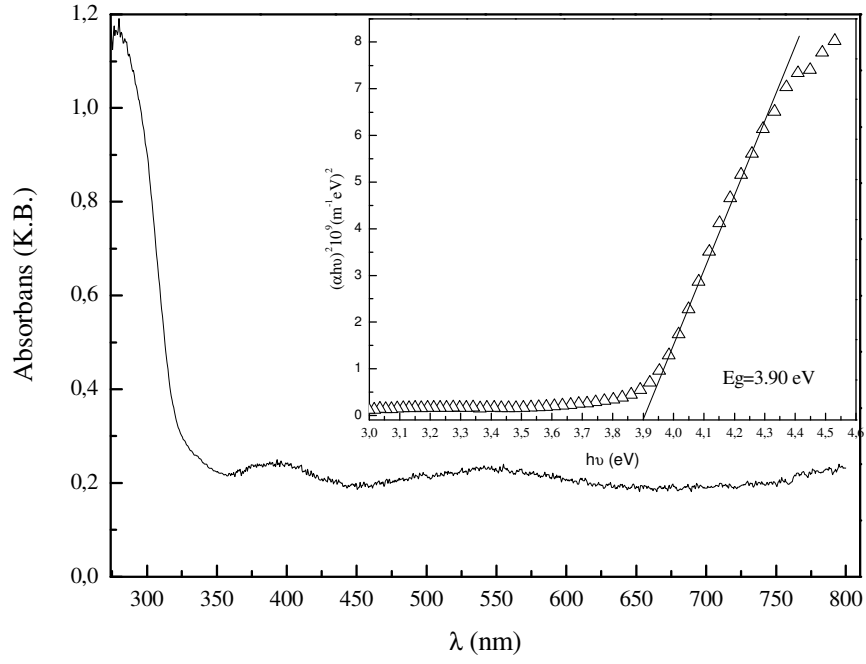
Şekil 5.18’de deney 3 sonucunda 595 nm kalınlığında elde edilen ZnS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.18’deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 3.85 eV olarak hesaplanmıştır.



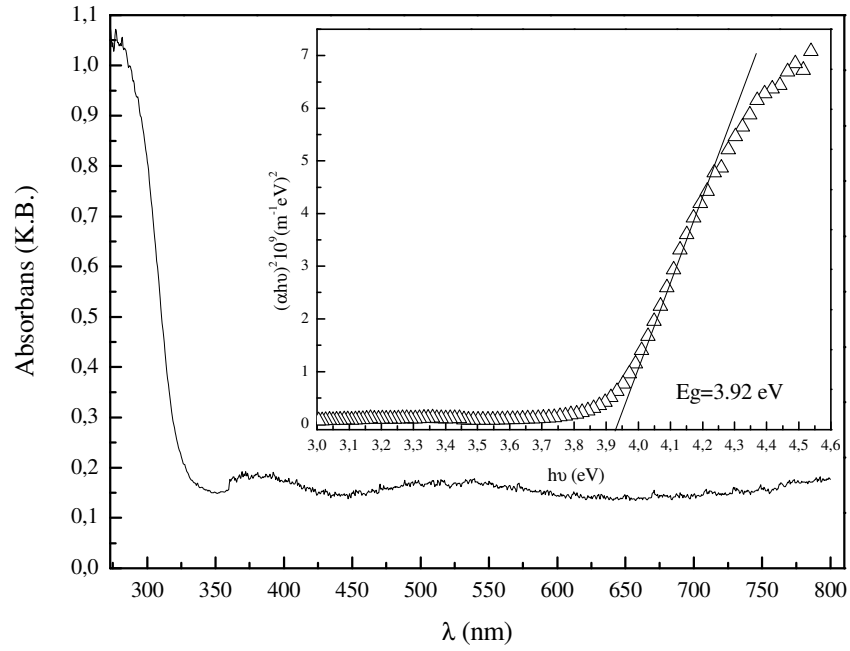
Şekil 5.13. Deney 3 sonucunda 80 °C’ de elde edilen 403 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisi ($h\nu$)’ye göre değişimi (sağ üst köşe)



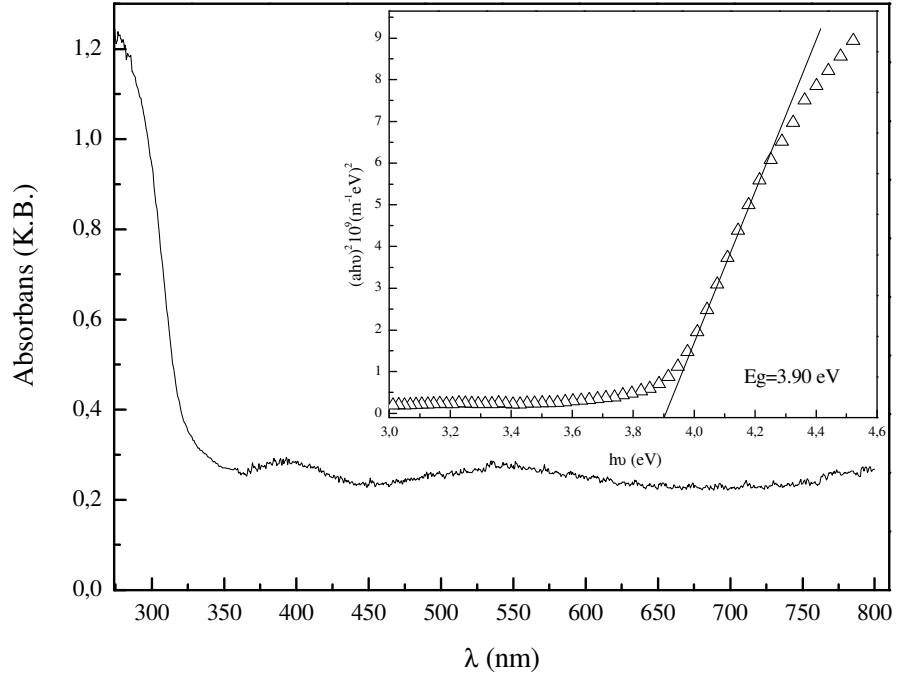
Şekil 5.14. Deney 3 sonucunda 80 °C’ de elde edilen 575 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisi ($h\nu$)’ye göre değişimi (sağ üst köşe)



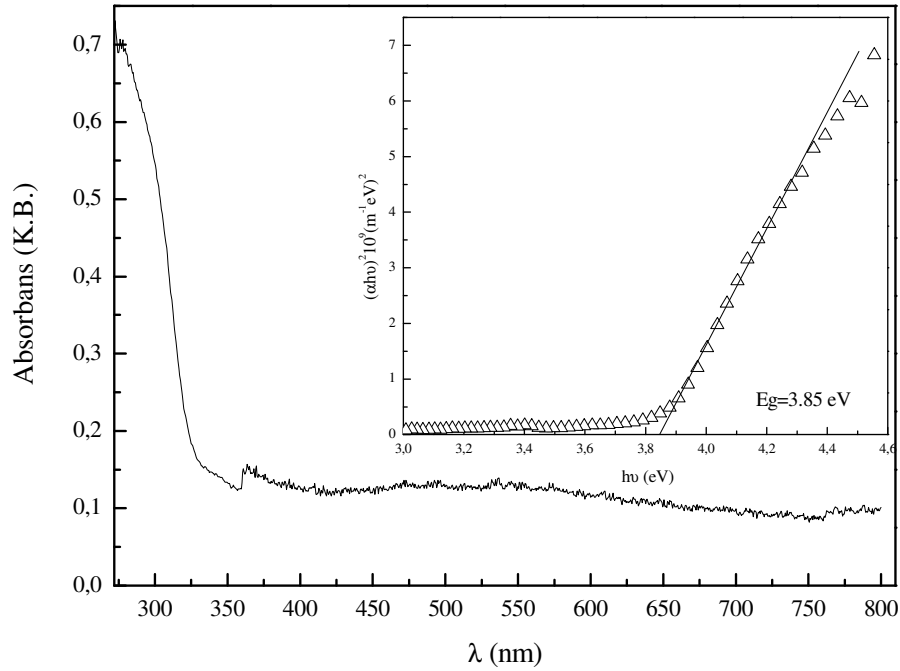
Şekil 5.15. Deney 3 sonucunda, 80 °C’de elde edilen 900 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisi ($h\nu$)’ye göre değişimi (sağ üst köşe)



Şekil 5.16. Deney 3 sonucunda, 80 °C’de elde edilen 598 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisi ($h\nu$)’ye göre değişimi (sağ üst köşe)

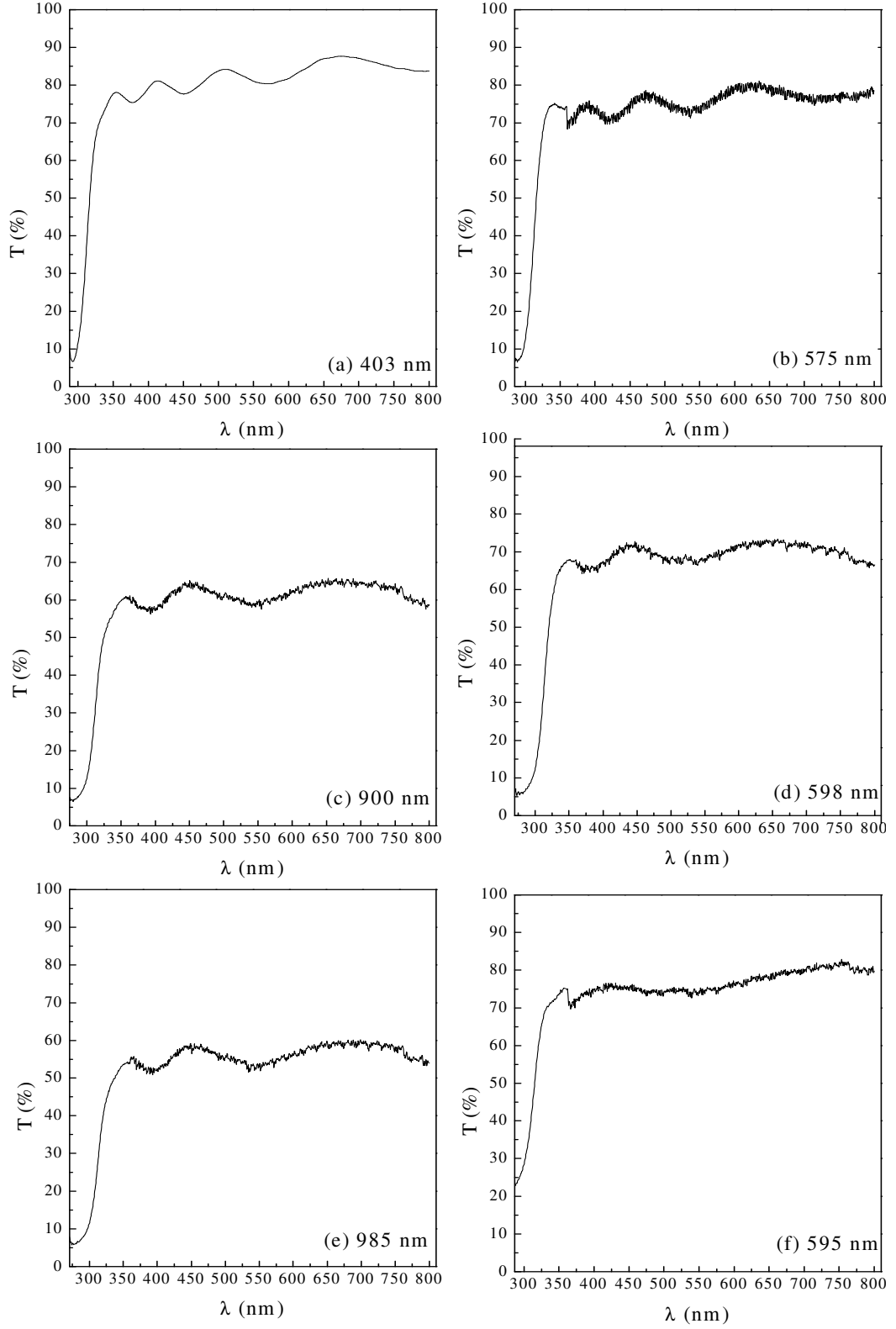


Şekil 5.17. Deney 3 sonucunda, 80 °C’de elde edilen 985 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi ($h\nu$)’ye göre değişimi (



Şekil 5.18. Deney sonucunda 80 °C’de elde edilen 595 nm kalınlıktaki polikristal ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu, $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi (sağ üst köşe)

Şekil 5.19'da deney 3 sonucunda, 80 °C'de ve farklı kalınlıklarda elde edilen ZnS filmlerinin geçirgenlik eğrilerini göstermektedir. Şekil 5.19a' da film kalınlığı en düşükken (403 nm) geçirgenlik en yüksek % 87'nin üzerindeyken Şekil 5.19e'de ise film kalınlığı en fazla iken (985 nm) geçirgenlik % 60 civarındadır. Film kalınlığındaki artışla geçirgenlik değerlerindeki düşüş Şekil 5.19'da açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.19. Deney 3 sonucunda 80 °C’de farklı kalınlıklarda (a) 403 nm, (b) 575 nm, (c) 900 nm, (d) 598 nm, (e) 985 nm ve (f) 595 nm elde edilen polikristal ZnS filmlerinin geçirgenlik eğrileri

6. ZnS FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

6.1. Giriş

Bir yarıiletken materyalin elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için yarıiletken materyalin akım voltaj karakteristiğinden faydalanılır. Bu amaçla metal kontaklar oluşturulmalıdır. Metal kontak olarak farklı iş fonksiyonlarına sahip altın, gümüş, bakır, indiyum gibi materyaller kullanılır. İş fonksiyonu, materyalden bir elektron koparabilmek için gerekli minimum enerji miktarıdır ve $e\phi$ ile sembolize edilir [18].

Metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulması ile yarıiletken materyallerin akım-voltaj karakteristikleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu çalışmalar sonucunda yarıiletkenin ohmik, space charge limited, Poole-Frenkel, Schottky gibi iletim özelliklerinden hangisini gösterdiği belirlenebilir.

6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar

Metal-yarıiletken sistemler en eski yarıiletken aletler arasında yer alır. Metal-yarıiletken doğrultma sistemlerindeki son sistemli araştırmalar genellikle Braun'un çalışmalarına dayandırılmıştır. Braun 1874'de toplam direncin uygulanan voltajın polaritesine ve detaylı yüzey durumlarına bağlılığını işaret etmiştir. 1904'te çeşitli şekillerdeki nokta-kontakt doğrultucular pratik uygulamalar bulmuşlardır. 1931'de Wilson, yarıiletkenlerin iletim (transport) teorisini katıların bant teorisine dayandırarak formüle ettikten sonra bu teori metal-yarıiletken kontaklara uygulandı. 1938'de Schottky, potansiyel engelinin, yarıiletkenlerdeki durgun uzay yüklerinden, bir kimyasal tabaka olmaksızın, tek başına doğabileceği fikrini öne sürdü. Bu düşünceden doğan model, Schottky engeli olarak bilinir. Ayrıca 1938'de Mott, swept-out metal-yarıiletken kontaklar için Mott bariyeri olarak bilinen uygun bir teorik model tasarladı [18].

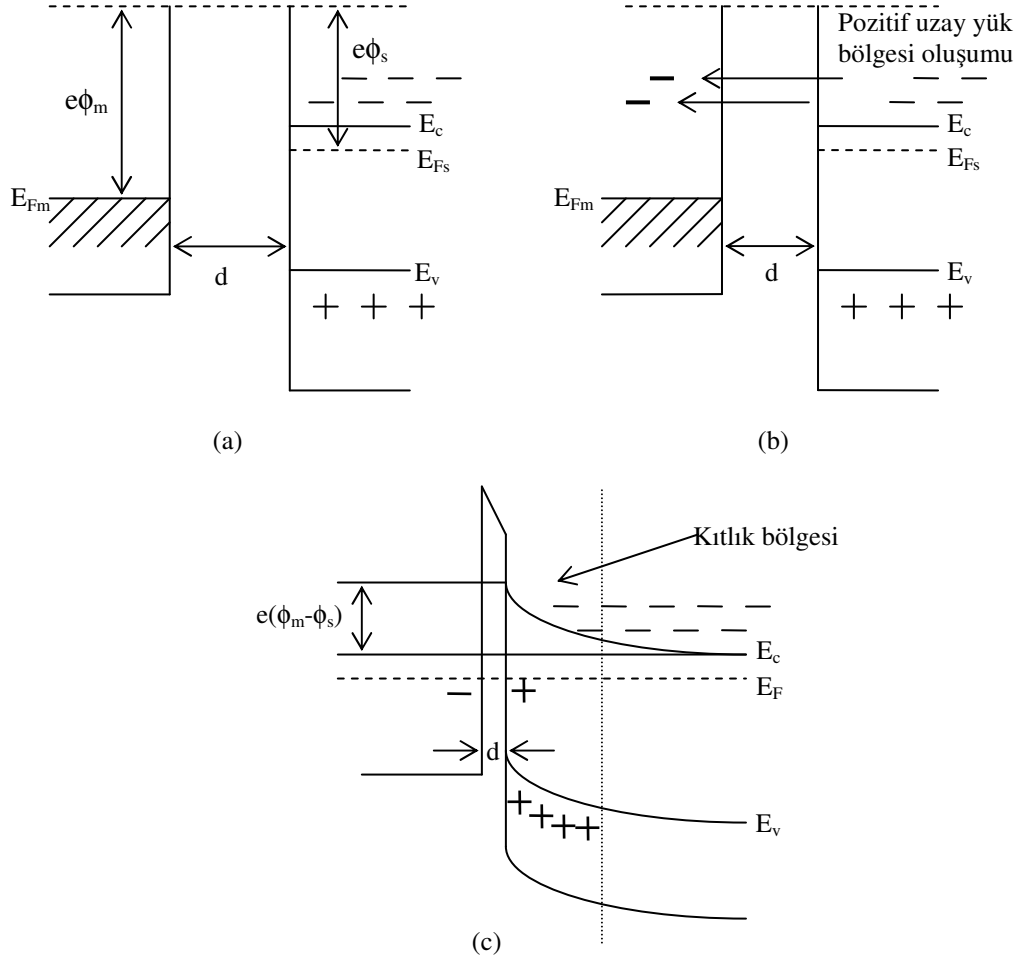
Doğru akım ve mikrodalga uygulamalarında ve diğer temel fiziksel parametrelerin analizinde araçlar olarak önemlerinden dolayı metal-yarıiletken kontaklar yaygın olarak çalışılmıştır. Metal-yarıiletken kontaklar, özellikle,

bir alan-etkin transistörün kapı elektrotu olarak MESFET'lerde, drain ve kaynak kontakları olarak MOSFET'lerde, yüksek-güç IMPATT osilatörler için elektrotlar olarak, bir transferred-elektron aygıtında üçüncü terminal olarak, ve fotodetektörler ile güneş pilleri olarak kullanılmıştır [18].

Metal-yarıiletken kontaklar, yarıiletkenin iş fonksiyonunun, metalin iş fonksiyonundan büyük veya küçük olmasına göre iki şekilde oluşur. Şekil 6.1'de metal ile n-tipi yarıiletken arasındaki kontak görülmektedir. Burada metalin iş fonksiyonu ϕ_m yarıiletkenin iş fonksiyonu ϕ_s 'den büyüktür. Metalin iş fonksiyonu ile yarıiletkenin iş fonksiyonunun birbirine eşit olması durumunda Schottky gibi bir engel oluşmaz ve nötral kontak olarak adlandırılır.

Şekil 6.1a'da metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyük olduğu için, metalin Fermi enerji seviyesi yarıiletkenin Fermi enerji seviyesinden $e(\phi_m - \phi_s)$ kadar aşağıdadır. İki materyal arasındaki uzaklık elektronların tünelleyerek geçmesine izin vermeyecek kadar büyük olduğundan başlangıçta elektron geçişi olmayacaktır.

Şekil 6.1b'den görüldüğü gibi, metal ile yarıiletken arasındaki uzaklık elektronların yarıiletkenden metale geçmesine yetecek kadar azaltılacak olursa elektronlar metale engelden tünelleyerek geçeceklerdir. Böylece yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi metalinkine bağlı olarak düşecek ve iki materyalin Fermi enerji seviyeleri eşitlenecektir. Yarıiletkende kontak potansiyel farkından dolayı elektrik alan değeri artacaktır. Dolayısıyla yarıiletkenin iç kısımlarında, iletim bandının alt sınırında durgun olan bir elektronun potansiyel enerjisi yüzeydeki bir elektronun potansiyel enerjisinden $e(\phi_m - \phi_s)$ değeri kadar farklı olacak ve bu nedenle yarıiletkenin yüzeyindeki iletim ve valans bant sınırları Şekil 6.1c'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 bu bölgeye kıtlık bölgesi adı verilir. Metal ve n-tipi yarıiletken ara yüzeyleri ise sırasıyla negatif ve pozitif olarak yüklenir [45].

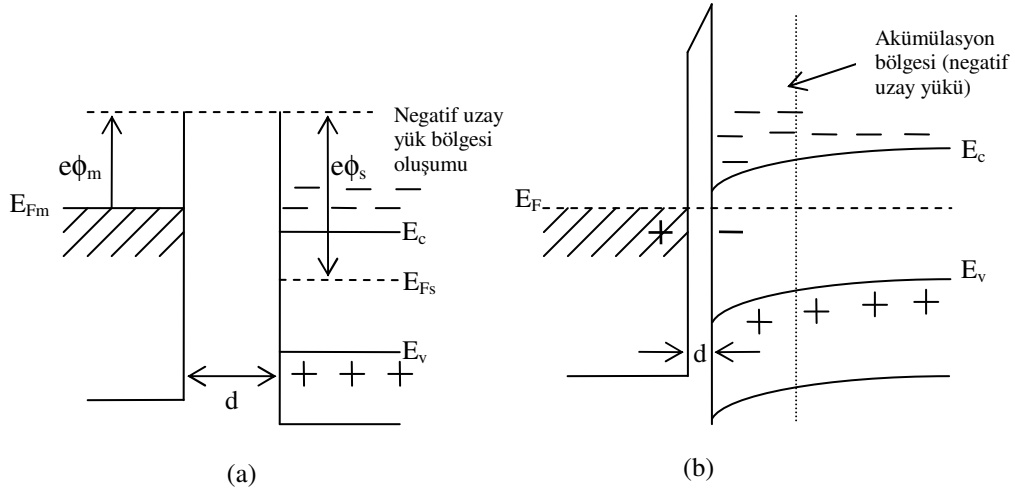


Şekil 6.1. Metal- n tipi yarıiletken kontağının enerji bant diyagramı ($\phi_m - \phi_s$)

Şekil 6.2'de metal ile n-tipi yarıiletken arasındaki ohmik kontak görülmektedir. Ohmik kontak, metal-yarıiletken arasında ihmal edilebilir düzeyde dirence sahip kontak türüdür [18]. Bu tür kontaklar, yarıiletkenin taşıyıcı tipine göre oluşturulmaktadır. Eğer ohmik kontak; metal-(n-tipi) yarıiletkende belirlenmiş ise, yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan büyüktür ($\phi_s > \phi_m$) Metal-(p-tipi) yarıiletkende belirlenmiş ise, metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyüktür ($\phi_m > \phi_s$).

Şekil 6.2a'da metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan küçüktür. Metal ve yarıiletken arasındaki d mesafesi oldukça büyük olduğundan elektron geçişi olmaz ve bir akım gözlenmez. Şekil 6.2b'de iki materyal arasındaki d mesafesi elektronların metalden yarıiletkene geçmesine izin verecek

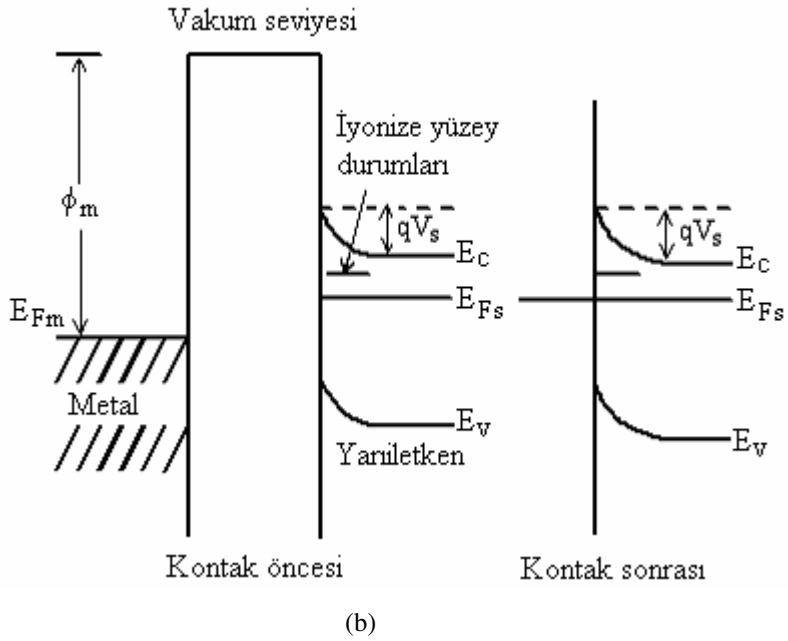
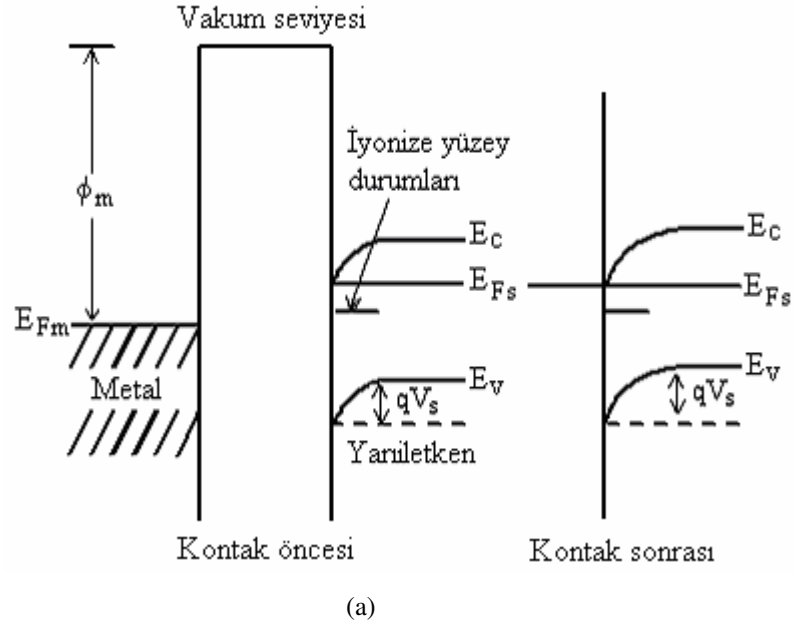
kadar azaltılmıştır. Metal ve yarıiletken kontak durumuna getirildiği zaman bir engel oluşmaz. Metalden yarıiletkene elektron akışı meydana gelir ve yarıiletken ara yüzeyinde elektron yoğunluğunun büyük olduğu yığılma (accumulation) bölgesi oluşur. Metal tarafında ise elektronların bıraktığı boşluklardan kaynaklanan pozitif yükler artar. Yarıiletken ara yüzeyinde mevcut olan elektron deposu yarıiletkene ihtiyacı kadar yükü kolayca verebilir. Böyle özelliğe sahip kontak, ohmik kontak olarak adlandırılır [44,45].



Şekil 6.2. Metal- n tipi yarıiletken ohmik kontağının enerji bant diyagramı ($\phi_s > \phi_m$)

Düzlemsel olarak oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılar da 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 [46,47].

Yüzey durumları metal-yarıiletken kontakların enerji-bant yapısını etkiler. Yüzey durumları, Fermi enerjisi 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) Donör tipi yüzey durumlarının b) akseptör tipi yüzey durumlarının metal-(n-tipi) yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi

Şekil 6.3a'da donör tipi yüzey durumlarının ve Şekil 6.3b'de akseptör tipi yüzey durumlarının olduğu durum gösterilmiştir. Metal yarıiletken kontağı oluşurken ısıl denge sağlandığı ve metal ile yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri

çakıştığı zaman yarıiletkenin enerji bantları biraz daha fazla kıvrılacaktır. Bu kıvrım, metalden yüzey durumlarına gelen elektronlardan kaynaklanmaktadır. Böylece kontak potansiyelinin neden olduğu elektrik alanı, uzay yüklerinden daha çok, 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 [46].

Metal-yarıiletken-metal kontaklarda iletim çoğunluk taşıyıcılarına bağlıdır. Yarıiletken bir materyalde belli voltaj ve sıcaklık bölgesinde farklı iletim olayları baskın olabilir. Bu çalışmada incelenen ZnS filmlerde ohmik iletim gözlenmiştir.

6.3. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda Akım Taşınım Olayları

p-n eklemlerinde çoğunluk ve azınlık taşıyıcıları akıma katılırken metal-yarıiletken kontaklarda iletim çoğunluk taşıyıcılarına bağlıdır. Metal-yarıiletken kontaklarda gözlenen iletim mekanizmaları şunlardır.

6.3.1. Richardson-Schottky emisyonu

Elektron emisyonunun meydana gelmesinde sıcaklık ve elektrik alan şiddeti önemli rol oynamaktadır. Schottky etkisi, metal-yarıiletken ara yüzeyindeki potansiyel engel üzerinden metalden yarıiletkenin iletim bandına ısıl aktivasyonla elektronların emisyonunu kapsar [48].

Metal-yalıtkan ara yüzeyinin J - V karakteristiği Richardson-Schottky denklemi [49,50],

$$J = AT^2 \exp\left[-\frac{\phi - \beta_s E^{1/2}}{k_B T}\right] \quad (6.1)$$

ile verilmektedir. Burada, A Richardson sabitini, ϕ potansiyel engelini ve $\beta_s E^{1/2}$ ise elektrik alandan dolayı ϕ potansiyel engelinin Schottky düşmesini göstermektedir ve β_s ,

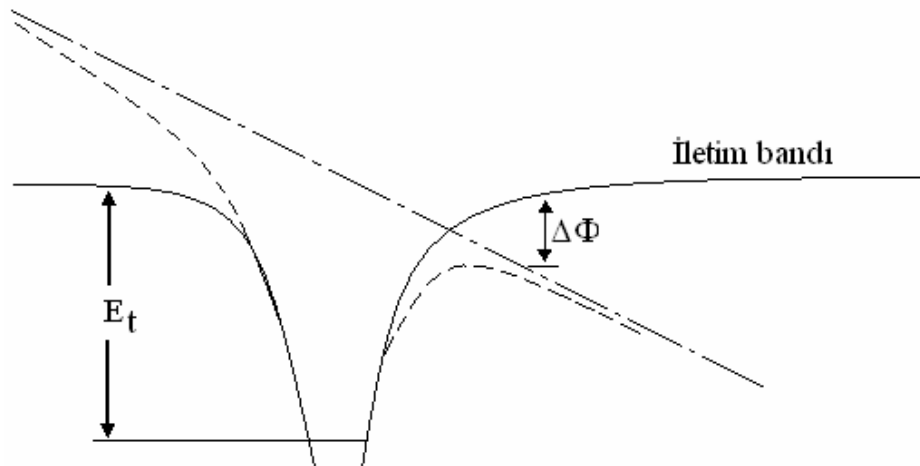
$$\beta_s = \left[\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right]^{1/2} \quad (6.2)$$

ile verilmektedir. Burada ϵ_r yalıtkanın bağıl dielektrik sabitini ve ϵ_0 ise serbest uzayın permitivitesini göstermektedir.

6.3.2. Poole-Frenkel emisyonu

Poole-Frenkel emisyonu Schottky emisyonunun benzeridir ve 1938'de Frenkel tarafından önerilmiştir. Poole-Frenkel [51,52] emisyonunda elektronlar dış bir elektrik alanıyla Coulomb potansiyel engeli düşmesiyle metal-yarıiletkenin hacim kısmında ve band sınırına yakın bozukluklar yada safsızlıkların oluşturduğu rastgele yerleşmiş elektron tuzaklarından yarıiletkenin iletim bandına ısıl olarak geçerler.

Şekil 6.4'de elektrik alan uygulanmadan önce Coulomb potansiyel engeli düz bir çizgiyle gösterilmiştir. Elektrik alan uygulanınca Coulomb potansiyel engeli $\Delta\Phi$ kadar azalmıştır ve kesikli çizgi ile gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Poole-Frenkel emisyonu

Poole-Frenkel emisyonunda, sığ tuzakları kapsayan ince yarıiletken filmlerde J-V karakteristiği,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (6.3)$$

ile verilir. Burada E yerine V/d ifadesi yazılırsa,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{k_B T d^{1/2}}\right) \quad (6.4)$$

bağıntısı elde edilir. Tuzaklama ve donör merkezlerini içeren yarıiletken filmlerde ise, J-V karakteristiği,

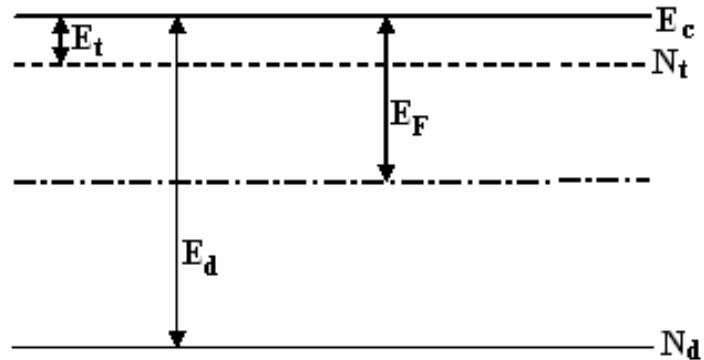
$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{2k_B T d^{1/2}}\right) \quad (6.5)$$

bağıntısı ile verilir. Burada β_{PF} ve J_0

$$\beta_{PF} = \left[\frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}\right]^{1/2} \quad (6.6)$$

$$J_0 = e \mu N_c \left[\frac{N_d}{N_t}\right]^{1/2} E \exp\left[-\frac{E_d + E_t}{2k_B T}\right] \quad (6.7)$$

bağıntıları ile verilir. Burada, N_d/N_t donör merkezleri yoğunluğunun tuzak merkezleri yoğunluğuna oranı E_d ve E_t ise iletim bandının altından itibaren donör ve tuzak merkezlerinin enerji seviyelerini göstermektedir [48,50]. Şekil 6.5’de görüldüğü gibi E_d ve E_t iletim bandının altından itibaren donör ve tuzak merkezlerinin enerji seviyeleridir [48].



Şekil 6.5. Tuzak ve donör enerji seviyeleri

Poole-Frenkel ve Schottky emisyonlarında, iletkenliğin, uygulanan alanın kuvvetine olan fonksiyonel bağımlılığı aynıdır. Yani $\ln \sigma$ 'ya karşı çizilen $V^{1/2}$ grafiğinin eğimi β_s veya β_{PF} değerini verir. Bu değerler teorik olarak bilinen değerlerle karşılaştırılır.

6.3.3. Tünel akımı

Tünel akımı, çok katkılı yarıiletkenlerde gözlenir. Metalin Fermi enerji seviyesinde bulunan elektronlar kontak potansiyel engelini tünelleyerek yarıiletkenin iletim bandına geçerler. Bu akım taşınım yöntemi tünel akımı olarak adlandırılır. Tünel akımı düşük sıcaklıklarda, çok katkılı yarıiletkenlerde görülmekte ve uygulanan elektrik alanına bağlı olmaktadır. Tünel akım yoğunluğu J ,

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (6.8)$$

ile verilir. Burada, J_s doyum akım yoğunluğu ve n ise idealite faktörüdür ve

$$n = \frac{q}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial (\ln J)} \quad (6.9)$$

bağıntısı ile verilir [18].

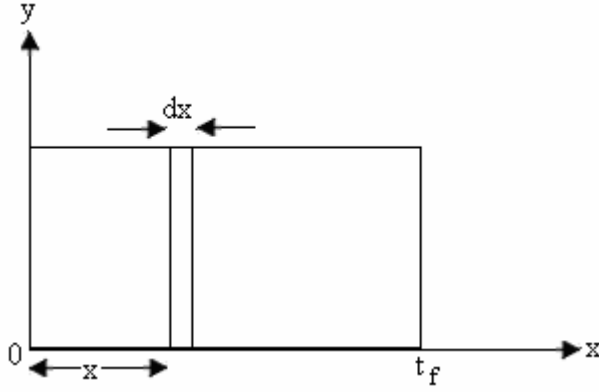
6.3.4. Space-charge-limited (SCL) ve ohmik akımlar

Space-charge-limited (SCL) akım 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 elektronlar 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 uygulandığında, elektrik alanın etkisiyle sadece serbest yükler tuzaklara yakalanırsa, Poisson denklemi

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{e[n(x) + n_t(x)]}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6.10)$$

ile verilir [45]. Burada, x ve dx Şekil 6.6'da görüldüğü gibi t_f kalınlığındaki film içerisinde x mesafesindeki dx diferansiyel uzunluğunu, $n(x)$ enjekte edilen serbest elektronların yoğunluğunu, $n_t(x)$ tuzaklı elektronların yoğunluğunu, ρ uzay yük yoğunluğunu, ϵ_0 boşluğun bağıl dielektrik sabitini ve ϵ_r ise materyalin bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.



Şekil 6.6. x ekseninde, t_f kalınlığındaki film içerisinde x mesafesinde dx diferansiyel uzunluğu

Akım yoğunluğu \vec{J} ise,

$$J = e\mu_e n(x)E(x) = \sigma E(x) \quad (6.11)$$

Burada, μ_e elektronun mobilitelerini, σ ise materyalin elektriksel iletkenliğini göstermektedir.

Tuzaklı elektronların yoğunluğu $n_t(x)$

$$n_t(x) = \int_{E_t}^{E_u} h(E, x) f(E) dE \quad (6.12)$$

ile verilir. Burada E_u tuzak enerji seviyesinin üst sınırını, $f(E)$ Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunu göstermektedir ve

$$h(E, x) = N_t(E)S(x) \quad (6.13)$$

ile tanımlanmakta olup $N_t(E)$ ile $S(x)$ ise tuzakların enerji ve uzaysal dağılım fonksiyonlarıdır. Enjekte edilen serbest elektronların yoğunluğu $n(x)$ ise

$$n(x) = N_c e^{-\frac{E_{F_e}}{k_B T}} \quad (6.14)$$

ile verilir. Burada N_c değeri $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [53] olan iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu ve E_{F_e} ise elektronlar için quasi-Fermi seviyesini göstermektedir.

Tuzaksız durumda $n_t(x) = 0$ olacaktır. Bu durumda, denklem (6.10) ve denklem (6.11) birleştirilip, \vec{E} elektrik alanın x değişkenine göre integrali alınır,

$$E(x) = \left(\frac{2J}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_e} \right)^{1/2} x^{1/2} \quad (6.15)$$

elde edilir. Akım ve voltaj arasındaki bağıntıda (6.15) denklemini yerine yazılıp integrali alınır,

$$V(x) = \int_0^d E(x) dx \quad (6.16)$$

ve

$$V = \frac{2}{3} \left(\frac{2J}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_e} \right)^{1/2} d^{3/2} \quad (6.17)$$

ve buradan akım yoğunluğu

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \epsilon_0 \epsilon_r}{d^3} V^2 \quad (6.18)$$

elde edilir. Burada, d iki metal kontak arasındaki mesafeyi göstermektedir. (6.18) denklemi 'Mott-Gurney Square Law' olarak bilinir [47,52,53].

Bu durumda uygulanan düşük voltajlarda ohm kanunu denklem (6.11) 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

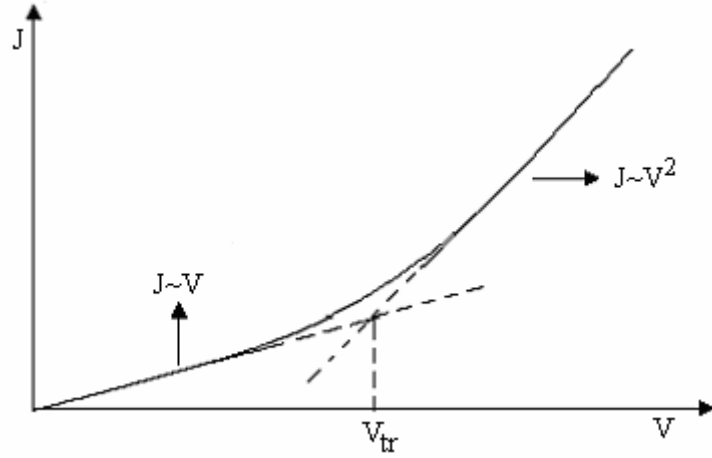
olduğu noktada akım yoğunlukları eşit olacağından denklem (6.11) ile denklem (6.18) birleştirilirse,

$$en_0\mu_e \frac{V}{d} = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \epsilon_0 \epsilon_r V^2}{d^3} \quad (6.19)$$

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

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{en_0 d^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6.20)$$

elde edilir [47,52]. Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçiş Şekil 6.7'de gösterilmiştir.



Şekil 6.7. Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçiş [47]

Kristaller saf halde bulunmadıklarından yapılarında kusurlar ve safsızlıklar bulunabilir. 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 tuzaklar Fermi enerji seviyesinde veya altında ise derin tuzaklar adını alır. Bu durumda SCL iletimini sığ tuzaklar ve derin tuzaklar için ayrı ayrı incelemek yerinde olacaktır.

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

Denklem (6.19) yarıiletken materyalde tuzakların olmadığı veya tamamen dolu olduğu durumu tanımlar. Bu tuzakların kaynağı küçük bağlanma enerjisine sahip sığ seviyede bir donör yada akseptör grubu olabilir. Tuzakların var olduğu durumda serbest taşıyıcı yoğunluğunun, toplam taşıyıcı (serbest ve tuzaklı) yoğunluğuna oranı

$$\theta_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_t} = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \quad (6.21)$$

ile verilir [54]. Burada N_t tuzak yoğunluğunu E_t ise iletim bandı altındaki tuzak enerji seviyesini göstermektedir. Tuzaksız durum için $n_t = 0$ ve $\theta_0 = 1$ olacaktır. Tuzakların varlığında ise θ_0 birden küçük hatta çok küçük olur. Sığ tuzaklar SCL akımını etkileyecektir. Bu durumda akım yoğunluğu denklem (6.18)'den θ_0 çarpanı kadar farklı olacaktır ve

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \epsilon_0 \epsilon_r \theta_0}{d^3} V^2 \quad (6.22)$$

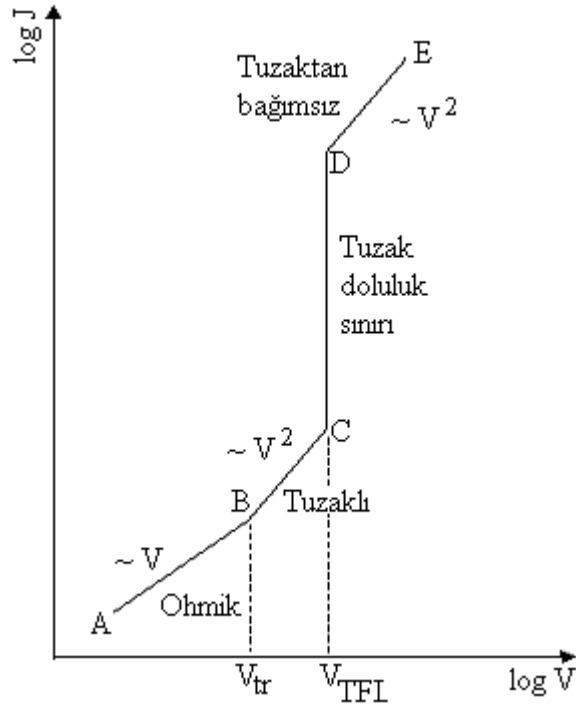
ile verilir. Eğer enjekte edilen serbest taşıyıcı yoğunluğu (n), hacimde oluşturulan serbest taşıyıcı yoğunluğunu aşarsa (n_0), SCL iletimi baskın olacaktır Sığ tuzakların varlığında trap-free durumu için ohmik iletimden SCL iletime geçiş V_{tr} voltajında olacaktır. V_{tr} geçiş voltajı,

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{en_0 d^2}{\epsilon_0 \epsilon_r \theta_0} \quad (6.23)$$

bağıntısı ile verilir. V_{tr} ayrıca sıcaklığa da bağlıdır [47,52]. Bu denklem (6.20) denkleminden $1/\theta_0$ kadar farklıdır ve tuzakların konsantrasyonu yüksek ise, θ_0 değeri küçük ve V_{tr} yüksek olacaktır.

Bir yarıiletkenin akım-voltaj karakteristiği $I \propto V^m$ 'ye göre $m = 1$ olduğu zaman ohmik iletim, $m = 2$ olduğunda ise SCL iletim özelliği gösterir. Sığ tuzaklı SCL iletimi için, enerji bant diyagramı ve akım-voltaj karakteristiği Şekil 6.8'de verilmiştir.

Şekil 6.8’de verilen A-B bölgesinde, düşük voltajlarda serbest taşıyıcılar kristal içine enjekte edilen serbest taşıyıcılardan daha fazladır. Akım ohm kanununa uyar ve akım yoğunluğu (6.11) denklemi ile verilmektedir. Bu bölge ohmik bölge olarak adlandırılır.



Şekil 6.8. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği

Şekil 6.8’de verilen B-C bölgesinde voltaj arttırdığımızda, enjekte edilen serbest taşıyıcıların sayısı daha fazla olur. A-B bölgesinden B-C bölgesine geçiş voltajı V_{tr} denklem (6.23) ile verilmektedir. Bu bölgede tuzaklar etkili olup serbest taşıyıcılar boş tuzaklar tarafından yakalanmaktadır.

Şekil 6.8’de verilen C-D bölgesinde sabit voltaj değerinde SCL akımındaki artışla beraber tuzaklar dolmaya başlar. 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 artış θ_0^{-1} çarpanı kadar olacaktır.

Şekil 6.8’de verilen D-E bölgesinde ise TFL bölgesindeki bu artıştan sonra akım tuzaklardan bağımsızdır. Fermi enerji seviyesi ise tuzak enerji seviyesine yaklaşır. Tuzakların tamamen dolduğu durumda serbest taşıyıcı yük yoğunluğu eN_t ’ye eşittir. Buna göre, kontaklar arasına uygulanan \vec{E} elektrik alanı x ’e bağlı olarak ve $N_t \gg n$ durumunda taşıyıcıların dx mesafesindeki yoğunluğu,

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{eN_t}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.24)$$

ile verilir. Denklem (6.24)’ün integrali alınırsa

$$E(x) = \frac{eN_t x}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.25)$$

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

$$V_{TFL} = \int_0^d E(x) dx \quad (6.26)$$

ile verilir. $E(x)$ yerine denklem (6.25) değeri konulduktan sonra ise V_{TFL} ,

$$V_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.27)$$

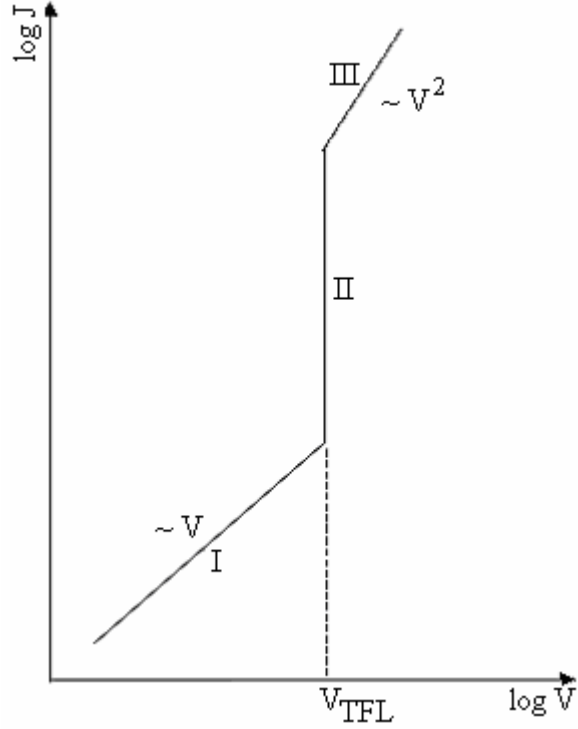
olarak elde edilir [46,51]. Burada, d kontaklar arası mesafeyi göstermektedir.

6.3.6. 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 6.9). derin tuzaklı SCL iletimin söz konusu olduğu durumdaki V_{TFL} voltajı, $(N_t - n_0) \gg n$ durumunda, sıg tuzaklı SCL iletimine benzer şekilde

$$V_{TFL} = \frac{e(N_t - n_0)d^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.28)$$

elde edilir [46,51].



Şekil 6.9. Derin tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği

6.4. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Yarıiletkenlerde elektrik akımına hem iletim bandındaki elektronlar, hem de valans bandındaki holler katkıda bulunur. Elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, taşıyıcıların yükleriyle hızlarının çarpımlarıdır. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} ,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_h \quad (6.29)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, e iletim elektronlarının yükünü, n elektronların yoğunluğunu, \vec{v}_e elektronların sürüklenme hızını, p hollerin yoğunluğunu ve \vec{v}_h ise hollerin sürüklenme hızını göstermektedir.

Bir yarıiletkene elektrik alan uygulandığı zaman, elektronlar elektrik alanla zıt yönde, holler ise elektrik alanla aynı yönde hareket ederler. Elektronların ve hollerin sahip olduğu sürüklenme hızları, uygulanan elektrik alanın büyüklüğü ile orantılı olacaktır. Bu orantı sabitine mobilite denir. Mobilite birim elektrik alan

başına yüklü parçacıkların hızıdır. \vec{E} elektrik alanı uygulandığında elektron ve hol mobilitelerinin büyüklükleri sırasıyla

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} = \frac{v_e}{E} \quad (6.30)$$

$$\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*} = \frac{v_h}{E} \quad (6.31)$$

ile verilir. Burada, μ_e elektronun mobilitelerini, μ_h hol mobilitelerini, τ_e elektronlar için çarpışmalar arasında geçen süreyi ve τ_h ise holler için çarpışmalar arasında geçen süreyi 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 [45]. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} , mobilite cinsinden ifade edilirse

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (6.32)$$

olur. Elektriksel iletkenlik σ , birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanır ve

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (6.33)$$

denklemleri ile verilir. Bu denklemde, (6.32) akım yoğunluğu ifadesi yerine yazılırsa, elektronların ve hollerin oluşturduğu elektriksel iletkenlik, σ

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (6.34)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeye göre iletkenlik, yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve mobilitelerine bağlıdır.

Has yarıiletken materyallerde taşıyıcı yoğunlukları birbirine eşit ($n=p=n_i$) olduğundan has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (6.35)$$

şeklinde verilir. Denklem (2.15)'de verilen n_i ifadesi denklem (6.35)'de yerine yazılırsa,

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (6.36)$$

elde edilir. Bu denklemde, üstel terimin dışındaki terimler σ_{0i} ile gösterilirse iletkenlik ifadesi

$$\sigma_i = \sigma_{0i} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (6.37)$$

şeklinde yazılabilir. Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik σ_k ,

$$\sigma_k = \sigma_{0k} e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \quad (6.38)$$

olarak verilir. Burada, E_k , katkı atomlarının enerji seviyesini, σ_{0k} ise katkı yarıiletkenine bağlı bir sabittir. Herhangi bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_t ,

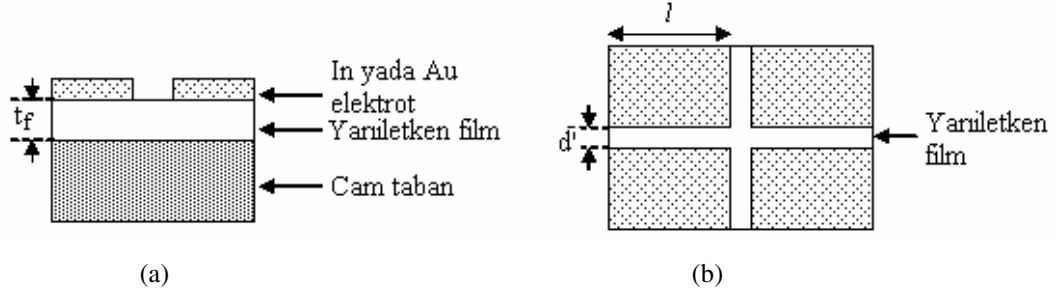
$$\sigma_t = \sigma_{0i} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} + \sigma_{0k} e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \quad (6.39)$$

bağıntısı ile verilir. Yüksek sıcaklıklarda (6.39)'un sağ tarafındaki birinci terim etkin olur ve yarıiletken has yarıiletken özelliğindedir. Düşük sıcaklıklarda ise (6.39)'un sağ tarafındaki ikinci terim etkin olur ve yarıiletken katkı yarıiletken özelliği gösterir [25,43].

6.5. ZnS Filmlerde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması

Yarıiletken materyallerin DC iletkenlik özellikleri hakkında bilgi elde edinebilmek için metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulması gereklidir. Filmler üzerine metal elektrotlar Şekil 6.10'daki gibi düzlemsel formda, Leybold Heraus 300 Univex model vakumda kimyasal buhar depolama deney setinde yapılmıştır.

Şekil 6.10'da düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının yandan ve üstten görünüşleri verilmiştir. Burada t_f , cam taban üzerine kaplanan yarıiletken filmin kalınlığını, d' elektrotlar arasındaki mesafeyi ve ℓ ise elektrot boyunu göstermektedir.



Şekil 6.10. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının şematik görünüşü (a) yandan (b) üstten

Metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulurken, iki metal kontak arasında kalacak olan yariletken bölge, alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Açıkta kalan kısımlara vakumda kimyasal buhar depolama yöntemi ile, 10^{-5} torr basınçta, yaklaşık 2500 \AA kalınlığında indiyum yada altın elektrotlar buharlaştırılarak In-ZnS-In ve Au-ZnS-Au yapılar oluşturulmuştur.

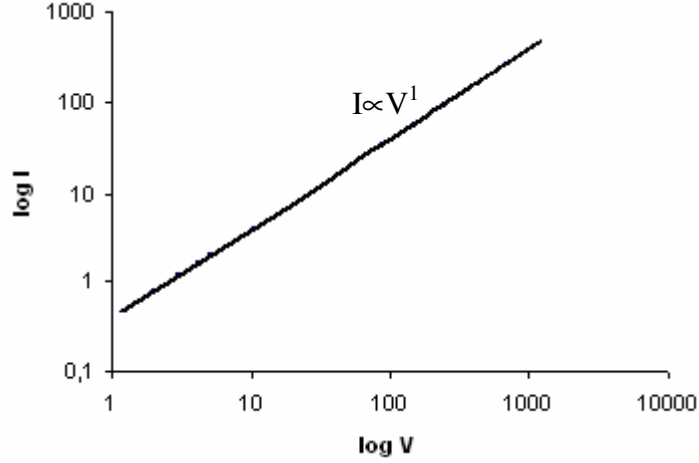
Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda elektrotlar arası uzaklık (d') ve elektrot boyları (l) kumpas ile ölçülmüştür. Altın kontaktardan ölçü aletlerine bağlantı sağlamak için bakır elektrotlar gümüş cila ile metal elektrotlara tutturulmuştur. Ölçüm için hazır hale gelen materyaller kapalı kutularda muhafaza edilmiştir.

6.6. Ohmik İletim ve Elde Edilen In-ZnS-In Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri

Bir yariletkenin akım-voltaj karakteristiği $I \propto V^m$ 'ye göre $m = 1$ olduğu zaman akım ohmik iletim özelliği gösterir (Şekil 6.11). Ohm kanununa uyan akımlar ohmik akımlar olarak adlandırılır.

Elde edilen In-ZnS-In yapıların akım-voltaj değişimi (I-V) ölçümleri HP4140B model pA mertebesinde ölçüm yapabilen DC voltaj kaynağı, HP34401 model dijital multimetre ve Vee One Lab 6.1 bilgisayar programı kullanılarak elde edilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında, karanlık ortamda ve atmosfer basıncında alınmıştır. Cihazın ölçüm aralığı, uygulanan voltaj değerleri için 0-100 V ve akım değerleri için 10^{-14} - 10^{-2} A arasında değişmektedir. Uygulanan voltaj değerleri 1-100 V aralığında ve 0.1 kademelerinde arttırılarak elde edilmiştir. Azalan voltaj

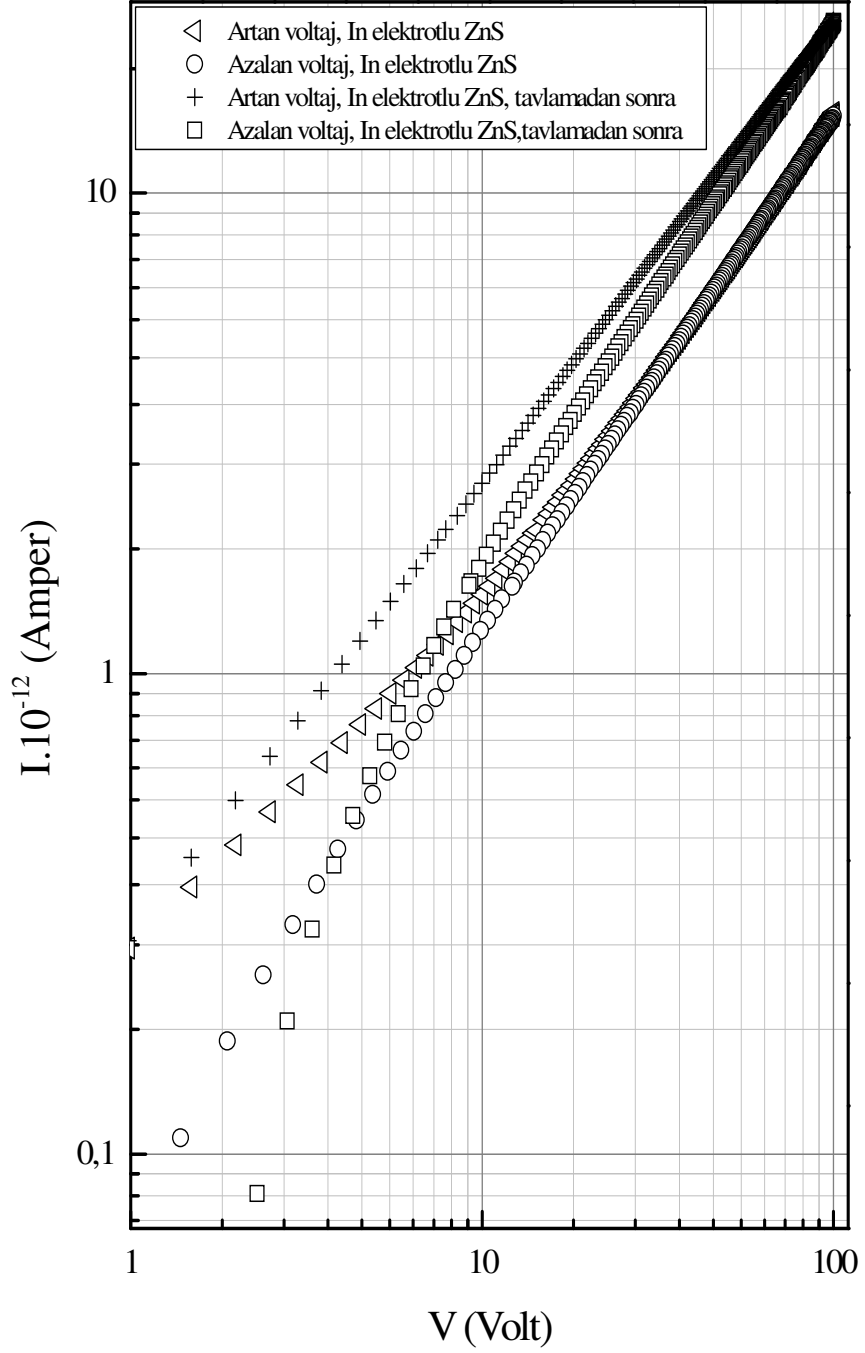
değerlerindeki akımlar okunurken çıkış değerlerindeki kademeler aynen izlenmiştir. Ölçüm alınırken, ölçüme başlanmadan önce ve 100 V bitiş değerlerinde cihaz 30 s bekleyecek şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 6.11. Ohmik iletim için akım-voltaj karakteristiği

Deney 2 sonucunda elde edilen In-ZnS-In yapısındaki filmlerin tavlansızdan önce ve 400 °C’de bir saat tavlandıktan sonra elde edilen akım-voltaj değişimleri Şekil 6.12’de görülmektedir. In-In kontaklı ZnS filmine 1 V değerinden başlayarak 100 V’a kadar artan voltajlar uygulanmıştır. Artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 3-12 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{0.92}$ ile değişirken 12-100 V arasındaki bölgede $I \sim V^{0.98}$ ile değişmektedir. Azalan voltaj değerlerine göre ise 6-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{1.04}$ ile değiştiği görülmüştür. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.

400 °C’de bir saat tavlandıktan sonra artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 1-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{0.95}$ ile değişmektedir.



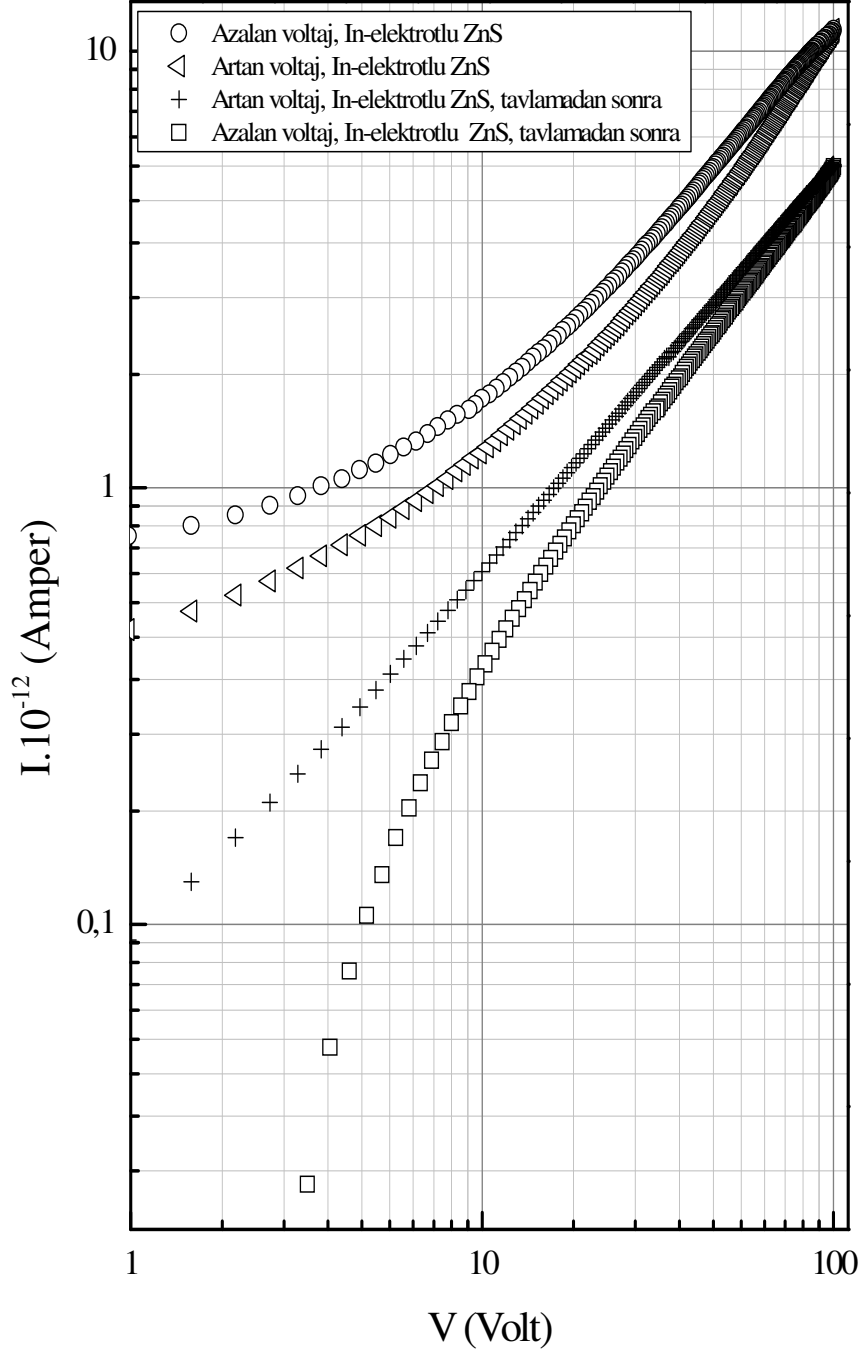
Şekil 6.12. Deneý 2 sonucunda elde edilen, amorf In-ZnS-In yapısındaki filme ait tavlamaadan önce ve 400 °C'de bir saat tavlandıktan sonraki akım-voltaj değışimleri

Azalan voltaj değerlerinde 5.58-100 V arasındaki bölgede akım voltaj ile $I \sim V^{1.11}$ ile değişmektedir. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.

Filmlerin akım–voltaj karakteristiklerinden yararlanarak ve denklem (6.11) kullanılarak hesaplanan elektriksel iletkenlik değeri tavlandıktan önce $\sigma = 1.47 \times 10^{-9} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ iken tavlandıktan sonra bu değer merteye olarak değişmezken $\sigma = 2.20 \times 10^{-9} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ değerine yükselmiştir. Elektriksel iletkenlik değerleri merteye olarak literatürde verilen $\sigma = x10^{-9} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ [55] değeriyle uyum içerisindedir. Özdirenç (ρ) değeri tavlandıktan önce $\rho = 6.80 \times 10^8 \text{ }\Omega\text{cm}$ iken tavlandıktan sonra bu değer $\rho = 4.55 \times 10^8 \text{ }\Omega\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. Özdirenç değerleri yine merteye olarak literatürde verilen $\rho = 10^8 \text{ }\Omega\text{cm}$ [56] değeriyle oldukça uyumludur.

Deney 3 sonucunda elde edilen polikristal In-ZnS-In yapısındaki filmlerin tavlandıktan önce ve 400 °C’de bir saat tavlandıktan sonra elde edilen akım-voltaj değişimleri Şekil 6.13’de görülmektedir. In-In kontaklı ZnS filmine 1 V değerinden başlayarak artan voltajlar uygulanmıştır. Artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 20-29 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{0.89}$ ile değişirken, 30-44 V arasındaki bölgede $I \sim V^{1.01}$ ile ve 45-100 V arasındaki bölgede ise $I \sim V^{1.20}$ ile değişmektedir. Artan voltaj değerlerinde 20-44 V arasında ohmik iletim etkinken 45 V dan sonra ohmik iletim bölgesinden uzaklaşma ve akımın $I \sim V^{1.2}$ ile değiştiği SCL iletim bölgesine doğru yaklaşma izlemiştir. SCL iletim bölgesinde yükler tuzaklanırken enjekte edilen yüklerin sayısı artmakta ve bundan dolayı da SCL iletim bölgesindeki akımı, serbest yükler ve enjekte edilen yükler oluşturmaktadır. Ohmik bölgeden SCL iletim bölgesine doğru geçiş ise $V_{tr}=45 \text{ V}$ değerinde gerçekleşmektedir. Azalan voltaj değerlerine göre ise 20-85 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{0.94}$ ile değişmektedir. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.

400 °C’de bir saat tavlandıktan sonra artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 2.78-100 V arasındaki bölgede akım voltaj ile $I \sim V^{0.92}$ ile değişmektedir. Azalan voltaj değerlerinde 8.58-100 V arasındaki bölgede $I \sim V^{1.11}$ ile değişmektedir. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.



Şekil 6.13. Deneş 3 sonucunda elde edilen, polikristal In-ZnS-In yapısındaki filme ait tavlamaadan önce ve 400 °C'de bir saat tavlandıktan sonraki akım-voltaj değişimleri

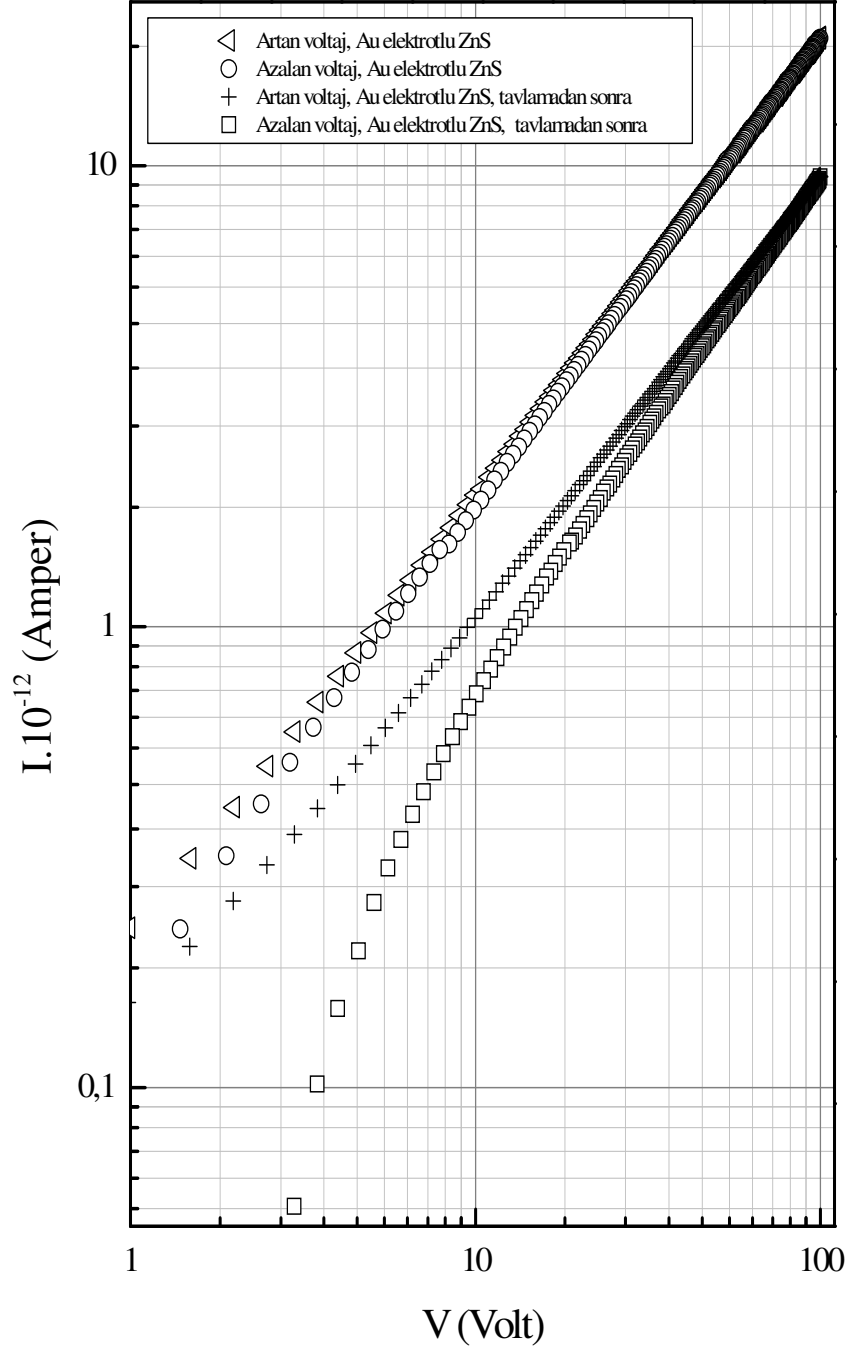
Filmlerin akım–voltaj karakteristiklerinden yararlanarak hesaplanan elektriksel iletkenlik değeri tavlandıktan önce $\sigma = 1.13 \times 10^{-9} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ iken tavlandıktan sonra bu değeri bir mertebe azalarak $\sigma = 5.0 \times 10^{-10} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ değerine düşmüştür. Özdirenç değeri tavlandıktan önce $\rho = 8.80 \times 10^8 \text{ }\Omega\text{cm}$ iken tavlandıktan sonra bu değeri bir mertebe artarak $\rho = 2.0 \times 10^9 \text{ }\Omega\text{cm}$ değerine yükselmiştir.

6.7. Ohmik İletim ve Elde Edilen Au-ZnS-Au Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri

Deney 2 sonucunda elde edilen amorf Au-ZnS-Au yapısındaki filmlerin tavlandıktan önce ve 400 °C’de bir saat tavlandıktan sonra elde edilen akım-voltaj değişimleri Şekil 6.14’te görülmektedir. Au-Au kontaklı ZnS filmine 1 V değerinden başlayarak artan voltajlar uygulanmıştır. Artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 1-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{0.99}$ ile değişirken azalan voltaj değerlerinde ise 1-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{1.01}$ ile değişmektedir. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.

400 °C’de bir saat tavlandıktan sonra artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 3-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{0.99}$ ile değişirken azalan voltaj değerlerinde 10-100 V arasındaki bölgede $I \sim V^{1.09}$ ile değişmektedir. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.

Filmlerin akım–voltaj karakteristiklerinden yararlanarak hesaplanan elektriksel iletkenlik değeri tavlandıktan önce $\sigma = 9.1 \times 10^{-10} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ iken tavlandıktan sonra bu değeri mertebe olarak değişmezken $\sigma = 3.5 \times 10^{-10} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ değerine düşmüştür. Özdirenç değeri tavlandıktan önce $\rho = 1.1 \times 10^9 \text{ }\Omega\text{cm}$ iken tavlandıktan sonra bu değeri mertebe olarak değişmezken $\rho = 2.86 \times 10^9 \text{ }\Omega\text{cm}$ değerine artmıştır.



Şekil 6.14. Deneş 2 sonucunda elde edilen, polikristal Au-ZnS-Au yapısındaki filme ait tavlamaadan önce ve 400 °C'de bir saat tavlandıktan sonraki akım-voltaj değişimleri

Deney 3 sonucunda elde edilen 985 nm kalınlığındaki polikristal Au-ZnS-Au yapısındaki filmin tavlansızdan önce ve 400 °C’de bir saat tavlandıktan sonra elde edilen akım-voltaj değişimleri Şekil 6.15’de görülmektedir. Au-Au kontaklı ZnS filmine 1 V değerinden başlayarak artan voltajlar uygulanmıştır. Artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 1-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{1.01}$ ile değişirken azalan voltaj değerlerinde ise 3-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{1.04}$ ile değişmektedir. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.

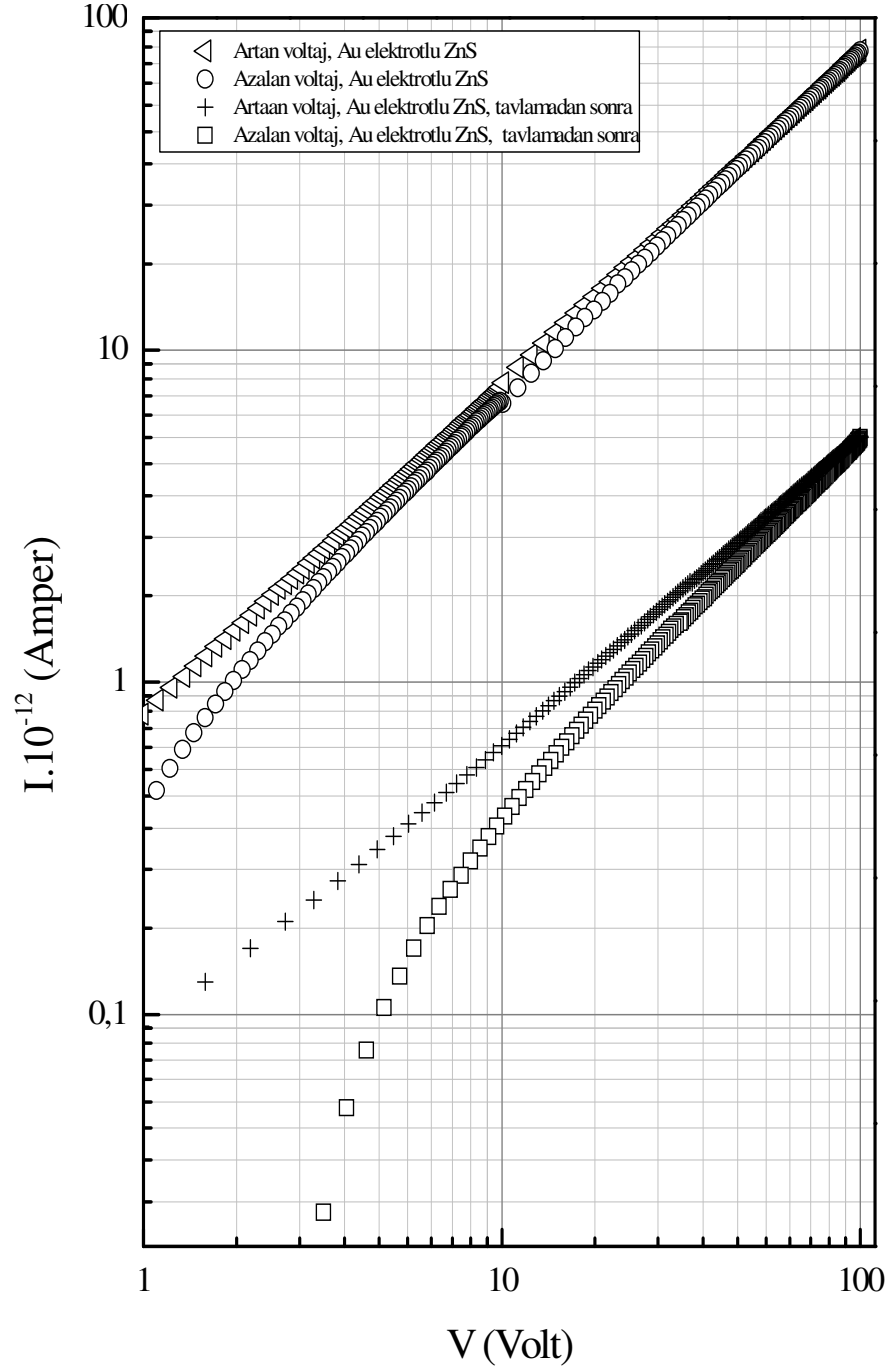
400 °C’de bir saat tavlandıktan sonra artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 4.18-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{0.93}$ ile değişirken azalan voltaj değerlerinde 7.78-100 V arasındaki bölgede $I \sim V^{1.12}$ ile değişmektedir. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.

Filmlerin akım-voltaj karakteristiklerinden yararlanarak hesaplanan elektriksel iletkenlik değeri tavlansızdan önce $\sigma = 1.61 \times 10^{-9} (\Omega \text{cm})^{-1}$ iken tavlandıktan sonra bu değer bir mertebe azalarak $\sigma = 1.33 \times 10^{-10} (\Omega \text{cm})^{-1}$ değerine düşmüştür. Özdirenç değeri tavlansızdan önce $\rho = 6.21 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ iken tavlansızdan sonra bu değer bir mertebe artarak $\rho = 7.52 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ değerine yükselmiştir.

Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda alınan iletkenlik ölçümlerindeki düşüşün sebebi, kimyasal depolama yöntemiyle ince filmler hazırlanırken oluşan örgü bozukluklarından ve kusurlardan kaynaklanmaktadır [55,57]. Ayrıca özdirenç artması film kalınlığında artışa, stokiyometride iyileşmeye, elektron yoğunluğunda yada mobilitede düşmeye atfedilebilir [58].

Deney 3 sonucunda elde edilen 900 nm kalınlığındaki polikristal Au-Au kontaklı ZnS filmine ait akım-voltaj değişimleri Şekil 6.16’da görülmektedir. Artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 7-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{0.97}$ ile değişirken azalan voltaj değerlerinde ise 7-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{1.05}$ ile değişmektedir. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.

Filmlerin akım-voltaj karakteristiklerinden yararlanarak hesaplanan elektriksel iletkenlik değeri $\sigma = 1.03 \times 10^{-9} (\Omega \text{cm})^{-1}$ ve özdirenç değeri ise $\rho = 9.71 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.15. Deneş 3 sonucunda elde edilen, 985 nm kalınlığındaki Au-ZnS-Au yapısndaki filme ait tavlamaadan önce ve 400 °C’de bir saat tavlandıktan sonraki akım-voltaj değişimler

Deney 3 sonucunda elde edilen 595 nm kalınlığındaki polikristal Au-Au kontaklı ZnS filmine ait akım-voltaj değişimleri Şekil 6.17’de görülmektedir. Artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 6.58-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{0.97}$ ile değişirken azalan voltaj değerlerinde ise 6.58-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{1.03}$ ile değişmektedir. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.

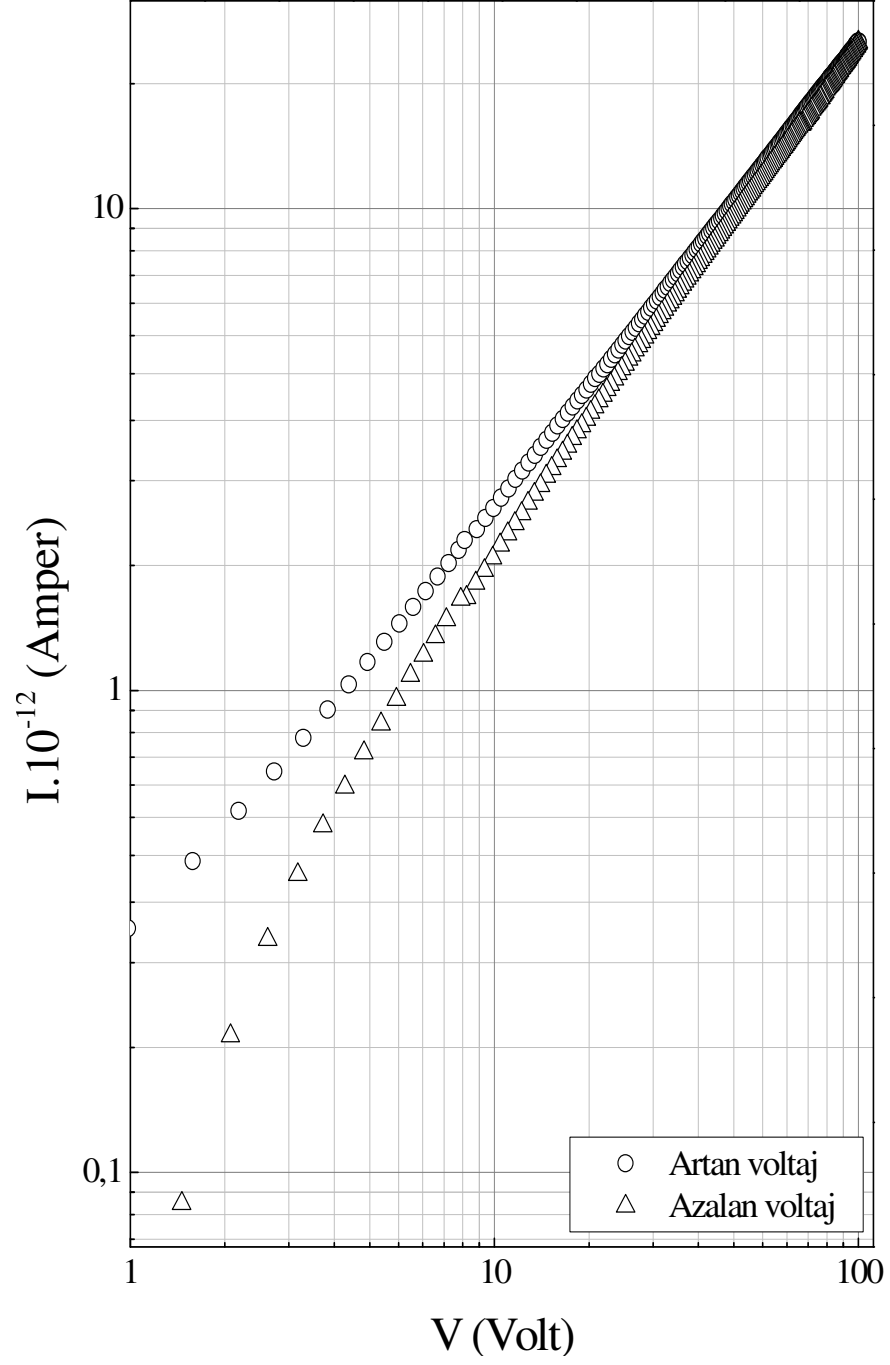
Filmlerin akım–voltaj karakteristiklerinden yararlanarak hesaplanan elektriksel iletkenlik değeri $\sigma = 1.01 \times 10^{-9} \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ ve özdirenç değeri ise $\rho = 9.9 \times 10^8 \text{ } \Omega\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır.

Deney 3 sonucunda elde edilen 575 nm kalınlığındaki polikristal Au-Au kontaklı ZnS filmine ait akım-voltaj değişimleri Şekil 6.18’de görülmektedir. Artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 8-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{0.99}$ ile değişirken azalan voltaj değerlerinde ise 8-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{1.01}$ ile değişmektedir. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.

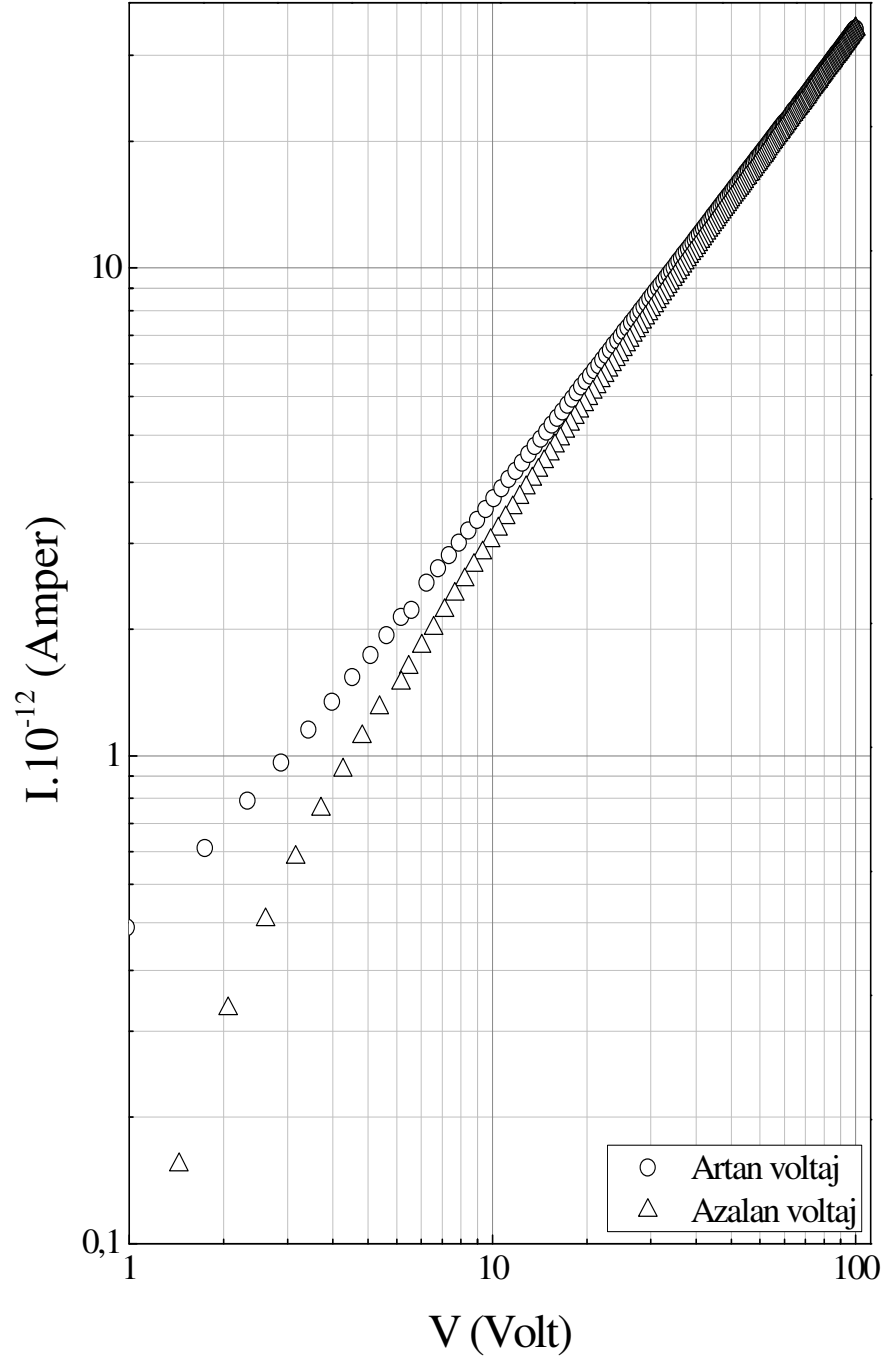
Filmlerin akım–voltaj karakteristiklerinden yararlanarak hesaplanan elektriksel iletkenlik değeri $\sigma = 6.77 \times 10^{-10} \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ ve özdirenç değeri ise $\rho = 1.47 \times 10^9 \text{ } \Omega\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır.

Deney 3 sonucunda elde edilen 403 nm kalınlığındaki polikristal Au-Au kontaklı ZnS filmine ait akım-voltaj değişimleri Şekil 6.19’da görülmektedir. Artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 8-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{0.99}$ ile değişirken azalan voltaj değerlerinde ise 8-100 V arasında akım voltaj ile $I \sim V^{1.02}$ ile değişmektedir. Buna göre elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir.

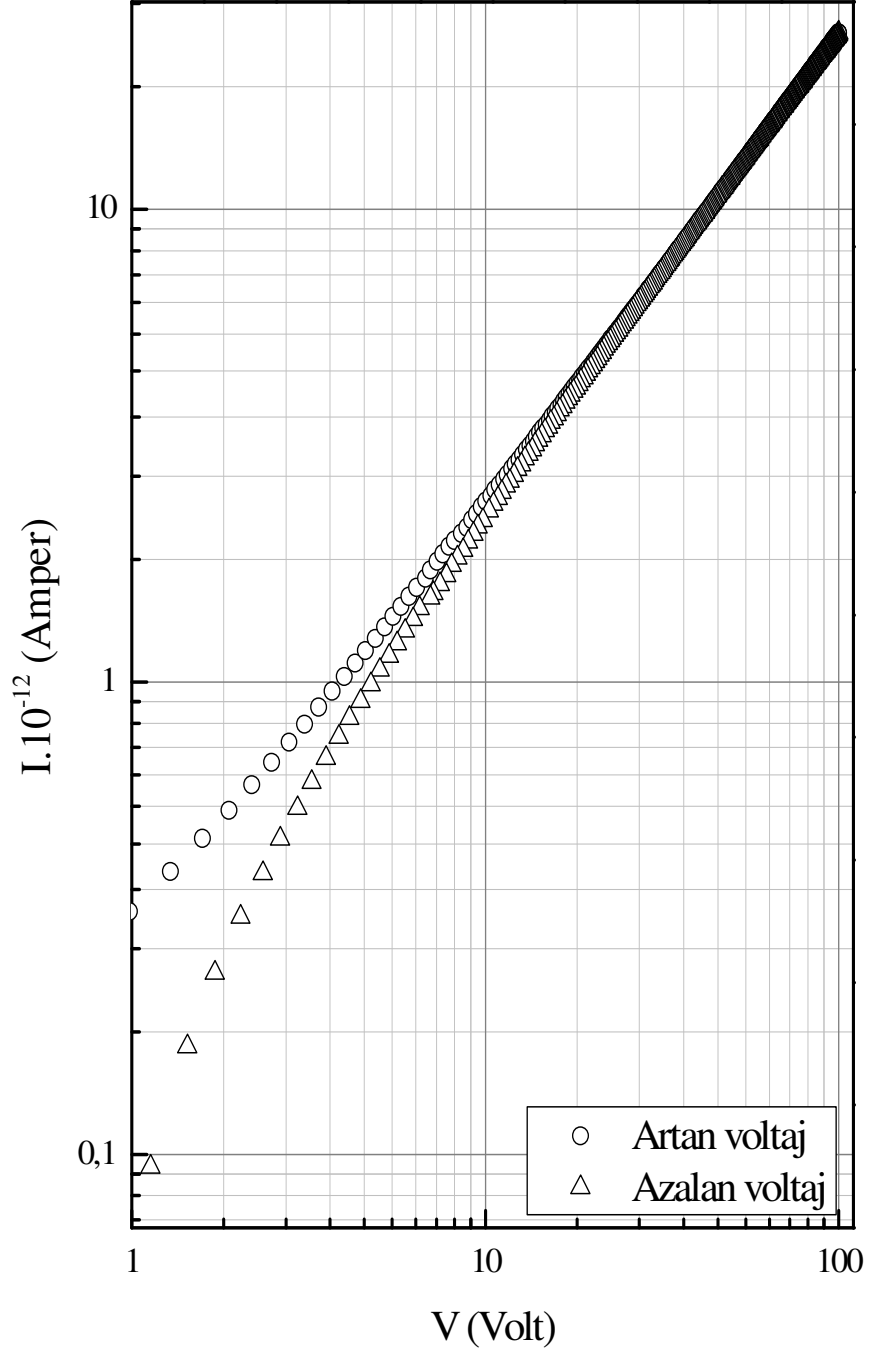
Filmlerin akım–voltaj karakteristiklerinden yararlanarak hesaplanan elektriksel iletkenlik değeri $\sigma = 6.4 \times 10^{-10} \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ ve özdirenç değeri ise $\rho = 1.56 \times 10^9 \text{ } \Omega\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır.



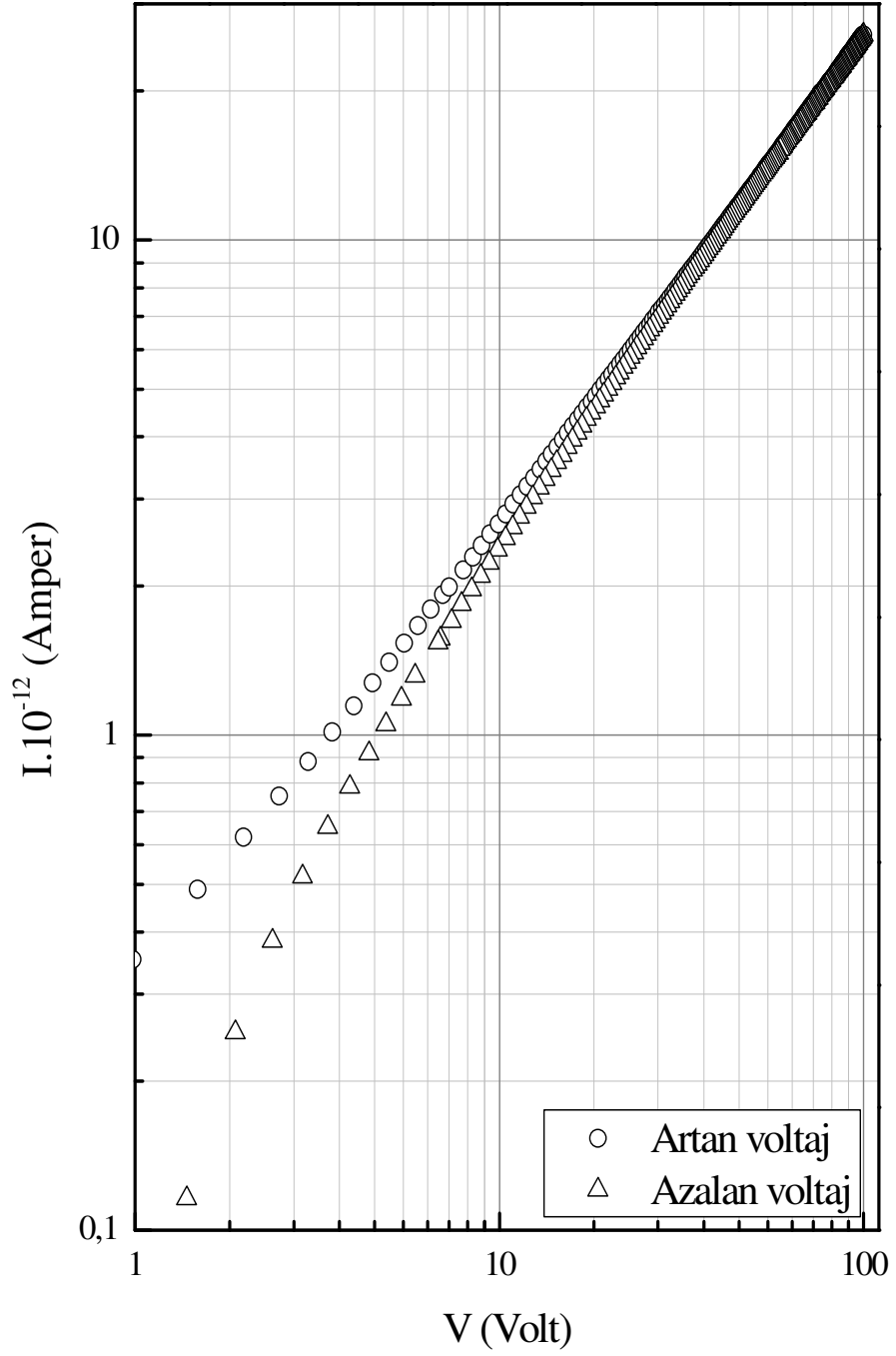
Şekil 6.16. Deneş 3 sonucunda elde edilen, 900 nm kalınlığındaki polikristal Au-ZnS-Au yapısındaki filme ait akım-voltaj değışimleri



Şekil 6.17. Deney 3 sonucunda elde edilen, 595 nm kalınlığındaki polikristal Au-ZnS-Au yapısındaki filme ait akım-voltaj değişimleri

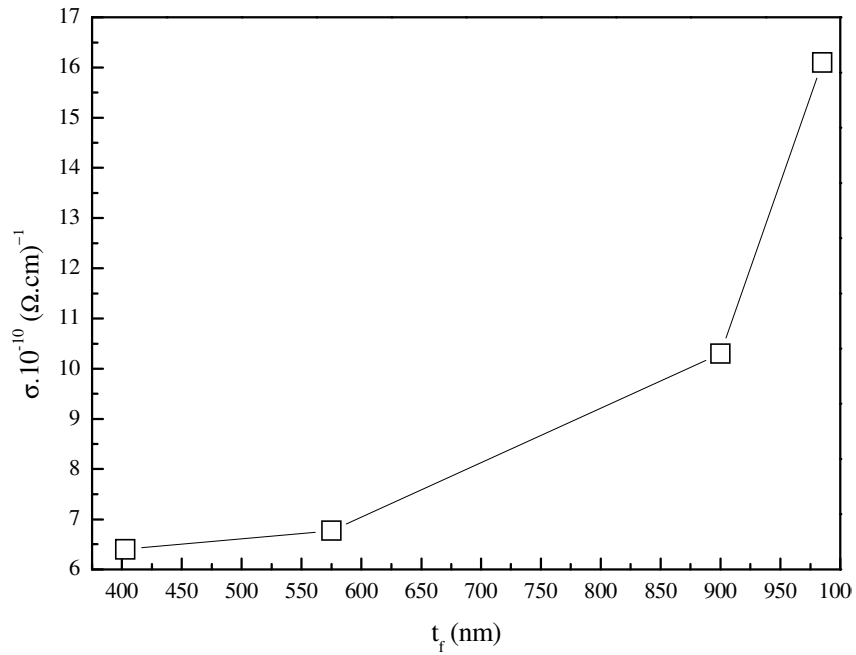


Şekil 6.18. Deney 3 sonucunda elde edilen, 575 nm kalınlığındaki polikristal Au-ZnS-Au yapısındaki filme ait akım-voltaj değişimleri



Şekil 6.19. Deney 3 sonucunda elde edilen, 403 nm kalınlığındaki polikristal Au-ZnS-Au yapısındaki filme ait akım-voltaj değişimleri

Şekil 6.20’de görüldüğü gibi, deney 3 sonucunda elde edilen farklı kalınlıklarda ki Au-ZnS-Au yapısındaki filmlerin elektriksel iletkenliği, film kalınlığı ile beraber bir mertebe artmıştır [59]. Elektriksel iletkenlikle beraber film kalınlığındaki artış taşıyıcı yoğunluğundaki azalma ve mobilitedeki artışla açıklanabilir. Film kalınlığındaki artışla beraber tane boyutunda da artış görülür. Kristal boyutundaki artıştan dolayı daha kalın filmlerdeki serbest elektronların tane sınırlarından saçılması ince filmlere göre daha azdır. Böylece elektriksel iletkenlik (σ) elektronların saçılma frekansıyla $\gamma(\sigma = N_e e^2 / m_e^* \gamma)$ ters orantılı olduğundan kalın filmlerin elektriksel iletkenliği ince filmlerden daha yüksek olacaktır [60].

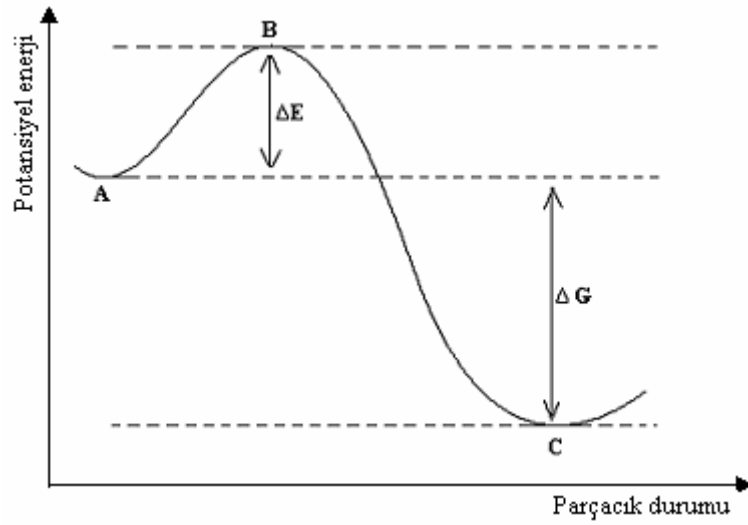


Şekil 6.20. İletkenliğin film kalınlığına göre değişimi

6.8. Akımın Sıcaklık ile Değişimi ve Aktivasyon Enerjisi

Bir atom veya parçacık, fiziksel veya kimyasal değişimler sırasında içinde bulunduğu yarı kararlı durumdan, yüksek enerjili bir durumdan geçerek daha kararlı bir duruma geçebilir. Bu durum Şekil 6.21’de gösterilmektedir. A durumundaki bir parçacık kararsız B durumundan geçerek, daha kararlı C durumuna gelebilir. Bunun için önce kararsız duruma geçişi sağlayacak kadar ΔE enerjisini alması gerekir. Bu enerji aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır. C

durumu en düşük enerjili durumdur. İlk durumdan son duruma geçerken parçacık ΔG kadar net bir enerjiyi herhangi bir şekilde dışarıya verir. Aktivasyon enerjisinden daha büyük veya eşit enerjilere sahip parçacıklar, buldukları yarı kararlı durumdan kararlı duruma potansiyel enerji bariyerini aşarak geçeceklerdir.

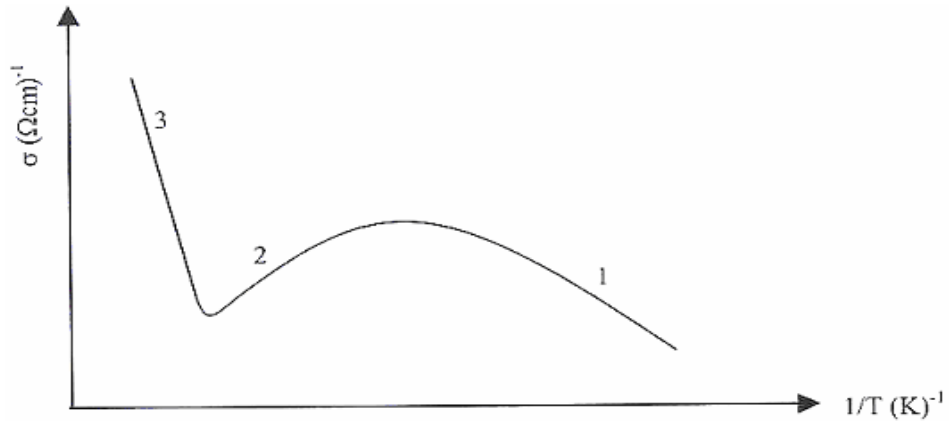


Şekil 6.21. Bir atomun veya parçacığın yüksek enerjili bir durumdan geçerek yarı kararlı bir durumdan daha kararlı bir duruma hareketi [61]

Elektriksel iletkenlik (σ) sıcaklığa eksponansiyel olarak,

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / k_B T) \quad (6.40)$$

ifadesiyle bağlıdır. Burada ΔE aktivasyon enerjisini, σ_0 ise bir sabiti göstermektedir. İletkenliğin sıcaklığa karşı değişimi Şekil 6.22’de gösterilmiştir.



Şekil 6.22. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi [45]

Şekil 6.22'ye göre 1 bölgesinde sıcaklık çok düşük olduğundan elektronlar donör enerji seviyelerinden iletim bandına veya valans bandından akseptör enerji seviyelerine geçerler. Valans bandından iletim bandına elektronların geçişi azdır. İletkenlikteki bu artış katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve bu bölge katkı (extrinsic) bölge olarak adlandırılmaktadır.

2 bölgesinde sıcaklık arttıkça donör enerji seviyelerindeki elektronlar tükenebilir veya akseptör enerji seviyeleri doyabilir. Sıcaklık arttığı için fononların sayıları artacak ve dolayısıyla mobilite düşecektir. Mobilitenin düşmesiyle birlikte iletkenlik bir miktar azalacaktır.

3 bölgesinde daha yüksek sıcaklıklarda yeterli ısı enerjisi nedeniyle çok sayıda elektron valans bandından iletim bandına geçer. Katkı atomlarının taşıyıcı yoğunluğunda bir artış olamayacağından iletim bu bölgede yarıiletkenin yapısal özelliği olan has (intrinsic) iletkenlik şeklinde olur [45,62].

Elektriksel iletkenlik σ ile akım yoğunluğu (\vec{J}), dolayısıyla akım (I) doğru orantılıdır. Buradan akımın sıcaklığa göre değişimi,

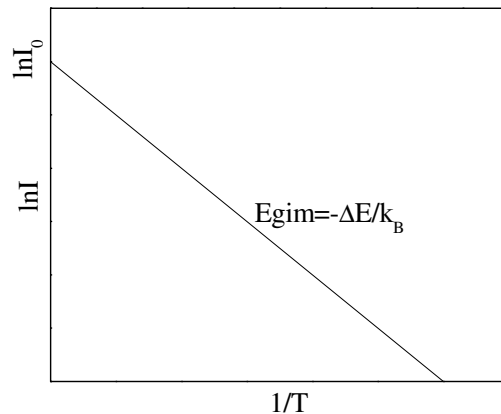
$$I = I_0 \exp(-\Delta E / k_B T) \quad (6.41)$$

bağıntısıyla verilir. Denklem (6.41)'nin her iki tarafının logaritması alınır,

$$\ln I = -\Delta E / k_B T + \ln I_0 \quad (6.42)$$

eşitliği elde edilir.

$\ln I$ 'nın $(1/T)$ 'ye karşı grafiği lineerdir. Bu doğrunun eğimi $-\Delta E/k_B$ 'ye eşittir. Aktivasyon enerjisi bu yöntemle hesaplanabilir [18]. Ayrıca doğrunun düşey eksenini kestiği nokta $\ln I_0$ 'dır (Şekil 6.23).

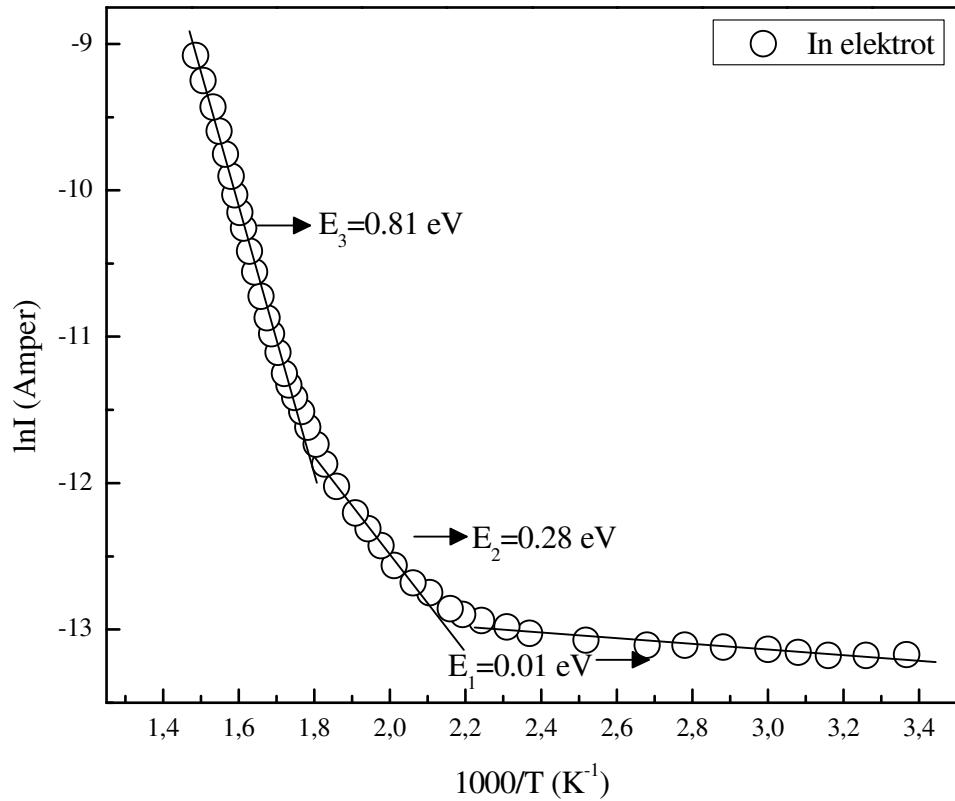


Şekil 6.23. $\ln I$ 'nın $(1/T)$ 'ye karşı grafiği

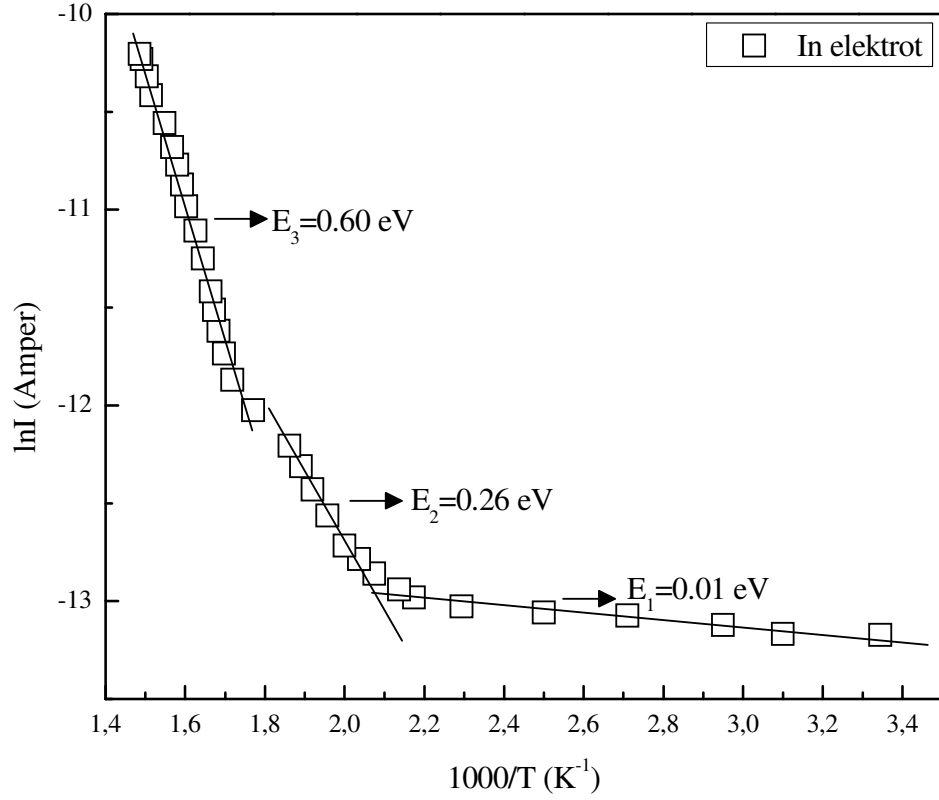
6.9. In-In kontaklı ZnS Filmlerinin Akım-Sıcaklık Değişimleri

Elde edilen In-In ve Au-Au kontaklı ZnS filmlerinin akım-sıcaklık değişimleri Netes 6303D marka güç kaynağı, Nabertherm marka fırın ve HP34401 model dijital multimetreler kullanılarak 300-673 K sıcaklık aralığında ve voltaj değeri ise 20 V'da sabit tutularak karanlık ortamda alınmıştır. Filmlerden multimetrelere ve güç kaynağına bağlantı ısıya dayanıklı silikon kablo ile sağlanmıştır. Tavlama atmosfer ortamında yapılmıştır.

Deney 2 sonucunda elde edilen In-In elektrot kaplı (Şekil 6.24) ZnS filmlerine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiklerinden üç bölge ve deney 3 sonucunda elde edilen In-In elektrot kaplı (Şekil 6.25) ZnS filmlerine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiklerinden de yine üç bölge tespit edilmiştir. Bu bölgeler için hesaplanan aktivasyon enerji (E_a) değerleri ve o bölgelere ait sıcaklık aralıkları Çizelge 6.1'de verilmektedir.



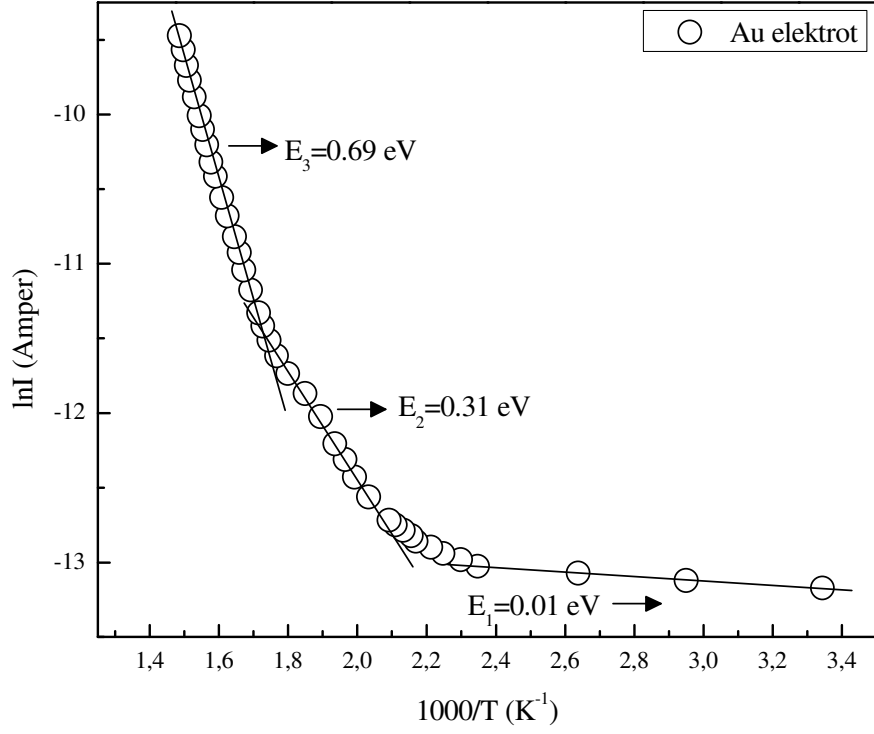
Şekil 6.24. Deney 2 sonucunda edilen amorf yapıdaki In-In elektrot kaplı ZnS filmine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiği



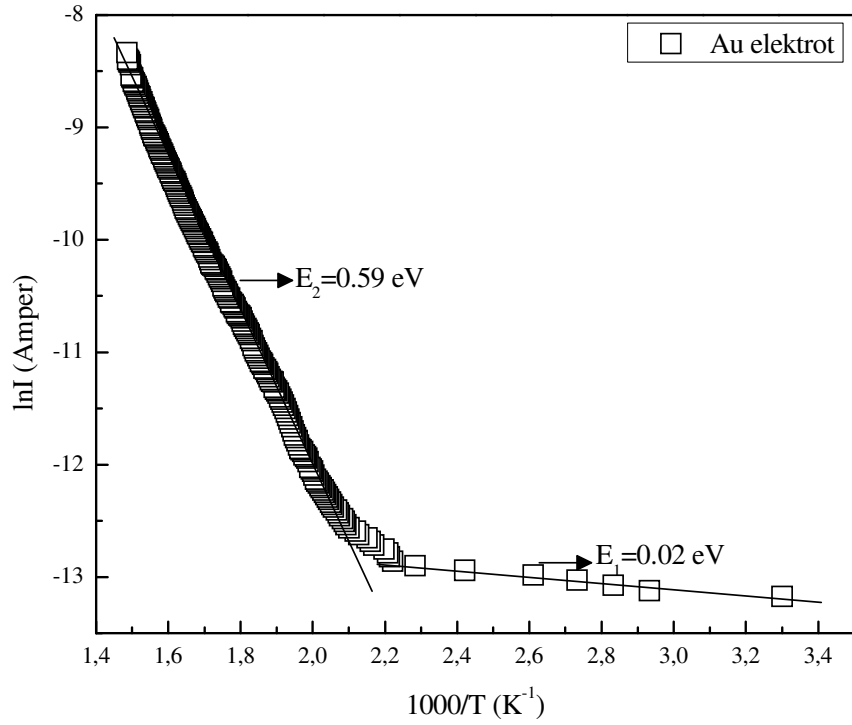
Şekil 6.25. Deney 3 sonucunda elde edilen polikristal yapıdaki In-In elektrot kaplı ZnS filmine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiği

6.10. Au-Au kontaklı ZnS Filmlerinin Akım-Sıcaklık Değişimleri

Deney 2 sonucunda elde edilen amorf yapıdaki Au-Au elektrot kaplı ZnS filmine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiğinden üç bölge (Şekil 6.26) ve deney 3 sonucunda elde edilen Au-Au elektrot kaplı ZnS filmlerine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiğinden ise iki bölge tespit edilmiştir (Şekil 6.27). Bu bölgeler için hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri ve o bölgelere ait sıcaklık aralıkları Çizelge 6.1'de verilmektedir.



Şekil 6.26. Deneý 2 sonucunda edilen amorf yapıdaki Au-Au elektrot kaplı ZnS filmine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 6.27. Deneý 3 sonucunda elde edilen polikristal yapıdaki Au-Au elektrot kaplı ZnS filmine ait akımın sıcaklıkla değişim grafiği

Çizelge 6.1. In-In ve Au-Au elektrot kaplı ZnS filmlerinin farklı sıcaklık bölgelere göre aktivasyon enerjilerinin literatürle karşılaştırılması

Deneyle	Kaplanan elektrot	Sıcaklık Bölgesi 1000/T (K ⁻¹)	Aktivasyon enerjisi (E_a) (eV)
Deneyle 2	In-In	(2.30-3.36)	$E_1=0.01$
		(1.7-1.8)	$E_2=0.28$
		(1.48-1.73)	$E_3=0.81$
	Au-Au	(2.34-3.34)	$E_1=0.01$
		(1.72-2.09)	$E_2=0.31$
		(1.48-1.72)	$E_3=0.69$
Deneyle 3	In-In	(2.17-3.34)	$E_1=0.01$
		(1.76-2.07)	$E_2=0.26$
		(1.48-1.76)	$E_3=0.60$
	Au-Au	(2.22-2.34)	$E_1=0.02$
		(1.48-2.09)	$E_2=0.59$
Ref. [63]	-	(3.2-2.52)	$E_1=0.07$
		(2.52-1.9)	$E_2=0.29$

Çizelge 6.1’de verilen sonuçlar literatürle karşılaştırıldığında In-ZnS-In ve Au-ZnS-Au yapısındaki ZnS ince filmleri için elde edilen aktivasyon enerji değerlerinin (E_1 ve E_2) “Venkata ve ark. (2006)” literatürle uyumlu olduğu görülmektedir

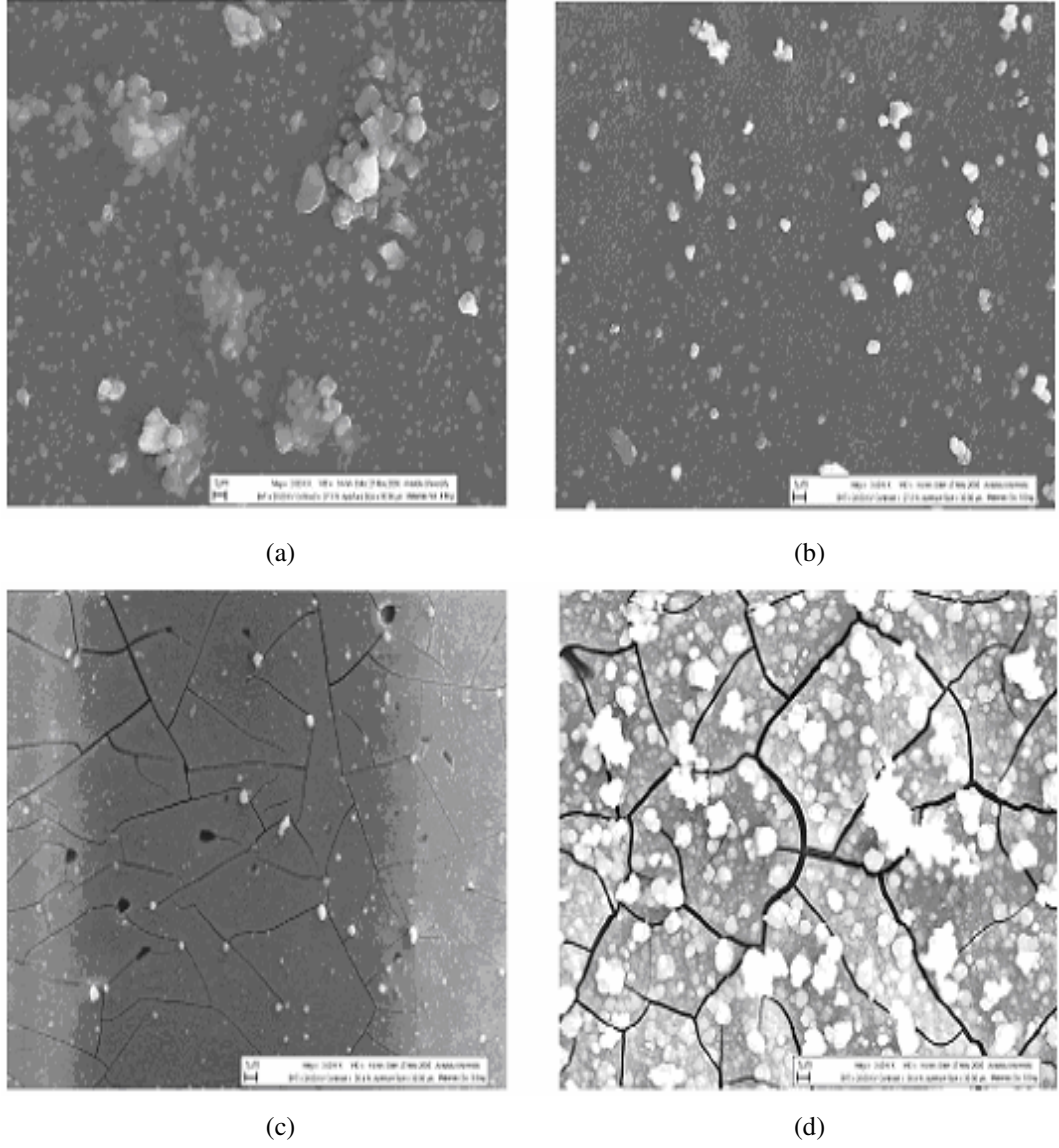
7. ZnS FİMLERİNİN YÜZEYSEL ÖZELLİKLERİ VE KİMYASAL ANALİZLERİ

Yarıiletken film şeklinde elde edilen bir malzemenin yüzeysel özellikleri, gerek elektriksel gerekse optiksel parametreleri önemli ölçüde etkilemektedir. Bu durum da malzemenin opto-elektronik aygıtlarda kullanım verimini etkileyecek önemli bir faktördür. Bu sebeplerden dolayı elde edilen filmlerin yüzeysel özellikleri ayrıntılı bir şekilde analiz edilmelidir. Bunun için kullanılan en yaygın tekniklerden birisi taramalı elektron mikroskopudur (SEM). SEM incelemesi sonucunda elde edilen filmin pürüzlülüğü, tabana tutunması, homojenliği ve yüzey kusurları hakkında bilgi edinilebilir.

Elde edilen filmlerin yüzeysel görüntüleri Zeiss Supra 50VP SEM cihazı kullanılarak alınmıştır. Numune yüzeyi incelenmeden önce elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamak amacıyla altın (Au) ve paladyum (Pd) karışımı ile kaplanmıştır.

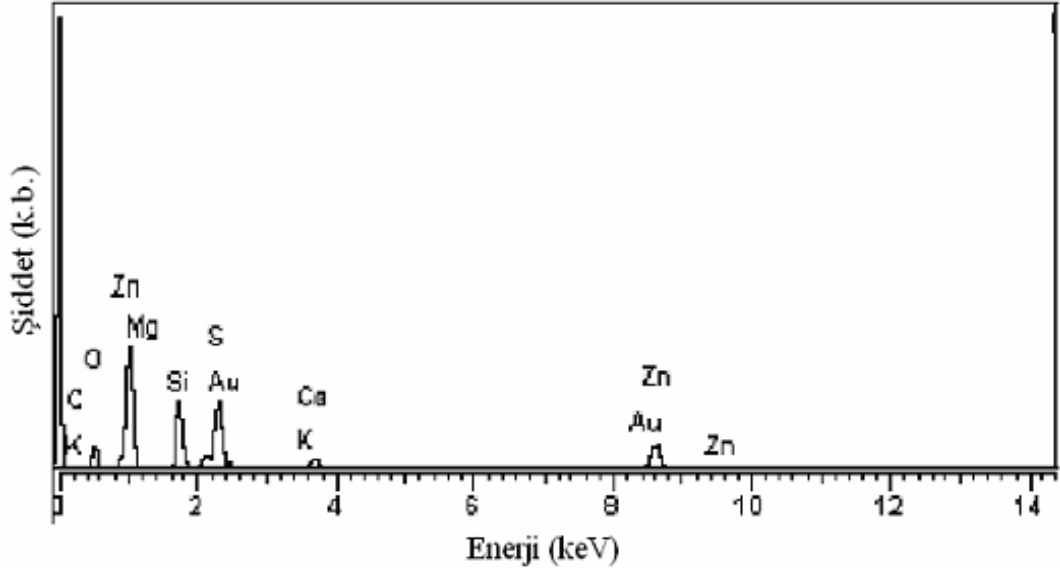
SEM ile elde edilen yüzey görüntüsünde istenilen bir bölgenin kimyasal analizi de yapılabilir. Bunun için kullanılan tekniklerden biri de x-ışınları enerji dağılımı spektroskopisidir (EDX). EDX analizinde beklenen elementlerin yanında film içerisinde var olan başka elementler de tespit edilmektedir. Elde edilen ZnS filmlerin EDX analizleri SEM cihazına bağlantılı EDX dedektörü ile elde edilmiştir.

Şekil 7.1 deney 1 sonucunda, oda sıcaklığında ve farklı bekleme sürelerinde elde edilen filmlerin 3000x büyütme oranlarında alınmış SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 7.1a'da kümelenmeler halinde büyümeye başlayan ZnS kristalleri görülmektedir. Şekil 7.1b'de kümelenmeler yerini daha yoğun, düzenli ve homojen bir yapıya bırakmıştır. Şekil 7.1c'de film kalınlığı artmaya başladığında film yüzeyinde gerilmelerin de artmasından çatlaklar oluşmaya başlamış ve bu çatlaklar film kalınlığı daha da arttığında iyice belirgin hale gelmiştir (Şekil 7.1d). Şekil 7.1b ve d'de verilen SEM görüntüleri literatürde [64,65] verilen SEM görüntüleriyle de oldukça uyumludur.



Şekil 7.1. Deney 1 sonucunda ve farklı bekleme sürelerinde (a) 72 saat (b) 96 saat (c) 120 saat ve (d) 144 saat olmak üzere elde edilen filmlerin 3000xbüyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

Şekil 7.2, Şekil 7.1d’de verilen SEM görüntüsünden elde edilen kimyasal analiz (EDX) sonucunu göstermektedir. Çizelge 7.1’de ise EDX sonucunda elde edilen O, Si, Zn ve S atomlarına ait atomik yüzdeleri ve S/Zn oranlarını göstermektedir. Deney 1 sonucunda elde edilen en iyi stokiyometrik oran (S/Zn) 0.61 olarak 144 saat bekleme süresinde elde edilen ZnS filmi için bulunmuştur.



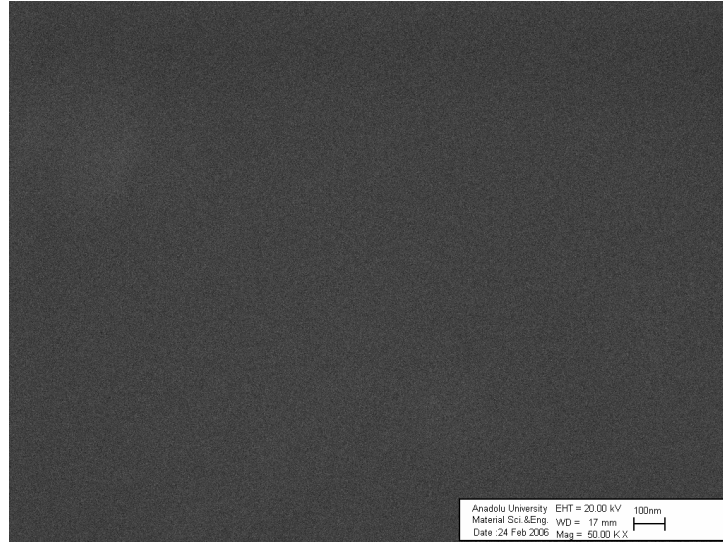
Şekil 7.2. Deney 1 sonucunda, oda sıcaklığında 144 saat bekletildikten sonra elde edilen ZnS ince filminin x-ışınları enerji dağılımı (EDX)

Çizelge 7.1. Farklı deneyler ve farklı bekleme sürelerine ait EDX analizleri sonucunda elde edilen O, Si, Zn, S atomlarına ait atomik yüzde değerleri ve S/Zn oranları

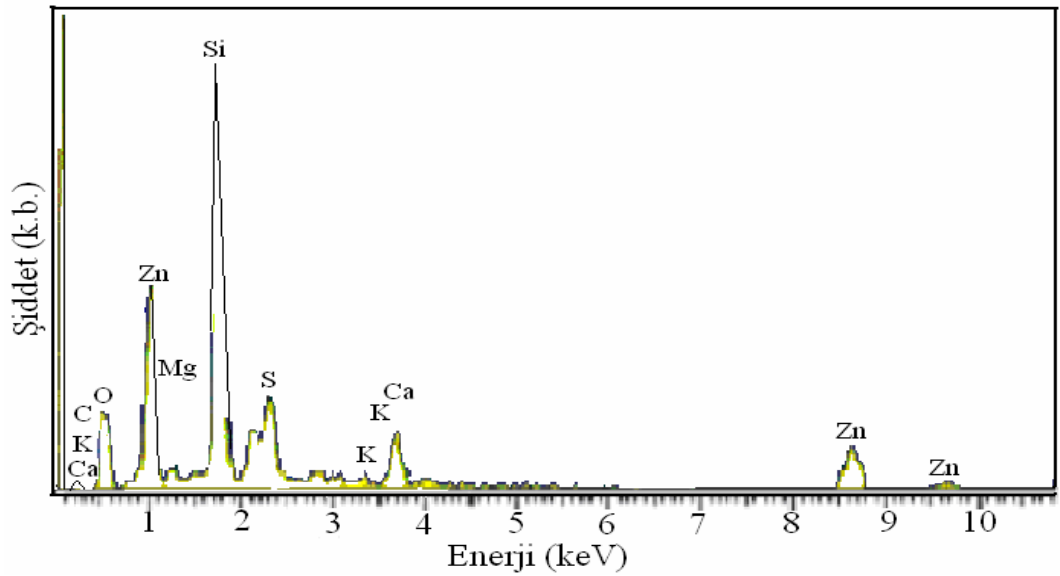
Deneyler	Depolama süresi (saat)	% O	% Si	% Zn	% S	S/Zn
Deney 1	72	65.85	7.35	1.23	0.67	0.54
	96	65.31	15.14	3.60	2.08	0.57
	120	66.78	9.00	1.24	3.16	2.54
	144	64.93	6.83	9.69	5.96	0.61
Deney 2	105	64.12	20.56	7.38	3.91	0.53
Deney 3	3	64.42	25.13	3.60	1.83	0.50
	3.30	64.36	22.42	5.49	3.12	0.56
	4.0	64.31	21.17	6.46	3.70	0.57
	4.30	64.57	25.02	3.51	2.06	0.58

Şekil 7.3, deney 2 sonucunda oda sıcaklığında 104 saat bekletilerek elde edilen ZnS filminin 5000xbüyütme oranında alınmış SEM görüntüsünü göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi film yüzeyi oldukça yoğun, düzenli ve homojen bir yapıdadır. Elde edilen SEM sonucu literatürlede oldukça uyumludur [66,67,68].

Şekil 7.4’de ise Şekil 7.3’de SEM görüntüsü verilen filmin kimyasal analiz (EDX) sonucu görülmektedir. Çizelge 7.1’de ise EDX sonucunda elde edilen O, Si, Zn ve S atomlarının ait atomik yüzdeleri ve S/Zn oranı görülmektedir. Deney 2 sonucunda elde edilen stokiyometrik oran ise (S/Zn) 0.53 olarak bulunmuştur.

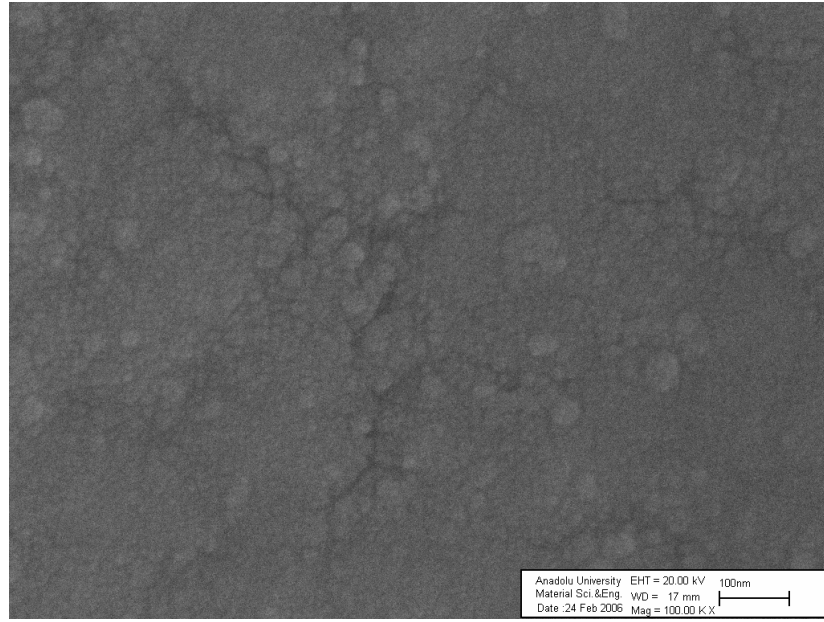


Şekil 7.3. Deney 2 sonucunda, oda sıcaklığında ve 104 saat bekletilerek elde edilen ZnS filminin 5000xbüyütme ile alınmış SEM görüntüsü

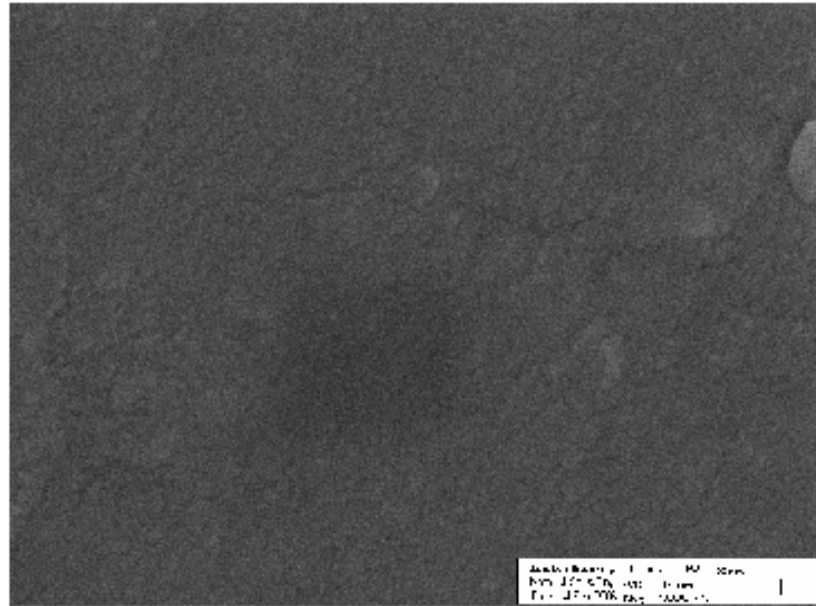


Şekil 7.4. Deney 2 sonucunda, oda sıcaklığında 104 saat beketildikten sonra elde edilen ZnS ince filminin x-şınları enerji dağılımı (EDX)

Şekil 7.5, deney 3 sonucunda 80 °C’de 4 saat ve 4.5 saat bekletilerek elde edilen ZnS filmlerinin 10.000xbüyütme oranında alınmış SEM görüntülerini göstermektedir. Hem Şekil 7.5a hemde b’den görüldüğü gibi film yüzeyleri oldukça yoğun, düzenli, pürüzsüz ve homojen bir yapıdadır.



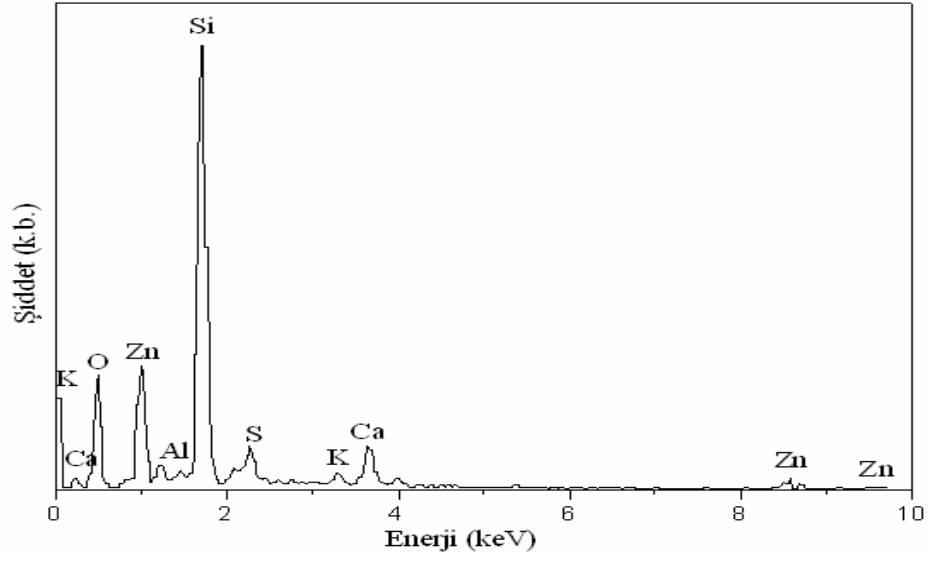
(a)



(b)

Şekil 7.5. Deney 3 sonucunda, 80 °C’de (a) 4 saat (b) 4.5 saat bekletilerek elde edilen ZnS filmlerinin 10.000xbüyütme ile alınmış SEM görüntüleri

Şekil 7.6'da ise Şekil 7.5b'de SEM görüntüsü verilen filmin kimyasal analiz (EDX) sonucu görülmektedir. Çizelge 7.1'de ise EDX sonucunda elde edilen O, Si, Zn ve S atomlarının ait atomik yüzdeleri ve S/Zn oranı görülmektedir. Deney 3 sonucunda elde edilen stokiometrik (S/Zn) oranı 0.50 değerinden 0.58 değerine artmaktadır.



Şekil 7.6. Deney 3 sonucunda, 80 °C'de 4.5 saat beklendikten sonra elde edilen ZnS ince filminin x-şınları enerji dağılımı (EDX) [41]

8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, kimyasal depolama yöntemi (KDY) ile oda sıcaklığında ve 80 °C’de, farklı depolama sürelerinde ve cam alttabanlar üzerinde elde edilen ZnS ince filmlerin yapısal, optik ve bazı elektriksel özellikleri incelenmiştir.

CBD yönteminin tercih edilmesinin sebebi kolay ve ekonomik bir yöntem olmasıdır. Oda sıcaklığında elde edilen filmler amorf yapıda oluşurken 80 °C’de elde edilen ZnS filmler polikristal yapıda oluşmuştur. Ayrıca 60 °C, 70 °C ve farklı bekleme sürelerinde de filmler elde edilmiş fakat en iyi film oluşum sıcaklığının 80 °C olduğu XRD sonuçlarından tespit edilmiştir.

Elde edilen filmlerin kalınlık t_f değerleri, tartım yöntemiyle veya oda sıcaklığındaki spektrofotometre ile elde edilen optik geçirgenlik-dalga boyu (% T- λ) eğrisinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Filmlerin aynı koşullarda tekrarlanabildiği görülmüştür. Çözelti sıcaklığı, pH, depolama zamanı ve çözelti konsantrasyonunun film üretiminde çok önemli yer tuttuğu yapılan deneyler sonucunda gözlenmiştir.

Oda sıcaklığında (28.5 °C) elde edilen ZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden filmlerin amorf yapıda kristallendikleri belirlenmiştir. 80 °C’de elde edilen tüm ZnS filmlerin ise hekzagonal yapıda ve (008) düzlemi boyunca kristallendikleri belirlenmiştir. ZnS filmlerinin örgü parametreleri x-ışını kırınım desenlerinden $a=0.386$ nm ve $c=2.43$ nm olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin literatürde verilen değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

ZnS filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak, $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimleri çizilmiştir. Bu değişimlerden filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında ve amorf yapıda elde edilen filmlerde yasak enerji aralığının 3.93 eV ile 3.96 eV arasında değiştiği bulunmuştur. 80 °C’de, polikristal yapıda elde edilen filmlerde yasak enerji aralığı değerlerinin 3.85 eV ile 3.97 eV arasında değişmiştir.

Oda sıcaklığında elde edilen ZnS ince filmlerinin oda sıcaklığındaki optik geçirgenliğin en yüksek değeri elektromagnetik spektrumun görünür bölgesinde

(400-700 nm) % 90' ın üzerinde olduğu % T- λ grafiğinden görülmektedir. 80 °C'de elde edilen filmler için en yüksek geçirgenlik değeri % 87 dolaylarındadır.

Deney 2 sonucunda elde edilen In-ZnS-In ve Au-ZnS-Au yapısındaki tüm filmlerde elektriksel iletimin ohmik olduğu bulunmuştur. Akım voltaj grafiklerinden yapılan hesaplamalar sonucunda, In-ZnS-In yapısındaki filmler için elektriksel iletkenlik değeri tavlansızdan önce $\sigma = 1.47 \times 10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$ iken 400 °C'de bir saat tavlandıktan sonra bu değer merteye olarak değişmezken $\sigma = 2.20 \times 10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$ değerine yükselmiştir. Au-ZnS-Au yapısındaki filmlerin akım-voltaj karakteristiklerinden yararlanarak hesaplanan elektriksel iletkenlik değeri tavlansızdan önce $\sigma = 9.1 \times 10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$ iken 400 °C'de bir saat tavlandıktan sonra bu değer merteye olarak değişmezken $\sigma = 3.5 \times 10^{-10} \Omega\text{cm}^{-1}$ değerine düşmüştür.

Deney 3 sonucunda elde edilen In-ZnS-In yapısındaki filmlerde SCL iletime doğru gidiş gözlenirken Au-ZnS-Au yapısındaki filmlerde ohmik iletim gözlenmiştir. Filmlerin akım-voltaj karakteristiklerinden yararlanarak hesaplanan elektriksel iletkenlik tavlansızdan önce $\sigma = 1.13 \times 10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$ iken 400 °C'de bir saat tavlandıktan sonra bir merteye azalarak $\sigma = 5.0 \times 10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$ değerine düşmüştür.

Deney 3 sonucunda elde edilen polikristal ZnS ince filmlerinde kalınlık değerleri 403 nm'den 985 nm'ye kadar arttıkça hesaplanan elektriksel iletkenlik $\sigma = 6.4 \times 10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$ değerinden bir merteye artarak $\sigma = 1.61 \times 10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$ değerine yükselmiştir.

Kimyasal depolama yöntemi ile cam alttabanlar üzerine elde edilen ZnS filmleri için özdirenç değerleri $\rho = 1.5 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ ile $\rho = 6.2 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ arasında bulunmuştur. Elde edilen en yüksek özdirenç değeri aynı yöntemle fakat ITO alttabanlar üzerine elde edilen ZnS için hesaplanan özdirenç değerlerinden iki merteye daha yüksektir $\rho = 10^6 \Omega\text{cm}$ [69]. Özdirençin daha düşük çıkmasının sebebi ITO alttabanların kullanılması olabilir.

Deney 2 sonucunda elde edilen aktivasyon enerjileri 0.01-0.81 eV arasında değişirken deney 3 sonucunda elde edilen aktivasyon enerjileri 0.01-0.60 eV arasında değişmektedir. Buradan Deney 2 sonucunda elde edilen amorf yapıdaki

ZnS filmleri için elde edilen aktivasyon enerjilerinin (0.01-0.69 eV) Deney 3 sonucunda elde edilen polikristal ZnS filmlerinin aktivasyon enerjilerini (0.01-0.60 eV) kapsayan birleştirici bir etki gösterdiğini söyleyebiliriz. Deney 2 sonucunda elde edilen aktivasyon enerji değeri daha yüksektir (Çizelge 6.1).

Elde edilen ZnS ince filmlerinin hemen hemen hepsinde SEM resimlerinden yüzeylerinin oldukça yoğun, düzenli, pürüzsüz, homojen ve yüzeye çok iyi bir şekilde tutundukları görülmektedir. Yapılan kimyasal analizleri (EDX) sonucunda ise S/Zn oranının 0.51 değerinden 0.61 değerine kadar arttığı görülmektedir. Elde edilen ZnS filmlerinde en yüksek stokiometrik oran 0.61 olarak bulunmuştur. Bu değer stokiometrik oran ($S/Zn=1$) değerinden oldukça düşüktür. Atomik yüzde değerinden bu ayrılma EDX sonuçlarından da görüldüğü gibi oksijenin varlığına atfedilebilir. CBD yöntemiyle elde edilen filmlerde oksijen ortama atmosferden yada çözelti banyosu içerisindeki sudan kaynaklanmış olabilir. Ayrıca deneylerde bazik çözelti kullanılması depolama sürecinde OH^- iyonlarının da katkısını arttırmış olabilir. Bu sebeplerden dolayı filmlerin elde edilmesinde oksijen miktarı artmış olabilir [34,70]. Fakat EDX sonuçlarından görüldüğü gibi oksijen oranı beklenenin oldukça üzerindedir. Biz bu yüksek değerin camda bulunan SiO_2 'den kaynaklandığını düşünmekteyiz. Elde edilen stokiometrik oran (S/Zn) CBD yöntemiyle, 80 °C'de, silikon alttabanlar kullanılarak elde edilen ZnS filmlerin stokiometrik sonuçlarıyla da oldukça uyumludur [71].

Oksijen fiziksel olarak ince filmin yüzeyine tutunur daha sonra kimyasal absorplayıcı gibi davranarak onu yüzeye bağlayan iletim elektronlarını tuzaklar. Oksijen safsızlığı büyüyen filmin mikroyapısını değiştirebilir. Böyle bir bandın enerji seviyesi ise iletim bandının hemen altındadır. Böylece elektronlar tuzak seviyelerinden iletim bandına çok küçük miktardaki enerjiyle kaçabilirler [72].

Elde edilen filmlerdeki aktivasyon enerjilerinin kaynağı ise iletim bandının hemen altında bulunan donör tipi durumlardan ve oksijen tarafından tuzaklanan iletim elektronlarından kaynaklanmış olabilir.

Yapılan çalışmada, basit ve aynı zamanda da ucuz bir yöntem olan kimyasal depolama yöntemini kullanarak ZnS ince filmlerini elde edilmiştir. Yöntem pratik ve ekonomik olması bakımından oldukça caziptir. Ülkemizde gelişmekte olan ve

yeni açılan üniversitelerde kullanılıp geliştirilebileceği ihtimali yüksektir. Bu çalışmanın bu kapsamda teşvik edici olacağını umuyoruz.

KAYNAKLAR

- [1] Turan, E., Zor, M., Senol Aybek, A. ve Kul, M., *Thermally stimulated currents in ZnS sandwich structure deposited by spray pyrolysis*, Physica B: Condensed Matter, **395**, 57-64 (2007).
- [2] Turan, E., Zor, M., Senol Aybek, A. ve Kul, M., *Electrical properties of ZnO/Au/ZnS/Au films deposited by ultrasonic spray pyrolysis*, Thin Solid Films, **515**, 8750-8753 (2007).
- [3] Chang, Y., Wang, M., Chen, X., Ni, S. ve Qiang, W., *Field emission and photoluminescence characteristics of ZnS nanowires via vapor phase growth*, Solid State Communications, **142**, 295-298 (2007).
- [4] Hu, J., Wang, G., Guo, C., Li, D., Zhang, L. ve Zhao, J., *Au-catalys growth and photoluminescence of zinc-blend and wurtzite ZnS nanobelts via Chemical vapor deposition*, Journal of Luminescence, **122-123**, 172-1175 (2007).
- [5] Ghosh, P.K., Jana, S., Nandy, S. ve Chattopadhyay, K.K., *Size-dependent optical and dielectric properties of nanocrystalline ZnS thin films synthesized via rf-magnetron sputtering technique*, Materials Research Bulletin, **42**, 505-514 (2007).
- [6] Le-Xi, S., Kuen-Huei, C. ve Huey-Liang, H., *Zinc sulfide thin films deposited by RF reactiv sputtering for photovoltaic applications*, Applied Surface Science, **212-213**, 305-310 (2003).
- [7] Zhang, L., Szargan, R. ve Chassé, T., *Electron-diffraction and spectroscopical characterisation of ultrathin ZnS films grown by molecular beam epitaxy on Ga(0 0 1)*, Appl. Surf. Sci., **227**, 261-267 (2004).
- [8] Tefler, S.A., Morhain, C., Urbaszek, B., O'Donnell, C., Tomasini, P., Balocchi, A., Prior, K.A. ve Cavenett, C., *MBE growth of ZnS and ZnCdS layers on GaP*, J. Cryst. Growth, **214-215**, 197-201 (2000).
- [9] Zhai, T., Gu, Z., Ma, Y., Yang, W., Zhao, L. ve Yao J., *Synthesis of ordered Zns nanotubes by MOCVD-template method*, Mater. Chem. Phys., **100**, 281-284 (2006).

- [10] Ferragina, C., Di Rocco, R. ve Petrilli, L., *Zinc ions and zinc sulfide particles in sol-gel zirconium phosphate synthesis, thermal behaviour and X-ray characterization*, *Thermochimica Acta*, **409**, 177-187 (2004).
- [11] Yang, P., Lü, K.M., Song, C.F., Zhou, G.J., Ai, Z.P., Xu, D., Yuan D.R. ve Cheng, X.F., *Strong visible-light emission of ZnS nanocrystals embedded in sol-gel silica xerpgel*, *Mat. Sci. Eng. B*, **97**, 149-153 (2003).
- [12] Jiang, C., Zhang W., Zou, G., Yu, W. ve Qian Y., *Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS microspheres and hollow nanospheres*, *Mat. Chem. Phys.*, **103**, 24-27 (2007).
- [13] Poulomi, R., Jyoti R.O. ve Suneel, K.S., *Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization*, *Thin Solid Films*, **515**, 1912-1917 (2006).
- [14] Lădar, M., Popovici, E.J., Baldea, I., Grecu, R. ve Indrea, E., *Studies on chemical bath deposited zinc sulphide thin films with special optical properties*, *Journal of Alloys and Compounds*, **434-435**, 697-700 (2007).
- [15] Hyun, J.L. ve Soo, I.L., *Deposition and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by a chemical method*, *Current Applied Physics*, **7**, 193-197 (2007).
- [16] Nag, B.R., *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [17] Kaldis, E., *Current Topics in Material Science*, North-Holland Publishing Company Amsterdam New York Oxford 1-481 (1980).
- [18] Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1981.
- [19] Ma, C., Moore, D., Ding, Y., Li, J. ve Wang, Z.L., *Nanobelt and nanosaw structure of II-VI semiconductors*, *Int. J. Nanotechnology*, **1**, 431-451 (2004).
- [20] Zhang, Z., Yuan, H., Liu, D., Liu, L., Shen, J., Xiang, Y., Ma. W., Zhou, W. ve Xie. S., *Growth of ultrafine ZnS nanowires*, *Nanotechnology* **18**, 145607, (5pp) (2007).
- [21] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, (1996).

- [22] Mckelvey, J.P., *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper & Row Pres, New York (1966).
- [23] Pankove, J.I., *Optical Process in Semiconductors*, Princeton Press, New Jersey, USA, 1971.
- [24] Streetman, B.G., *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Int., New Jersey, (1980).
- [25] Omar, M.A., *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing, California, ABD (1975).
- [26] Smith, W.T., *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill Inc., USA, (1990).
- [27] Allison, J., *Electronic Engineering Semiconductors and Devices*, McGraw-Hill Book Company, UK (1990).
- [28] Dikici, M., *Katıhal Fiziğine Giriş*, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, Türkiye (1993).
- [29] Golan, G., Axelevitch, A., Gorenstein, B. ve Manevych, V., *Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors*, Microelectronics Journal, **37**, 910-915 (2006).
- [30] Zheng, W., Yinping, Z., Xingang, L. ve Xinshi, G., *Long/short hot-probe method for determining thermophysical properties*, Meas. Sci. Technol., **5**, 964-968 (1994).
- [31] Pierret, R.F., *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison-Wesley Publishing, New York, (1996).
- [32] Nair, P.K., Nair, M.T.S., Garcia, V.M., Arenas, O.L., Penã, Y., Castillo, A., Ayala, I.T., Gomezdaza, O., Sánchez, A., Campos, J., Hu, H., Suárez, R. ve Rincón, M.E., *Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications*, Solar Energy Materials and Solar Cells., **52**, 313-344 (1998).
- [33] Gümüş, C., *ZnS:Mn ince film elektrolüminesans çalışması*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana (1998).
- [34] Nasr, T.B., Kamoun, N. ve Guasch, C., *Structure, surface composition and electronic properties of zinc sulphide thin films*, Mater. Chem. Phys., **96**, 84-89 (2006).

- [35] Vidal, J., Vigil, O., Melo, O.D., Lopez, N. ve Angel, O.Z., *Influence of Nh_3 concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS films*, Mater. Chem. Phys., **61**, 139-142 (1999).
- [36] Dona, J.M. ve Herrero, J., *Chemical bath deposition of CdS thin films: An approach to the chemical mechanism through study of the film mikrostructure*, J. Electrochem. Soc., **141**, 4081-4091 (1997).
- [37] Rodrigues, C.G., *Elektron mobility in n-doped zinc sulphide*, Microelektronik Journal, **37**, 657-660 (2006).
- [38] Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, USA (1978).
- [39] Durlu, T.N., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye (1992).
- [40] Blakemore, J.S., *Solid State Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, (1985).
- [41] Göde, F., Gümüş, C. Ve Zor. M., *Investigation on the Physical Properties of the Polycrystalline ZnS Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition Method*, J. Cryst. Growth, **299**,136 (2007).
- [42] Cheng, J., Fan. D.B., Wang. H., Liu. B.W., Zhang. Y.C. ve Yan. H., *Chemical bath deposition of crystalline ZnS thin films*, Semicond. Sci. Technol., **18**, 676 (2003).
- [43] Mott, N.F. ve Davis, E.A., *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London, (1971).
- [44] Bube, R.H., *Photoconductivity of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons Inc., London, (1970).
- [45] Bar-lev, A., *Semiconductors and Electronic Devices*, Prentice-Hall International, London (1984).
- [46] Many, A., Goldstein, Y. ve Grover, N.B., *Semiconductor Surfaces*, North-Holland Publishing, Amsterdam, (1971).
- [47] Kao, K.C. ve Hwang, W., *Electrical Transport in Solids*, International Series in The Science of The Solid State, Pergamon Press, **14**, Manitoba, Canada, (1979).

- [48] Hogarth, C.A. ve Zor, M., *Observations of the anomalous Poole-Frenkel effect in Al-Polyethylene-Al*, Phys. Stat. Sol. (a), **98**, 611-616 (1986).
- [49] Simmons, J.G., Richardson-Schottky Effect in Solids, Phys. Rev. Lett., **15**, 967-968 (1965).
- [50] Simmons, J.G., *Poole-Frenkel and Schottky Effect in metal-insulator-metal systems*, Phys. Rev., **155**, 657-660 (1967).
- [51] Murgatroyd, P.N., *Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel Effect*, J. Phys. D: Appl. Phys., **3**, 151-156 (1970).
- [52] Lampert, M.A. ve Mark, P., *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York (1970).
- [53] Zor, M. ve Hogarth, C.A., *High field electrical conduction in thin films of polypropylene*, Phys. Stat. Sol. (a), **99**, 513-519 (1987).
- [54] Simmons, J.G., *Theory of metallic contacts on high resistivity Solids—I. Shallow Traps*, J. Phys. Chem. Solids, **32**, 1987-1999 (1971).
- [55] Nkum, R.K., Adimado, A.A. ve Totoe, H., *Band gap energies of semiconducting sulphides and selenides*, Mater. Sci. and Eng. **B55**, 102-108 (1998).
- [56] Elbaum, C., *Pseudo One-Dimensional Conductor-Plastically Deformed CdS*, Phys. Rev. Lett. **32(7)**, 376 (1974).
- [57] Çetinörgü, E., Gümüş, C. ve Esen, R., *Effects of deposition time and temperature on the optical properties of air-annealed chemical bath deposited CdS films*, Thin Solid Films, **515**, 1688-1693 (2006).
- [58] Ashour, A., Afifi, H.H. ve Mahmoud, S.A., *Effect of some spray pyrolysis parameters on electrical and optical properties of ZnS films*, Thin Solid Films, **248**, 253 (1994).
- [59] Al Kuhaimi, S.A., *Influence of preparation technique on the structural, optical and electrical properties of polycrystalline CdS films*, Vacuum, **51**, 3, 349-355 (1998).
- [60] Zhao, Z., Morel, D:L: ve Ferekides, C.S., *Electrical and optical properties of tin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, **413**, 203-211 (2002).

- [61] Pascoe, K.J., *Properties of Materials for Electrical Engineers*, John Willey and Sons, Toronto (1978).
- [62] Solymar, L. ve Walsh, D., *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, Oxford (1970).
- [63] Venkata Subbaiah, Y.P., Prathap, P. ve Ramakrishna Reedy K.T., *Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation*, Appl. Surf. Sci., **253**, 2409-2415 (2006).
- [64] Cruz-Vázquez, C., Rocha-Alonzo, F., BurrueI-Ibarra, S.E., Barboza-Flores M., Bernal, R. ve Inoue, M., A new chemical bath deposition method for fabricating ZnS, Zn(OH)₂, and ZnO thin films, and the optical and structural characterization of these materials, Appl. Phys. A **79**, 1941-1945 (2004).
- [65] Ichiboshi, A., Hongo, M., Akamine, T., Dobashi, T. ve Nakada, T., *Ultrasonic chemical bath deposition of ZnS(O,OH) buffer layers and its application to CIGS thin-film solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, **90**, 3130-3135 (2006).
- [66] Laukaitis, G., Lindroos, S., Tamulevičius., Leskela, M. ve Račkaitis, M., *Stress and surface studies of SILAR grown ZnS thin films on (100)GaAs substrates*, Mater. Sci. and Eng., **A288**, 223-230 (2000).
- [67] Maity, R. ve Chattopadhyay, K.K., *Synthesis and optical characterization of ZnS and ZnS:Mn nanocrystalline thin films by chemical route*, Nanotechnology, **15**, 812-816 (2004).
- [68] Wang, X., Xu, H., Liu, H., Schelly, Z.A. ve Wu, S., *Preparation and oscillation of absorption bands of Zns clusters*, Nanotechnology, **18**, 155604 (2007).
- [69] Antony, A., Murali, K.V., Manoj, R. ve Jayaraj, M.K., *The effect of the pH value on the growth and properties of chemical bath deposited thin films*, Mater. Chem. Phys., **90**, 106-110 (2005).
- [70] Arenas, Olga L., Nair, M.T.S. ve Nair, P.K. Nair, *Chemical bath deposition of ZnS thin films and modification by air annealing*, Semicond. Sci. Technol. **12(10)**, 1323-1330 (1997).

- [71] Gangopadhyay, U., Kyunghae K., Mangalaraj, D. ve Junsin Yi, *Low cost CBD ZnS antireflection coating on large area commercial mono-crystalline silicon solar cells*, Appl. Surf. Sci. **230**, 364-370 (2004).
- [72] Bailar, J.C. Jr., Emeléus, H.J., Nyholm, R. ve Trotman-Dickenson, A.F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **2**, p. 268, 560-564, 710 (1973).