

**ULTRASONİK SPRAY PYROLYSİS YÖNTEMİYLE
ELDE EDİLEN CdO YARIİLETKEN MATERYALİNİN
FLOR KATKISINA BAĞLI OLARAK
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hülya TOSUN

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Mart-2008

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hülya TOSUN'un "Ultrasonik Spray Pyrolysis Yöntemiyle Elde Edilen CdO Yarıiletken Materyalinin Flor Katkısına Bağlı Olarak Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 08.02.2008 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. MUHSİN ZOR | |
| Üye : Yard. Doç. Dr. SALİH KÖSE | |
| Üye : Yard. Doç.Dr. METİN KUL | |

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ULTRASONİK SPRAY PYROLYSIS YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN CdO YARIİLETKEN MATERYELİNİN FLOR KATKISINA BAĞLI OLARAK YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hülya TOSUN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR

2008, 74 sayfa

Bu çalışmada katkısız CdO ve değişen oranlarda flor katkılı CdO yarıiletken filmleri spray pyrolysis (püskürtme yöntemi) yöntemiyle, 250 °C taban sıcaklığında ve cam tabanlar üzerinde elde edilmiştir. Elde edilen katkısız ve flor katkılı CdO yarıiletken filmlerinin x-ışını kırınım desenleri $\lambda=1,541 \text{ \AA}$ dalgaboylu CuK_α ışınları kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ açı aralıklarında elde edilmiştir. Filmlerin kristal yapısının polikristal oldukları ve kübik NaCl yapıda oluştukları belirlenmiştir. Kristal tane boyutlarının 4,685-4,726 Å aralığında değiştiği hesaplanmıştır. CdO:F filmlerinin absorpsiyon spektrumları 190-900 nm dalgaboyu aralığında ve oda sıcaklığında elde edilmiştir. Filmlerin temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak direkt bant geçişli oldukları ve yasak enerji aralığı değerinin 2,38 ve 2,83 eV arasında değiştiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bileşik yarıiletkenler, spray pyrolysis, optik absorpsiyon, X-ışını kırınımı.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****THE EXAMINATION OF THE STRUCTURAL PROPERTIES
OF SEMICONDUCTOR CdO MATERIAL PRODUCED
BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS METHOD DEPENDING
ON THE FLUORINE DOPING****Hülya TOSUN****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Muhsin ZOR****2008, 74 pages**

In this study, CdO semiconductor films with different fluorine concentrations have been produced at 250°C substrate temperature on to the glass substrates by the spray pyrolysis method. X-ray diffraction spectra of the produced undoped and fluorine doped CdO films have been obtained in the range of $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ by using CuK_α radiation with the waveleight of $\lambda=1,541 \text{ \AA}$. Films have shown that the films so formed are polycrystalline and cubic NaCl in structure. The grain sizes of the films have been calculated between 4,685-4,726 \AA . The absorption spectra of CdO:F films have been obtained at room temperature covering the spectral range 190 to 900 nm. CdO:F films have been determined to have direct band gap characteristisc with the band gap values lying in the range between 2,38 and 2,83 eV by using optical method.

Keywords: Compound semiconductors, spray pyrolysis, optical absorption, X-ray diffaction.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesi süresince büyük katkıları olan değerli hocam Prof. Dr. Muhsin Zor' a gösterdiği ilgi, hoşgörü ve yardımları için çok teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında bilimsel deneyimlerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen değerli hocalarım Yard. Doç. Dr. Metin Kul, Yard. Doç. Dr. Şenol Aybek ve Yard. Doç. Dr. Evren Turan 'a yardımları için teşekkürü bir borç bilirim.

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Öğretim Üyelerinden değerli hocam Yard. Doç. Dr. Salih Köse' ye, püskürtme deney sistemindeki yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na, x-ışınları kırınım desenlerinin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği'ne teşekkür ederim.

Eğitimim ve çalışmam süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen aileme, dostluğu ve yardımlarıyla hep yanımda olan Aylin Coşkun' a, Fizik Doktora öğrencisi sevgili arkadaşım Neçla Çakmak' a, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hülya TOSUN

Mart-2008

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | x |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xi |
| | |
| 1. GİRİŞ VE AMAÇ | 1 |
| 1.1. Giriş | 1 |
| 1.2. II-VI Bileşikleri | 2 |
| 1.3. CdO Bileşiğinin Özellikleri | 5 |
| 1.4. Flor Katkılı CdO Bileşiğinin Özellikleri | 7 |
| 1.5. Amaç | 7 |
| | |
| 2. YARIİLETKENLER | 8 |
| 2.1. Giriş | 8 |
| 2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı | 9 |
| 2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler | 12 |
| 2.4. Katkılı Yarıiletkenler | 18 |
| 2.4.1. n-tipi Yarıiletkenler | 18 |
| 2.4.2. p-tipi Yarıiletkenler | 21 |
| | |
| 3. FİLMLEİN ELDE EDİLMESİ | 24 |
| 3.1. Giriş | 24 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi..... | 24 |
| 3.3. Spray-Pyrolysis Yöntemi ile Katkısız CdO ve Flor Katkılı CdO | |
| Filmlerinin Elde Edilmesi | 27 |
| 3.3.1. Püskürtme kabini..... | 28 |
| 3.3.2. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü | 29 |
| 3.3.3. Püskürtme başlığı | 29 |
| 3.3.4. Püskürtme basıncı | 31 |
| 3.3.5. Çözelti akış hızı..... | 31 |
| 3.3.6. Çözeltilerin hazırlanması..... | 31 |
| 3.4. Deneyin Yapılışı..... | 32 |
| 3.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları..... | 35 |
| | |
| 4. CdO FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIMI DESENLERİ | 37 |
| 4.1. Giriş..... | 37 |
| 4.2. X-Işını Kırınımı..... | 37 |
| 4.3. Katkısız CdO ve F Katkılı CdO Filmlerinin X-Işını | |
| Kırınım Desenleri..... | 45 |
| | |
| 5. CdO FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI | 55 |
| 5.1. Giriş..... | 55 |
| 5.2. Temel Absorpsiyon Olayı | 55 |
| 5.2.1. Direkt bant geçişi | 57 |
| 5.2.2. İndirekt bant geçişi..... | 59 |
| 5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji | |
| Aralıklarının Belirlenmesi..... | 60 |
| 5.4. Katkısız ve Flor Katkılı CdO Filmlerin Temel Absorpsiyon | |
| Spektrumlarının ve Yasak Enerji Aralıkları..... | 61 |

| | |
|-----------------------------|-----------|
| 6. TARTIŞMA ve SONUÇ | 73 |
|-----------------------------|-----------|

| | |
|------------------------|-----------|
| KAYNAKLAR | 75 |
|------------------------|-----------|

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| 1.1. Wurtzite örgü (Madelung, 1996) | 3 |
| 1.2. Yüzey-merkezli kübik (fcc) yapı ve kübik (sphalerite) kristal yapı (Nag, 1980) | 4 |
| 1.3. NaCl örgü | 5 |
| 2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu (Mckelvey, 1966)..... | 10 |
| 2.2. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler (Mckelvey, 1966)..... | 11 |
| 2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Streetman, 1980)..... | 13 |
| 2.4. Bir yarıiletkende $m_e^* = m_h^*$ durumunda a) İletim ve valans bantları b) Dağılım fonksiyonu ile elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar, 1975)..... | 14 |
| 2.5. Has yarıiletkenlerde ($m_e^* = m_h^*$) Fermi enerji seviyesi..... | 18 |
| 2.6. Arsenik (As) katkılı n-tipi silisyum (Si) kristalinin şematik olarak kovalent bağ örgüsü | 19 |
| 2.7. n-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K' de (b) $T > 0$ K sıcaklıkta enerji bant diyagramı (Allison, 1990)..... | 20 |
| 2.8. Galyum (Ga) katkılı p-tipi silisyum (Si) kristalinin şematik olarak kovalent bağ örgüsü | 21 |
| 2.9. p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K' de (b) $T \cong 300$ K' de bant yapısı (Allison, 1990) | 22 |
| 2.10. (a) n-tipi, (b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri..... | 23 |
| 3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri (Siefert, 1984)..... | 26 |
| 3.2. Spray pyrolysis deney seti..... | 28 |
| 3.3. SP yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve aerodinamiğinin şematik gösterimi..... | 30 |
| 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması..... | 40 |
| 4.2. CdO:F numunelerinin örgü parametrelerinin NRF' ye göre değişimi..... | 42 |
| 4.3. Flor konsantrasyonunun yapılanma katsayısı ile değişimi..... | 43 |

| | |
|--|----|
| 4.4. Flor konsantrasyonuna bağlı olarak Δd değişimleri..... | 44 |
| 4.5. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin x-ışını kırınım deseni..... | 48 |
| 4.6. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %10 F katkılı CdO filminin x-ışını kırınım deseni..... | 49 |
| 4.7. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %12 F katkılı CdO filminin x-ışını kırınım deseni..... | 50 |
| 4.8. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %14 F katkılı CdO filminin x-ışını kırınım deseni..... | 51 |
| 4.9. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %16 F katkılı CdO filminin x-ışını kırınım deseni..... | 52 |
| 4.10. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %18 F katkılı CdO filminin x-ışını kırınım deseni..... | 53 |
| 4.11. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %20 F katkılı CdO filminin x-ışını kırınım deseni..... | 54 |
| 5.1. Yarıiletken de temel absorpsiyon spektrumu..... | 57 |
| 5.2. Bir yarıiletken de, (a) direkt bant geçişinin ve (b) indirekt bant geçişinin şematik gösterimleri (Kittel, 1986)..... | 58 |
| 5.3. $(\alpha h\nu)^n$ nin $h\nu$ ' ye göre değişimi..... | 61 |
| 5.4. Katkısız ve F katkılı CdO yarıiletken filmler için hesaplanan yasak enerji aralığı değerlerinin flor konsantrasyonlarına göre değişimi.... | 65 |
| 5.5. $250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi..... | 66 |
| 5.6. $250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %10 F katkılı CdO filminin oda sıcaklığında a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi..... | 67 |
| 5.7. $250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %12 F katkılı CdO filminin oda sıcaklığında a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi..... | 68 |
| 5.8. $250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %14 F katkılı CdO filminin oda sıcaklığında a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi..... | 69 |
| 5.9. $250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %16 F katkılı CdO filminin oda sıcaklığında a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi..... | 70 |
| 5.10. $250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %18 F katkılı CdO filminin oda | |

| | |
|---|----|
| sıcaklığında a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi..... | 71 |
| 5.11. $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %20 F katkılı CdO filminin oda sıcaklığında a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi..... | 72 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| 1.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300 K) (Fahrenbuch, 1977)..... | 3 |
| 3.1. Filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıklar..... | 35 |
| 4.1. Numunelerin örgü parametreleri ve Nelson-Riley fonksiyonları..... | 41 |
| 4.2. Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin (111) ve (200) düzlemleri boyunca Δd değerleri | 44 |
| 5.1. Katkısız ve F katkılı CdO yarıiletken filmler için hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri..... | 65 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|-----------|--|
| a | : Kristalografik örgü parametresi |
| c | : Işık hızı |
| d | : Kristal düzlemleri arası uzaklık |
| e | : Temel yük |
| E | : Enerji |
| E_a | : Katkılı yarıiletkenlerde akseptör enerj seviyesi |
| E_F | : Fermi enerji seviyesi |
| E_c | : İletim bandı enerji seviyesi |
| E_d | : Katkılı yarıiletkenlerde donör enerji seviyesi |
| E_{F_i} | : Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi |
| E_g | : Yasak enerji aralığı |
| E_H | : Hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisi |
| E_V | : Valans bandı enerji seviyesi |
| $F(E)$ | : Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu |
| $g_c(E)$ | : İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu fonksiyonu |
| $g_v(E)$ | : Valans bandındaki hol durum yoğunluğu fonksiyonu |
| h | : Planck sabiti |
| I | : Işın şiddeti |
| I_0 | : Materyale gelen ışının şiddeti |
| k | : Boltzman sabiti |
| l | : Elektrot boyutu |
| m_e^* | : İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi |
| m_p^* | : Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi |
| n | : İletim bandındaki elektronların yoğunluğu |
| n_0 | : Kırılma indisi |
| n' | : Kırınım olayında yansıma mertebesi |

| | |
|-------------|---|
| N_a | : Katkılı yarıiletkende 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 |
| p | : Valans bandındaki hollerin yoğunluğu |
| S | : Cam tabanın yüzey alanı |
| T | : Sıcaklık |
| v | : Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende taşıyıcıların sürüklenme hızı |
| w | : Kaplanan yarıiletken filmin kalınlığı |
| α | : Lineer absorpsiyon katsayısı |
| Δm | : Filmin kütlesi |
| λ_g | : Gelen fotonun dalgaboyu |
| μ | : Mobilite |
| ρ_{fl} | : Filmin yoğunluğu |
| τ | : Taşıyıcıların çarpışmaları arasında geçen süre |
| θ | : Bragg açısı |
| ν | : Işığın frekansı |

Alt ve üst indisler

| | |
|------|------------|
| a | : Akseptör |
| e | : Elektron |
| d | : Donör |
| fl | : Film |
| f | : Fonon |
| p | : Hol |

| | |
|-----|-------------------|
| i | : Has (intrinsic) |
| k | : Katkılı |
| s | : Yarıiletken |
| t | : Toplam |
| * | : Etkin |
| abs | : Absorpsiyon |
| em | : Emisyon |

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

İnce katı filmler, bilimsel ve endüstriyel çalışmalar için önemli bir yere sahiptir. İlk olarak, soy metallerin ince filmleri, cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmıştır. Daha sonra, gümüş tuzları kullanılarak, cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. Dövülerek elde edilen en ince altın yaprağının kalınlığının $1-2 \times 10^3 \text{ \AA}$ mertebesinde olduğu bilinmektedir. 19.yüzyıldan itibaren bilimsel çalışmaların sonucu olarak, ince film elde etme yöntemlerinde bir artış olmuştur. İlk film, 1838'de "elektroliz" yöntemi ile elde edilmiş, 1852'de Bunsen "kimyasal reaksiyon" yöntemiyle, Grove "glow-discharge sputtering" yöntemiyle, Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma" yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt "Joule ısıtması" yöntemiyle ince katı filmler elde etmişlerdir (Zor, 1982). Ancak, ince katı filmler üzerinde yapılan bu çalışmalar, vakum cihazlarının gelişmesine kadar laboratuvar çalışmaları olarak kalmıştır. Vakum cihazları geliştirildikten sonra modern yöntemlerle elde edilen ince filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır.

Teknolojinin gelişmesiyle beraber ince filmlerin kullanım alanları da artmıştır. İnce filmler elektronik ve optoelektronik endüstrisinin belkemiğini oluşturmuştur. Bu alanlarda kullanılan diyotlar ve diğer birçok cihaz yarıiletkenlerin ya da elektroluminesans özelliği gösteren maddelerin ince tabakalarından oluşturulmuştur. Böylece bilgisayarlardan cep telefonlarına kadar günlük hayatımızda sıkça kullandığımız cihazların yapımında ince filmler önemli bir yere sahip olmuşlardır. İnce filmler ayrıca medikal, askeri ve birçok amaç için kullanılan sensörlerin de temelidir (Soriaga ve ark., 2002).

Yarıiletken ince filmler üç temel yöntemle elde edilmektedir.

- 1) Tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial) filmler, tek kristal film aynı materyalden taban üzerine tek kristal olarak büyütülür.
- 2) Çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) filmler, tek kristal film, farklı tek kristal taban üzerine büyütülür.

3) Polikristal filmler yaygın olarak amorf (cam, mika vs) tabanlar üzerine büyütülür.

Tek katlı ve çok katlı epitaksiyel filmler ileri, teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Bilimsel çalışmalarda bu yüzden daha düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Polikristal filmler optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken dedektör gibi birçok uygulama alanı olan basit ve farklı yöntemlerle elde edilen yarıiletken materyallerdir. Yapılan çalışmalarda kalınlığı 1 μm 'den küçük olan filmler ince film, büyük olanlar ise kalın film olarak adlandırılır.

1.2. II-VI Bileşikleri

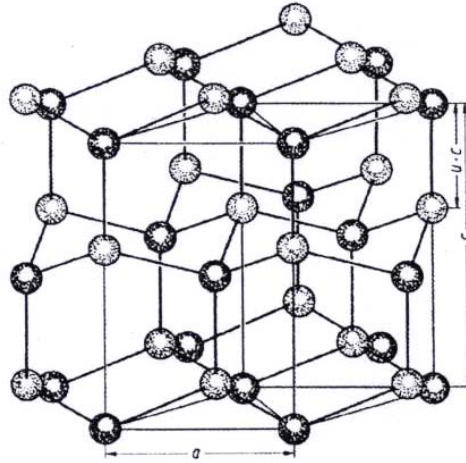
Periyodik cetvelin II.Grup elementlerinden olan Zn, Cd, Hg, VI. grup elementleri olan O, S, Se ve Te ile oniki tane ikili bileşik oluştururlar. Ayrıca bu bileşikler ile üçlü, dördü hatta beşli bileşikler de oluşturulmaktadır. II-VI grup ikili bileşiklerinin enerji bant aralığı 1.8 - 4 eV arasında değişir (Nag, 1980).

Çizelge 1.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300 K)
(Fahrenbuch, 1977)

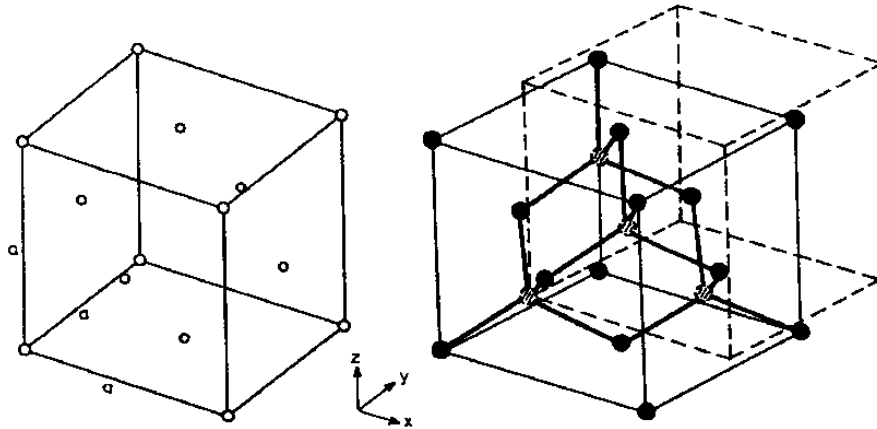
| Materyal | İletkenlik Tipi | E_g (eV) |
|----------|-----------------|------------|
| CdS | n,p | 2.42 |
| CdSe | n | 1.74 |
| CdTe | n | 1.47 |
| ZnS | n | 3.66 |
| ZnSe | n | 2.67 |
| ZnTe | p | 2.25 |
| ZnSSe | n | 3.12 |
| ZnCdS | n | 2.8 |

Yasak enerji aralıklarının geniş bir bölgeyi kapsamamasından dolayı II-VI bileşikleri teknolojide ve bilimsel çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı II-VI grup bileşiklerine ait yasak enerji aralıkları ve iletkenlik türleri Çizelge 1.1 'de verilmiştir.

En önemli bileşik yarıiletkenler genellikle zinc (sphalerite), wurtzite ya da kaya tuzu (sodyum klorür) yapılarında kristalize olmaktadır. Bazı bileşik yarıiletken çalışmalarıyla ilgili olan chalcopyrite kristal yapı ile cinnabar, rhombohedral ya da çok-tabakalı hegzagonal yapılar gibi başka yapılar da vardır. (Nag, 1980). II-VI bileşiklerinde zinc blende, wurtzite ve sodyum klorür (NaCl) örgüler hâkimdir. Kadmiyum oksit (CdO), sodyum klorür yapıya sahiptir (Madelung, 1996).

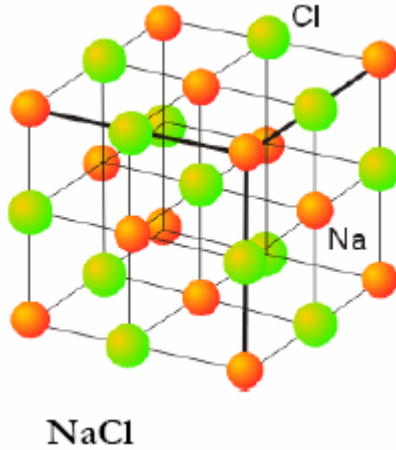


Şekil.1.1. Wurtzite örgü (Madelung, 1996)



Şekil.1.2. Yüzey-merkezli kübik (fcc) yapı ve kübik (sphalerite) yapı (Nag, 1980).

Kaya tuzu yapısında atomların düzeni, iki tür atomun bir yüzey-merkezli kübik örgüde karşılıklı pozisyonları işgal etmesi gibidir. Bu yapı ayrıca iki tane 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, küpün cisim köşegeninin yarısı kadar olan iki karşıt yüklü iyondan, örneğin NaCl bileşiği için, bir Na^+ ve bir Cl^- iyonundan oluşur. Baz vektörü $(a/2, a/2, a/2)$ 'dir. Uzay örgüsü böylece yüzey merkezli kübik örgü olup örgü sabiti a 'dır. Küpün 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 termonoloji sphalerite yapılarınıninkiler ile özdeştir. 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 inversiyon simetrisi vardır. Sphalerite yapıda inversiyon simetrisi yoktur. İkinci olarak, kaya tuzu yapısında bir atom, altı atom tarafından çevrelenmiştir ve sonraki en yakın komşuları on iki tanedir. Sphalerite yapılar için bu sayılar dört ve on ikidir (Nag, 1980; Kittel, 1996).



Şekil.1.3. NaCl örgü

Kaya tuzu yapısına sahip olan önemli bileşik yarıiletkenler kurşunun sülfatları, selenürleri ve tellürleridir (Nag, 1980). PbS, PbSe ve PbTe dar yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerdir (Madelung, 1996). Bu materyallerin bant yapıları sphalerite ve wurtzite yapılarına benzerliklere sahiptir, ancak baz vektörlerinin uzunluklarının farkından dolayı, önemli farklılıklar da vardır. Bu farkların en önemlisi valans bandının maksimumunun yeri ve bununla ilişkili sabit enerji yüzeylerinin şeklidir (Nag, 1980).

1.3. CdO Bileşiğinin Özellikleri

Son yıllarda Zn, In, Sn ve Cd oksitlerinin ince filmleri daha çok fotovoltaik güneş pilleri, gaz sensörleri, geçirgen elektrotlar ve diğer optoelektronik cihazları içeren potansiyel uygulamalarından dolayı dikkate değer bir ilgi çekmiştir. (Carballeda-Galicia ve ark., 2000). Modern optoelektronik ve fotovoltaik cihazlarda umut verici perspektifler gösteren CdO ve SnO₂, ZnO, In₂O₃'ün ince filmleri geçirgen iletken oksitlerdir. (Ferro ve ark., 2000). Geçirgen iletken oksitler (Transparent Conducting Oxides-TCO) optoelektronik cihazların fabrikasyonundaki önemlerinden dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır (Lokhande ve Uplane, 2001). Ayrıca mimari pencereler, düz-pano (flat-panel) göstergeler, ince-film fotovoltaikleri, akıllı pencereler, polimer-temelli elektronik gibi çeşitli uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. (Li ve ark., 2001). Son yıllarda TCO filmlerin depozisyonu ve karakterizasyonuna olan ilgi artmıştır. CdO, SnO₂, ZnO, ITO, Cd₂SnO₄ gibi geçirgen iletken oksitler yüksek kaliteli elektrik ve optik özelliklerinden dolayı büyük ilgiye sahiptir (Ferro ve Rodriguez 1999; Ghosh ve ark. 2004). CdO, SnO₂, ZnO, ITO gibi oksitler yarıiletken optoelektronik cihaz teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ferro ve Rodriguez, 1999).

CdO ilk keşfedilenlerden biri olmasına rağmen belki de en az işlenmiş TCO'dur (Ferro ve ark., 2001). İletken oksitler arasında CdO, optoelektronik alan için umut vaat eden bir materyal olmasına rağmen çok az ilgi çekmiştir (Lokhande ve Uplane, 2001). CdO, optoelektronik uygulamalar için teknolojik olarak önemli bir maddedir. Geçirgen iletkenlerin çeşitli optoelektronik cihazlarda, yarıiletken-

yalıtkan-yarıiletken ve heteroeklem güneş pillerinde ve ısı aynası kaplamalarında artan kullanımı, CdO filmlerin optoelektronik uygulamalarına olan ilgiyi artırmıştır (Sravani ve ark., 1994).

Son yıllarda, CdO fotovoltaik endüstrisinde kullanım için çok umut vaat eden bir materyal olarak kendini göstermiştir (Ferro ve Rodriguez, 2000). CdO'in optoelektronik özellikleri, bu materyali bir güneş pili materyali olarak oldukça güvenilir kılmaktadır (Ferro ve Rodriguez, 1999; Ramakrishna Reddy ve ark. 1998). Oda sıcaklığında 2,2 – 2,8 eV arasında yasak enerji aralığı, katkılama olmadan bile yüksek elektriksel iletkenliği, güneş ışımalarının spektral bölgesindeki optik geçirgenliği ve yüksek transmiseyona sahip olmasından dolayı CdO başta güneş pilleri olmak üzere fotodiyotlarda, fototransistörlerde, fotovoltaikte, geçirgen elektrotlarda, sıvı kristal göstergelerde, IR dedektörlerde ve yansıma yapmayan kaplamalarda uygulanabilir olmuştur (Ferro ve Rodriguez, 1999; Ferro ve Rodriguez 2000; Lokhande ve Uplane, 2001).

CdO ince filmleri chemical bath deposition (CBD), sputtering, spray pyrolysis, sol-gel ve activated reative evaporation gibi tekniklerle elde edilebilir (Varkey ve Fort 1994; Gurumurugan ve ark, 1998).

CdO ince filmler CdTe ve CIS heteroeklemlerde pencere tabaka için iyi bir adaydır (Ferro ve ark. 2000). Ayrıca, havanın ve CdTe'ün arasında kırılma indisine sahip olması ve CdTe örgüsü ile iyi uyumundan dolayı SnO₂/CdS/CdTe fotovoltaik heteroyapıda CdS ve SnO₂ yerine kullanılabilir (Ferro ve Rodriguez, 2000). CdO ince filmler, CdS/CdTe heteroyapı güneş pillerinde pencere olarak CdS'ün yerini alarak kullanılmıştır. Bu piller, polikristal ince film fotovoltaik teknolojisinde en yüksek verimliliği sağlamıştır. (Ferro ve Rodriguez, 1999).

NaCl yapısına sahip olan CdO'in, a örgü parametresi 4,689 Å, yoğunluğu 8,15 g/cm³'tür ve n-tipi iletkenliğe sahiptir (Madelung, 1996).

1.4. Flor Katkılı CdO Bileşiminin Özellikleri

CdO ince filmlerin iletkenliğini arttırmak için çeşitli elementlerle (In ve Sn) katkılanması daha önce yapılan çalışmalar arasındadır. Flor her ne kadar ZnO gibi diğer geçirgen iletken ince filmler için uygun bir dopant olarak kullanılmış

olsa da, CdO:F ince filmler üzerine çalışmalar azdır (Ferro ve Rodriguez, 2000; El Hichou ve ark. 2002; Ghosh ve ark. 2004; Kul ve ark. 2007).

Genellikle katkısız CdO filmler interstitial durumlardaki Cd atomlarının varlığından ya da donör gibi davranan O boşluklarından dolayı yüksek bir n-tipi iletkenlik gösterir. Bununla birlikte oksijenin florla kısmi bir yer değiştirmesiyle iletkenlikte daha fazla bir artışa ulaşılabilir (Ferro ve Rodriguez, 1999). Flor son yörüngesinde 7 elektrona ve oksijen 6 elektrona sahiptir. Oksijenin elektronegatifliği daha düşük olduğu için florla yer değiştirebilir. Bu sebepten flor katkılama CdO₂ deki fazlalık elektronları ve böylece n-tipi iletkenliği artırır, elektriksel özdirençte azalır. Meydana gelen ek iletim elektronları elektriksel özdirençte azalma meydana getirir.(Ghosh ve ark. 2004; Ferro ve Rodriguez, 1999; Kul ve ark. 2007).

1.5. Amaç

Bu çalışmanın amacı, ekonomik ve pratik bir teknik olan spray pyrolysis metodu ile katkısız ve değişen oranlarda F katkılı CdO yarıiletken filmlerini elde etmek ve elde edilen bu filmlerin fiziksel özellikleri incelemektir. Elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden kristal yapısı, oda sıcaklığındaki optik absorpsiyonlarından yasak enerji aralıkları gibi fiziksel niceliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Katılar elektriksel özelliklerine göre iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç grupta incelenir. Yarıiletkenler, optik ve elektriksel özellikleri bakımından iletkenlerden ve yalıtkanlardan farklılıklar gösteren katıların ayrı bir sınıfıdır. Yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği, iletkenlere göre daha zayıf ve yalıtkanlara göre ise daha iyidir. Yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en belirgin özellik, sıcaklık arttıkça iletkenliğinin artmasıdır. İletkenlerde ise, sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Yarıiletkenlerin özdirençleri oda sıcaklığında 10^{-2} 'den 10^9 Ωcm ' ye kadar değişmektedir. Özdirençleri 10^{14} Ωcm ' den büyük olan maddelere yalıtkan dersek, mutlak sıfırda saf yarıiletkenler yalıtkan olurlar (Kittel, 1996). Ancak yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları öyle değere sahiptir ki, ısı uyarılma ile erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda da elektriksel iletkenlik gösterir. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça elektronlar valans bandından iletim bandına ısı uyarılma yoluyla geçerler. Hem iletim bandındaki elektronlar hem de elektronların valans bandında bıraktıkları boşluklar (holler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Sıcaklığın yükselmesiyle özdirençlerinin azalması yarıiletkenleri metallere ayıran bir özelliktir.

Özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik tablonun IV. grup elementleri olan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementleridir. Bu elementlerin son yörüngelerinde dört valans elektronu bulunmaktadır. Her iki materyalin kristal yapısı da, elmas kübik yapıya sahiptir ve kovalent bağlanmayla karakterize edilir. Oda sıcaklığındaki yasak enerji aralıklarının büyüklükleri ise, silisyum için 1.12 eV ve germanyum için 0.7 eV' tur. Elektronik endüstrisinde, örneğin diyot, transistör FET ve fotovoltaj güneş pillerinin temelini silisyum yarıiletkenleri oluşturmaktadır. Yarıiletken elementlere ilave olarak, yarıiletken bileşikler de vardır. III-IV yarıiletken bileşikleri, periyodik tablonun III. grup ve IV. grup elementlerinden oluşur. III-IV yarıiletken bileşiklerinin hepsi, elmas kübik yapıya çok yakından benzeyen

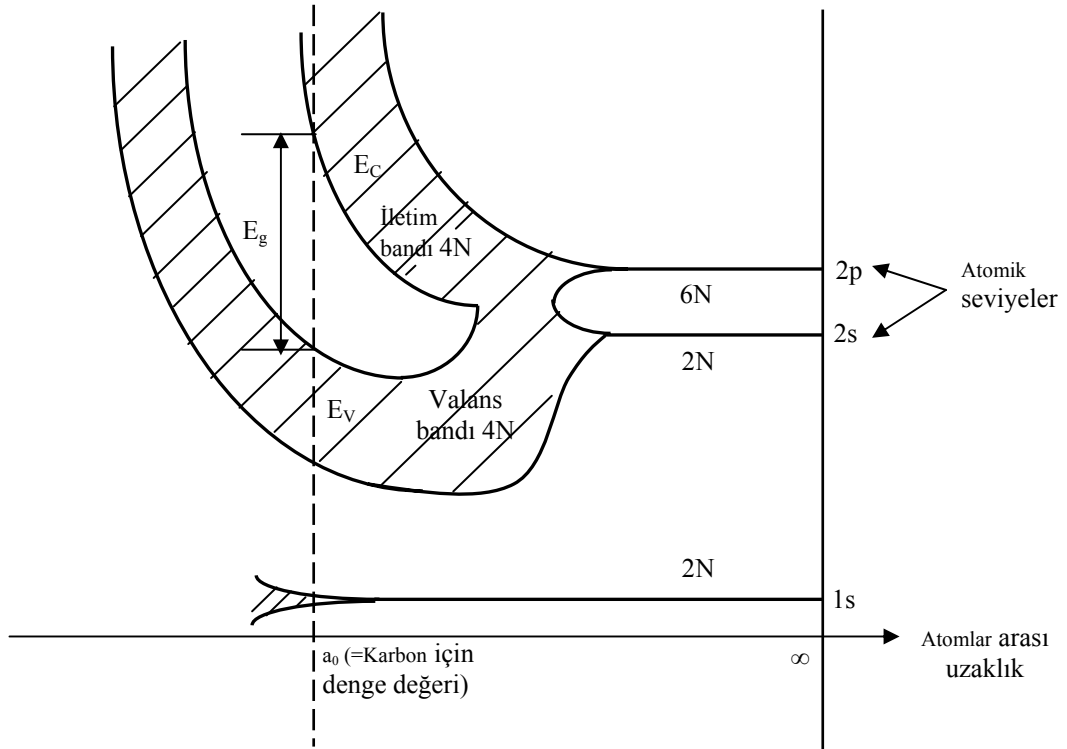
zinblende yapıda kristallenirler. Bu tür bileşiklerde de, kovalent bağlanma baskındır. III-IV yarıiletken bileşiklerinden başka, II-VI yarıiletken bileşikleri de vardır. II-VI yarıiletken bileşikleri ise, periyodik tablonun II. ve VI. grup elementlerinden oluşur. II-VI yarıiletken bileşiklerinde, kovalent bağlanma karakteristiği kadar kuvvetli olan iyonik bağlanma karakteristiği de baskındır. Bu nedenle, II-VI yarıiletken bileşikleri, ya kübik yapıda yada hegzagonal yapıda kristallenirler. Bu tür ikili yarıiletkenlerden başka, I-III-VI, II-IV-VI, II-III-VI, II-IV-V gibi üçlü veya dördü yarıiletken kristaller de vardır (Rose et al., 1986; Kittel, 1996).

2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerin Bant Yapısı

Yarıiletkenlerin bant yapısını anlayabilmek için, benzer atomların katı bir kristali oluşturacak şekilde bir araya getirildiklerinde, bu atomların elektronik seviyelerinin nasıl davranacağını bilmek gerekir.

Birbirinden sonsuz uzaklıkta bulunan atomlar birbirinden bağımsızdır ve atomların kendilerine ait atomsal enerji seviyeleri vardır. Bir atomda elektronlar, kuantum koşullarına uygun kesikli enerji seviyelerinde Pauli Dışarlama İlkesine göre dizilirler. Örneğin, karbon (C) atomu için elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. En dış yörüngede, dört tane valans elektronu bulunmaktadır. Bu valans elektronlarından iki tanesi s-seviyesinde, iki tanesi de p-seviyesinde yer alır.

İki benzer atom birbirine yaklaşırken elektronların dalga fonksiyonları üst üste gelmeye başlar. Pauli Dışarlama İlkesini' ni 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 (Pankove, 1971).

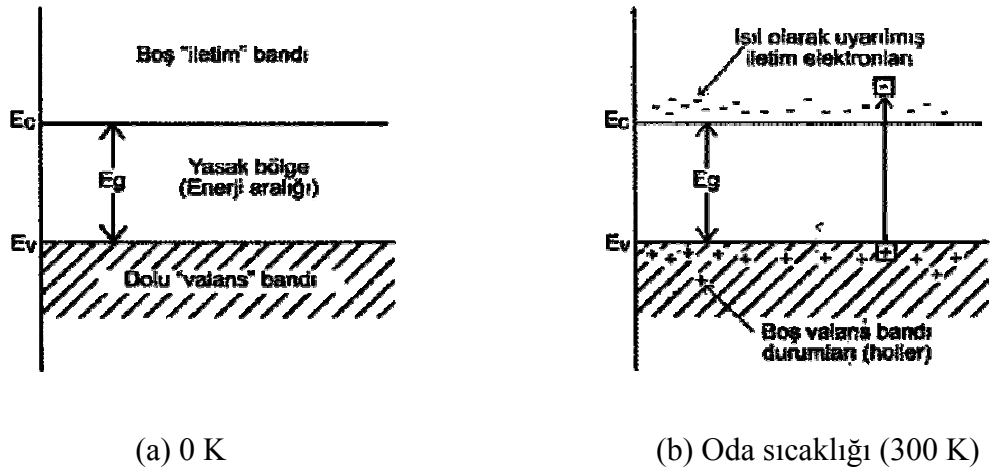


Şekil 2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu (Mckelvey, 1966)

Durumların enerji dağılımı atomlar arası mesafeye kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Karbon (elmas), germanyum ve silisyum gibi elmas yapıda kristallenen kovalent yarıiletkenlerde elektron ve hol iletiminin fiziksel mekanizması Şekil 2.1'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, $2s$ ve $2p$ olan durumların sürekliliği bir kez daha iki banda yarılr. Bu iki bandın her biri, şimdi tam olarak $4N$ durum içerir. Atomlar arası denge mesafesinde (a_0), bu bantlar E_g genişliğinde bir “enerji aralığı” yada yasak bölge ile ikiye ayrılır. Karbonun elektronik yapısı $1s^2 2s^2 2p^2$ olduğundan $4N$ değerlik elektronu vardır. Bu iki banttandan daha düşük enerjiye sahip olan bant elektronlar kadar durum içerir. Bu değerlik elektronları iki bandın daha düşük enerjili olanını doldurmaya tam yeterli gelir ve kristalin valans bandını oluşturur. Valans bandı tamamen elektronlarla

dolu olması gerçeğiyle karakterize edilir. Durumların elektron içermeyen üstteki bandına iletim bandı denir (McKelvey 1966; Pankove 1971).

Şekil 2.2 'de bir yarıiletkenin enerji bant yapısı gösterilmiştir. Yarıiletkenler, bir yasak enerji aralığı tarafından ayrılan, iki enerji bandından oluşur. Bu bantlar, mutlak sıfır sıcaklıkta, elektronlarla dolu olan valans bant ve yasak enerji aralığının üstünde olan boş iletim bandıdır. Yarıiletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında kısmen dolu bandı bulunmadığı için mükemmel bir yalıtkandır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda, valans bandından birkaç elektron yeterli rasgele ısıl enerji 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 bulunur. Artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin sayısının artacağı açıktır. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olur (McKelvey, 1966).



Şekil 2.2. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler (McKelvey, 1966).

Yasak enerji aralığı normal koşullar altında elmasta 7 eV, silisyumda 1.12 eV, germanyumda 0,7 eV'luk genişliğe sahiptir. Örgünün ısıl genişlemesinden dolayı, bu "enerji aralığı" sıcaklığa zayıf 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 da büyük olacağı bellidir.

Valans bandındaki elektronlar Şekil 2.2.(b)'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 elektronun bir kovalent çift bağdan ısıl olarak uyarılması sonucu kaldırılmasına karşılık gelir. Böylece elektron serbest hale gelir ve iletme katkıda bulunur (McKelvey, 1966).

2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler

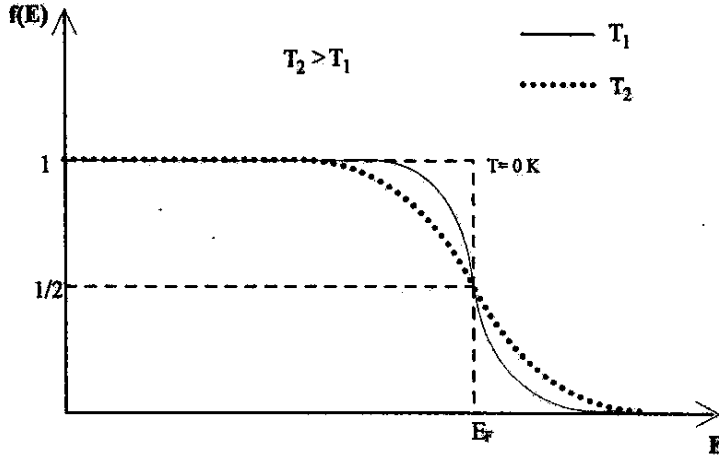
Yarıiletkenlerde, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki hollere genellikle serbest taşıyıcı ya da kısaca taşıyıcı denir. Taşıyıcıların yoğunluğu, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirleyen önemli bir özelliğidir. Taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemek için basit istatistiksel sonuçlardan yararlanılır. Bu sonuçları elde etmek için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan yararlanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

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

bağıntısı ile verilir. Burada;

E_F , Fermi enerji seviyesi,
 k , Boltzman sabitidir.

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



Şekil.2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Streetman, 1980).

$T \rightarrow 0$ K iken, $E < E_F$ için $(E - E_F)/kT \rightarrow -\infty$ olur ve $E > E_F$ için de $(E - E_F)/kT \rightarrow \infty$ olur. Böylece $f(E < E_F) = 1$ ve $f(E > E_F) = 0$ elde edilir. Buna göre E_F 'nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve E_F 'nin üstündeki tüm enerji seviyeleri boştur.

$T = 0$ K ve $E = E_F$ durumu düşünülecek olursa $f(E) = 1/2$ olur. Yani durumların dolu olma olasılığı yüzde ellidir.

$(E - E_F) \gg kT$ olması durumunda ise (2.1) eşitliği Maxwell-Boltzman dağılım fonksiyonuna dönüşür. Bu fonksiyon

$$f(E) \cong e^{-\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} \quad (2.2)$$

şeklindedir. Buna göre iletim bandındaki elektronların konsantrasyonu hesaplanabilir. $(E, E + E_F)$ 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

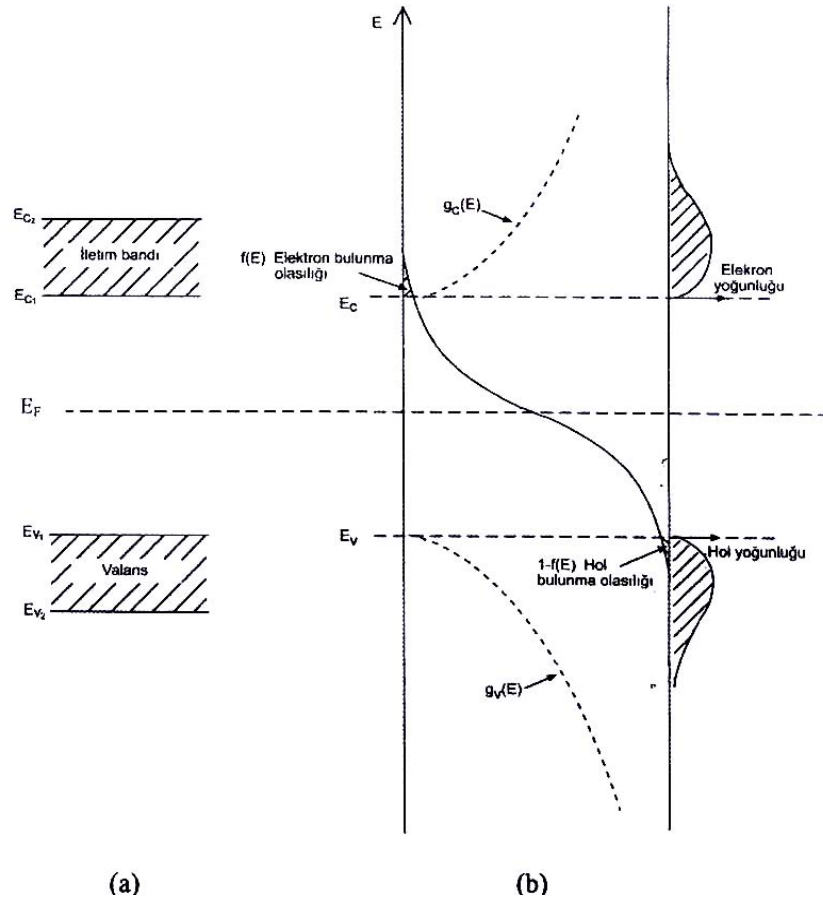
bulunan elektronların yoğunluğu $f(E)g_c dE$ olur. İletim bandındaki elektronların yoğunluğu n ,

$$n = \int_{E_{C_1}}^{E_{C_2}} f(E)g_c(E) dE \quad (2.3)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

E_{C_1} ve E_{C_2} , iletim bandının sırasıyla alt ve üst enerji değerleridir.

Şekil 2.4'te dağılım fonksiyonu ve durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimi verilmiştir.



Şekil 2.4. Bir yarıiletken $m_e^* = m_h^*$ durumunda

- İletim ve valans bantları
- Dağılım fonksiyonu ile elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar, 1975).

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 kütlesidir.

Eğer $E < E_g$ ise $g_c(E)$ sıfıra gider. $E > E_g$ ise $g_c(E)$ sonludur. Valans bandının üst sınırını sıfır enerji kabul edilip (2.3)'teki E_{c_1} ve E_{c_2} sınırları yerine, E_g ve ∞ değerlerini kullanarak (2.4)'ü (2.3)'te yerine yazarsak,

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

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

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

olur ve N_C

$$N_C = 2 \left(\frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

olarak alınırsa

$$n = N_C e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)} \quad (2.6)$$

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 (Nag 1980; Omar 1975).

Aynı şekilde valans bandında hol yoğunluğu p ise

$$p = \int_{E_{V_1}}^{E_{V_2}} (1 - f(E)) g_V(E) dE \quad (2.7)$$

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_{V_1} ve E_{V_2} valans bandının alt ve üst sınır değerleridir.

Bu durumların her biri 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 bandındaki hol yoğunluğu p ,

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

olur ve N_V

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

olarak alınır

$$p = N_V e^{-\frac{(E_F - E_V)}{kT}} \quad (2.8)$$

olarak bulunur. Burada,

N_V , valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğu

m_h^* , holün etkin külesini göstermektedir (McKelvey 1966; Omar 1975).

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 ve çarpımları sabit olup

$$n = p \quad (2.9)$$

$$np = n_i^2(T) \quad (2.10)$$

ile verilir ve bu eşitliğe mass-action yasası denir. Burada

$n_i(T)$, has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğudur.

Elektron ve hollerin taşıyıcı yoğunlukları için bulunan bağıntıları denklemler (2.9)'da yerine yazarsak, taşıyıcı yoğunluğu $n_i(T)$,

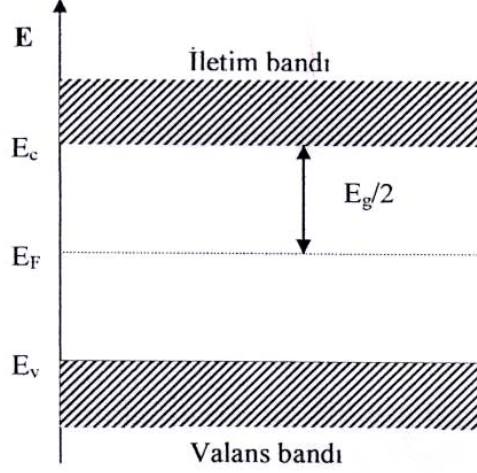
$$n_i(T) = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.11)$$

bağıntısı ile verilir. Verilen bir yarıiletkende yasak enerji aralığı ve etkin kütleler belli ise taşıyıcı yoğunluğu sadece 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, (2.6) ve (2.8), (2.9)'da yerine yazılırsa Fermi enerji seviyesi E_F ,

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.12)$$

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



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

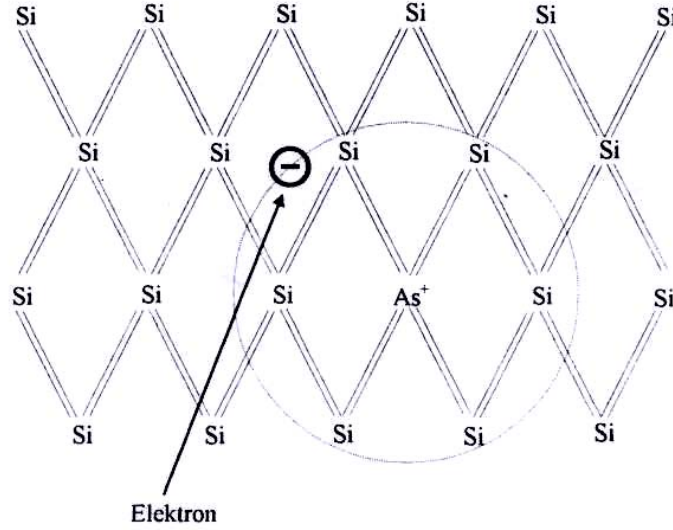
2.4. Katkılı Yarıiletkenler

Saf bir yarıiletkende elektron ve hol konsantrasyonları birbirine eşittir. Çünkü bir elektron valans bandından iletim bandına ısı uyarılma ile çıkarılırken geride daima bir hol bırakır. Fakat yarıiletkenlerin kullanıldığı birçok uygulamada, bir tek taşıyıcı tipinin etkin olacağı örneklere ihtiyaç vardır. Bir yarıiletken uygun katkı elementleri ile katkılandığında çoğunluk taşıyıcıları holler ya da elektronlar olan numuneler elde edilebilir. Bu katkılar ve örgü bozuklukları yarıiletkenin elektriksel özelliğini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi veya p-tipi özellik gösterir. Bileşik yarıiletkenlerde bileşiklerden birinin atom eksikliği de katkı maddesi gibi davranır, bunlara kusurlu yarıiletkenler denir (Omar 1975; Kittel 1996).

2.4.1. n-tipi Yarıiletkenler

Katkı atomlarının silisyum ve germanyum kristalindeki etkilerini inceleyelim. Her iki element de elmas kristal yapısındadır. 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 (Kittel, 1996). Şekil 2.6’da silisyum kristaline arsenik atomunun katkılanması görülmektedir. Kristal içerisinde arsenik atomunun beş değerlik elektronundan dördü, silisyum atomunun dört değerlik elektronu 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 ekta iletim elektronu ortaya çıkar. Arsenik atomu ise dört komşu silisyum atomu tarafından sıkı bir bağla bağlı olduğu için hareketsizdir.



Şekil 2.6. Arsenik (As) katkılı n-tipi silisyum (Si) kristalinin şematik olarak kovalent bağ örgüsü.

Elektron yoğunluğunun, hol yoğunluğundan fazla olduğu yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken adı verilir. Kristale katkılanan atomlara elektron verici anlamına gelen donör ve katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyesine de donör enerji seviyesi denir.

Donör iyonlaşma enerjisi Bohr atom modeli kullanılarak hesaplanır. Hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisi -13.6 eV 'tur. Buna göre katkılı yarıiletkende donör enerji seviyesi E_d ,

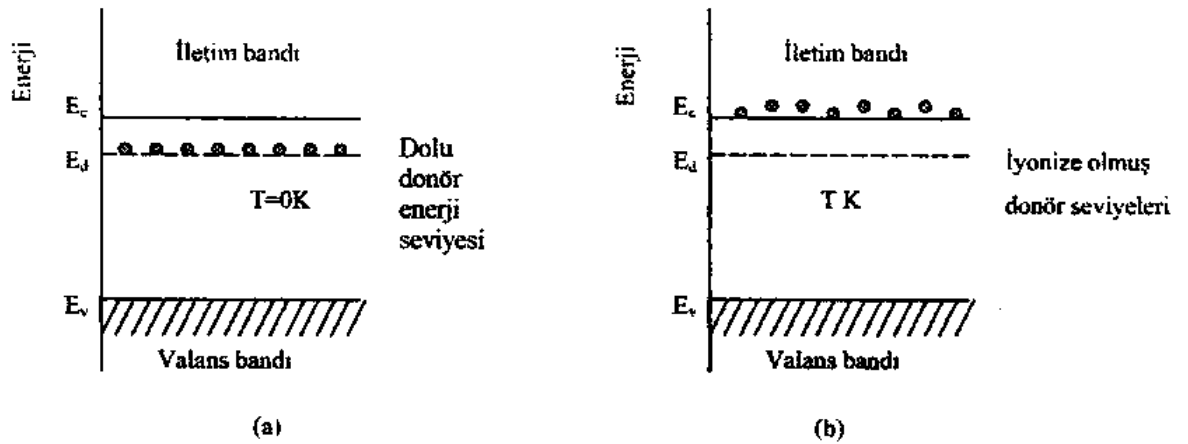
$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_c^*}{m_e} \right) E_H \quad (2.13)$$

bağıntısı ile verilir. Burada,

ϵ_r , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti,

E_H , 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 (Smith, 1990). 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 enerjile donör atomlarının iyonlaşmayla birlikte donör elektronları iletim bandına geçerler. Bu enerjiye katkılanan atomunun iyonlaşma enerjisi denir (Omar, 1975).

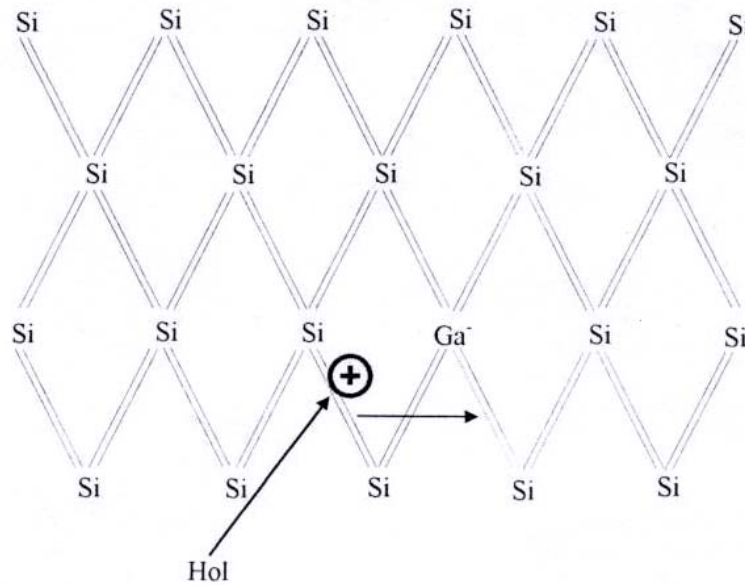


Şekil.2.7. n-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K'de (b) $T > 0 K$ sıcaklıkta enerji bant diyagramı (Allison, 1990).

Silisyuma katılan, beş değerlikli başlıca donörlerin iyonizasyon enerjileri, P için 0,045 eV, As için 0,049eV, Sb için 0,039 eV'tur. Germanyuma katılan donörlerin iyonizasyon enerjileri, P için 0.012 eV, As için 0,0127 eV, Sb için 0,0096 eV'tur (Kittel, 1996).

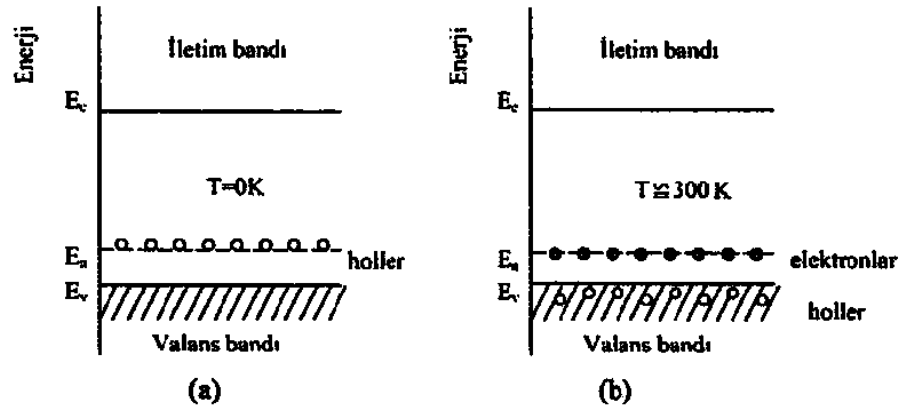
2.4.2. p-tipi Yarıiletkenler

Periyodik tablonun dördüncü gurubunda yer alan silisyum ve germanyum elementlerine periyodik tablonun üçüncü gurubunda yer alan bor, alüminyum, galyum ve indiyum gibi bir element katılabilir. Silisyum kristaline bor atomu katılması durumunu göz önüne alalım. Bor atomu üç tane değerlik elektronuna sahiptir ve silisyum kristaline katıldığında elektron bağlarından biri boş kalır (Şekil 2.8). Bu boşluk yani hol bir diğer bağlanmadan kapılan bir elektronla doldurulabilir ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket 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 kabul edici anlamında akseptör olarak adlandırılırlar ve buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir.



Şekil 2.8. Galyum (Ga) katkılı p-tipi silisyum (Si) kristalinin şematik olarak kovalent bağ örgüsü.

Bir akseptör iyonlaştığında bir boşluğun serbest kalması için enerji verilmesi gerekir. Enerji band 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' de (b) $T \approx 300$ K' de bant yapısı (Allison, 1990).

Akseptör enerji seviyesi, akseptör tarafından bir elektronun yakalanabilmesi için gerekli enerjiye sahiptir. 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 (Dikici, 1993).

Donör enerji seviyelerine benzer olarak akseptör enerji seviyeleri E_a ,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h} \right) E_H \quad (2.14)$$

bağıntısı ile verilir.

Silisyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0,045eV, Al için 0,075 eV, Ga için 0,065 eV, In için ise 0,157 eV'tur. Germanyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, b için 0,0104eV, Al için 0,0102 eV, Ga için 0,0108 eV, In için ise 0,0112 eV'tur (Kittel, 1996).

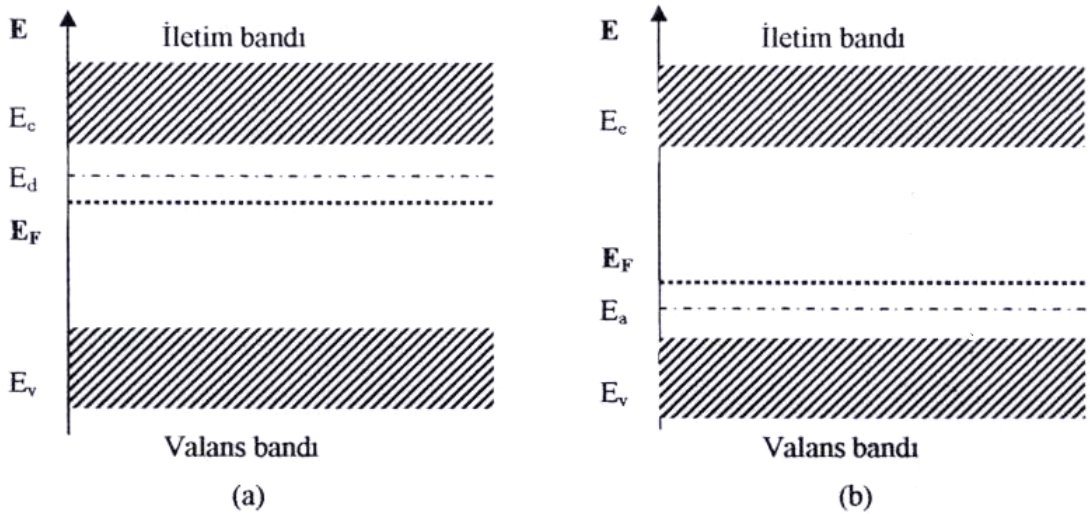
Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi has durumdakinden farklıdır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişir. n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına yakındır.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

$$E_F = E_{F_i} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2.15)$$

Bağıntısı ile verilir. Burada,

- N_D , donör yoğunluğu,
- N_A , akseptör yoğunluğu,
- E_{F_i} , has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesidir.

Bu bağıntıdaki, $(N_D - N_A)$ net katkı yoğunluğuna bağlı olarak, katkılı 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, (b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri

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

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2 (T) \quad (2.16)$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntı belirli bir sıcaklıkta, elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit, toplamalarının farklı olacağını ifade eder. Taşıyıcıların yoğunluğu uygun katkılama yapılarak birbirlerine göre arttırılabilir veya azaltılabilir (Omar, 1975).

3. KATKISIZ VE FLOR KATKILI CdO FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

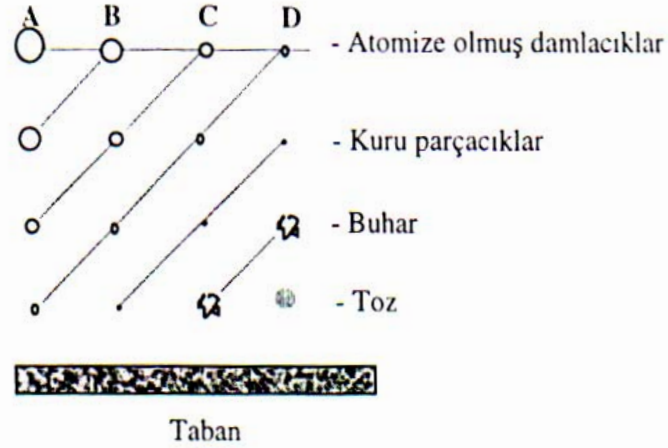
Spray pyrolysis yöntemi farklı yarıiletken ince film üretme teknikleri arasında en ekonomik ve pratik olanıdır. Spray pyrolysis yöntemi ile film elde etme çalışmaları 1940'lı yıllara dayanmaktadır. Mochel 1951 yılında hava yardımıyla SnCl₂ çözeltisini püskürterek SnO₂ filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman spray pyrolysis yöntemiyle geniş yüzeyli CdS ve CdSe filmlerini elde etmişlerdir. Bazı yarıiletken filmlerin ışığa duyarlı olması, bunların güneş pili olarak üretilmesini gündeme getirmiş ve de Ma, Fahrenburch ve Bube tarafından spray pyrolysis yöntemi ile ilk güneş pilleri CdS/CdTe yapılmıştır (Fahrenburch 1977; Zor 1982). 1970 yılından itibaren bu yöntemle üçlü, dördü, beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır.

3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi

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

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

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



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

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

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

C sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları A ve B sürecindekiyle göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar tabana ulaşmadan buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir. Reaksiyon olayları şu safhalarda oluşur.

- yüzeyde reaksiyon moleküllerinin tabana difüzyonu
- yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe ve desorbe olması
- molekülün örgü içerisinde birleşmesi
- tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması
- buhar durumunda, yüzeyde meydana gelen moleküllerin difüzyonu

gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

D sürecinde, damlacıkların boyutları öyle küçüktür ki tabana ulaşmadan buharlaşırlar. Kimyasal reaksiyon buhar fazında meydana gelir. Bu homojen bir reaksiyondur. Çünkü bütün reaksiyon ve ürün molekülleri buhar fazındadır. Moleküller tabana toz halinde tutunduğundan film oluşumunun bozarlar ve bu süreçte de iyi bir film oluşamaz.

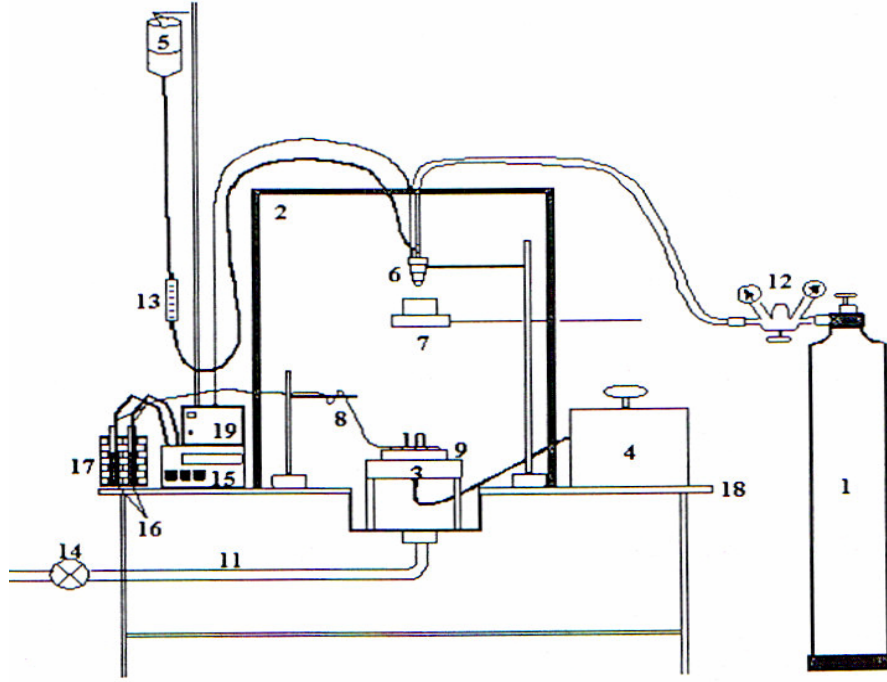
Bu süreçlerin hepsinde de polikristal film elde edilir. Fakat en ideal film C sürecinde oluşmaktadır. Doğal olarak bir deneyde C durumu için kesin olarak koşullardan emin olmak mümkün değildir. Burada homojen reaksiyondan heterojen reaksiyona bir geçiş vardır. Çünkü uniform damlacık boyutu atomizasyonla kazanılamaz. Damlacıkların çoğu yüksek bir depozisyon verime erişmek için C durumuna maruz kalmalıdır (Siefert, 1984).

Spray pyrolysis yönteminde, üzerinde film oluşturulmak üzere başta silisyumlu camlar olmak üzere çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metal tabanlarda kullanılır. Ayrıca payreks cam, seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılabilir Bu çalışmada taban olarak mikroskop camları kullanılmıştır.

Spray pyrolysis yöntemi ile film elde etmenin diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları olmasına karşın ekonomik ve kolay bir yöntem olduğu için tercih edilmektedir. Ayrıca film elde etmek için püskürtülmek üzere hazırlanan çözeltiye istenen miktarda katkı yaparak filmin fiziksel özelliklerini kolaylıkla değiştirebilmek gibi avantajları vardır.

3.3. Spray-Pyrolysis Yöntemi ile Katkısız CdO ve Flor Katkılı CdO Filmlerinin Elde Edilmesi

Katkısız CdO ve F katkılı CdO ince filmleri, Şekil 3.2' de gösterilen spray pyrolysis deney setinde elde edilmiştir. Burada (1) azot gazı tüpünü, (2) püskürtme odasını, (3) ısıtıcıyı, (4) ayarlanabilir akım kaynağını (varyağı), (5) çözelti kabını, (6) ultrasonik püskürtme başlığını, (7) püskürtme başlarken ve sona erdiğinde damlaları önleyici sürgülü tablayı, (8) demir-konstanten termokuplu, (9) bakır bloğu, (10) cam tabanları, (11) püskürtme odasından dışarı atık gaz çıkışını, (12) azot gazı ve püskürtme basıncı göstergelerini, (13) flowmetreyi (akış ölçer),



Şekil 3.2 Spray pyrolysis deney seti

(14) vantilatörü, (15) dijital multimetreyi, (16)- (17) buzlu su kaplarını ve civalı deney tüplerini, (18) masayı ve (19) Spray-head kontrol ünitesini göstermektedir.

3.3.1. Püskürtme kabini

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

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

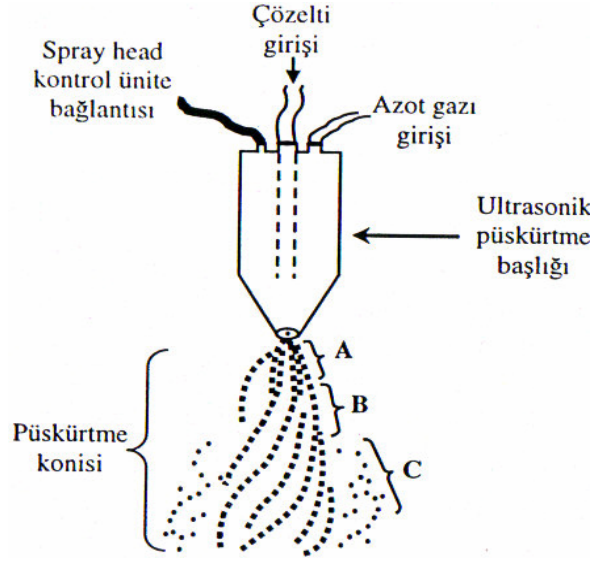
3.3.2. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü

Isıtıcı olarak muhafazalı direnç teli ve 5kW'lık ayarlanabilen bir varyak kullanılmıştır. Direnç telini muhafaza etmek için ytong bloklar kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlamak için 15x15x1,5 cm³ boyutlarında yüzeyi düz bir bakır blok direnç teli üzerine yerleştirilmiştir. Ytonglar arasına ısı kaybını önlemek için ısı kalkanı konulmuştur. Cam taban olarak Objekttrager marka mikroskop lambaları kullanılmıştır.

Cam tabanların yüzey sıcaklığını ölçmek için demir-konstantan termokupl kullanılmıştır. Cam taban ile termokupl arasındaki temas indiyum ile sağlanmıştır. Termokuplun üstü yanmaz teflon bant ile tamamen kapatılmış ve üzerine küçük bir mikroskop camı konulmuştur. Püskürtme işlemi esnasında taban sıcaklığına karşılık gelen gerilim değerleri, bu termokuplun çıkış uçlarına bağlanmış olan Thurlby 1905a model dijital multimetre ile okunmuştur. Demir-konstantan termokupla ait gerilim-sıcaklık tablosundan yararlanılarak gerilim değerlerine karşılık gelen taban sıcaklıkları belirlenmiştir. Termokuplun uçlarının referans sıcaklığı buzlu su ve civadan oluşan bir sistemle 0°C'de tutulmuştur. Bu sistemde termokupl uçları, buzlu su içerisindeki deney tüplerinde bulunan civaya batırılmış ve bu iki deney tüpünden çıkan başka uçlarla da dijital multimetreye bağlantı yapılmıştır.

3.3.3. Püskürtme başlığı

Püskürtme başlığı, püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılmıştır. Püskürtme işlemi sırasında püskürtme gazının yardımıyla, püskürtme başlığının ucunda oluşan vakumla, çözeltinin atomize edilmesini sağlar. SP yönteminde cam veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlıkları kullanılabilir. Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış ultrasonik püskürtme başlığı kullanılmıştır. Şekil 3.3' te paslanmaz çelikten yapılmış Lechler Ultrasonik Atomizer Us1 marka püskürtme başlığı ve püskürtücüden çıkan damlacıkların sıcak cam tabanlara ulaşmaya kadar geçtiği değişik aşamalar gösterilmiştir.



Şekil 3.3. SP yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve aerodinamiğinin şematik gösterimi

A bölgesinde, çözelti, taşıyıcı gaz (N_2) yardımıyla başlığın ucundan ivmelendirilir. Akış girdaplı ve koni şeklindedir. Damlacıklar sıkışık haldedir.

B bölgesinde, azot gazı girdaplı akış yapan çözeltiliye kesme kuvvetleri uygulanır ve sonuçta atomize damlacıklar oluşur. Damlacıkların hızı, A bölgesindekilere göre daha düşüktür. Akış püskürtücünün ucundan B bölgesinin sonuna kadar bir helis görünümündedir.

C bölgesi tabana daha çok yakındır. Bu yüzden istenmeyen bir durum ortaya çıkarmaktadır. Bu bölgenin oluşumu, püskürtücü ucundaki aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortulardan kaynaklanmaktadır. Tortuları önlemek için her püskürtme işlemi sonunda püskürtücüden saf su geçirilerek püskürtücü temizlenmelidir. Bölgedeki damlacıkların hızı A ve B bölgesindeki damlacıkların hızlarından daha düşüktür. Bu nedenle, çözelti geniş bir yüzeye dağılmaktadır ve daha küçük parçalar ayrılmaktadır.

Damlacıklar sıcak tabana ulaştığı anda, kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir.

CdO yarıiletken filmleri elde edilirken, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe için çeşitli yükseklik değerleri denenmiştir. Bu denemelerin

sonucunda filmlerin en iyi 25 cm yükseklik değerinde oluştuğu saptanmıştır ve film üretimi bu yükseklik değerinde gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Püskürtme basıncı

Çözelti, basıncı 0,2 kg/cm² olan azot gazı yardımıyla atomize edilmiştir. Azot gazı basıncı, azot tüpü üzerinde bağlantılı ve el ile kontrol edilebilen (0–1) kg/cm² aralıklı bir manometre yardımı ile istenilen değerde sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı da, azot tüpü ile bağlantılı olan (0–300) kg/cm² aralıklı diğer bir manometreden kontrol edilmiştir. Basınc değerlerinin arttırılması cam tabanların hızlı soğumasına, ve sıcaklığın sabit değerde tutulamamasına neden olmuştur. Basınc değerlerinin azaltılması da çözeltinin atomize edilemeyerek bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır.

3.3.5. Çözelti akış hızı

Çözelti akış hızı elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Çözelti akış hızının uygun değerden yüksek olması gözenekli filmlerin oluşmasına, düşük olması ise enerji ve zaman kaybına neden olmaktadır.

Püskürtülecek çözeltinin akış hızını belirlemek için (flowmetre) akış ölçer kullanılmıştır. Çeşitli akış hızlarında CdO filmleri elde edilmiş ve en uygun film oluşumunun 1,0 ml/dak' da olduğu gözlenmiştir.

3.3.6. Çözeltilerin hazırlanması

CdO filmlerini elde etmek için Cd kaynağı olarak (CH₃COO)₂Cd.2H₂O tuzu ve çözücü olarak metanol ve deiyonize su kullanılarak bir spray çözeltisi hazırlanmıştır.

Flor katkılı CdO filmleri elde etmek için Flor kaynağı olarak NH₄F bileşiği kullanılmış ve deiyonize su içerisinde çözülmesi sağlanmıştır. Hazırlanan özelti %10, %12, %14, %16 ve %20 katkılama oranlarında spray çözeltisine eklenmiştir.

i) (CH₃COO)₂Cd.2H₂O çözeltisinin hazırlanması

CdO elde etmek için 0,1 M (CH₃COO)₂Cd.2H₂O çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 1:1 oranında önce 20' şer ml alınan metanol ve deiyonize su karışımında %98 saflıktaki (CH₃COO)₂Cd.2H₂O' den 27,1959 gram alınarak çözülmüştür. Çözeltinin homojen olması için magnetik karıştırıcı kullanılmıştır. Daha sonra deiyonize su ilave edilerek çözelti 1000 ml'ye tamamlanmıştır.

ii) NH₄F çözeltisinin hazırlanması

CdO filmlere Flor katkılanması spray çözeltisine NH₄F çözeltisi eklenerek yapılmıştır. 0,1 M'lık NH₄F çözeltisi için %98 saflıktaki NH₄F'den 0,7558 gram alınmıştır. NH₄F önce 40 ml deiyonize suda çözülmüş daha sonra çözelti 200 ml'ye tamamlanarak 0,1 M'lık NH₄F çözeltisi elde edilmiştir.

Hazırlanan bu çözeltiler daha sonra ayrı ayrı temizlenmiş şişelere süzgeç kağıdından süzülerek konulmuştur.

Flor katkılı CdO filmleri elde etmek için hazırlanan çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak karıştırılmıştır. Örneğin, %10 Flor katkılı CdO filmlerini elde etmek için 20 ml NH₄F çözeltisi ve 180 ml (CH₃COO)₂Cd.2H₂O çözeltisi karıştırılmıştır. Diğer filmleri elde etmek için gereken çözeltiler ise katkı oranları göz önüne alınarak benzer şekilde hazırlanmıştır.

Hazırlanan çözeltilerde renk değişimi veya çökelmenin olup olmadığına bakmak için, istenen konsantrasyon oranında karıştırılan çözeltiler bir cam şişede bir gün bekletilmiştir. Çözeltilerde herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

3.4. Deneyin Yapılışı

Katkılı ve katkısız CdO filmleri elde etmek için 11×13 mm² ebatlarında düzgün kesilmiş Objektträger marka 1 mm kalınlığında mikroskop camları kullanılmıştır. Bu camlar istenilen boyutlarda kesildikten sonra deterjanlı saf su ile kaynatılmış ve daha sonra deiyonize su ve alkolden geçirilerek temizlenmiş ve kurutulmuştur.

Püskürtme işleminden önce cam tabanların konulduğu bakır blok zımparalanıp alkol ile temizlenmiştir. Bakır blok yerine yerleştirildikten sonra püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe istenilen değere ayarlanmış ve bir başlık şakül yardımıyla merkezlenmiştir. Püskürtme öncesinde püskürtme başlığının ucunda çözelti damlacıklarının cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap püskürtme başlığının tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Daha sonra deney setindeki çözelti kabına deiyonize su konmuş ve sistemden geçirilerek sürgülü kaptaki behere boşalması sağlanmıştır. Daha sonra deney sisteminin temizliği için hava yardımıyla çözeltinin geldiği boruda kalan damlacık temizlenmiştir. Böylece istenmeyen bir etkinin çözelti derişimini etkilemesi engellenmiştir.

Daha sonra püskürtme başlığından çıkan damlacıkların tam olarak cam tabanların üzerine düşmesi için taban ısıtılmadan ve gerçek püskürtme işlemine geçilmeden deneme amaçlı bir püskürtme işlemi yapılmıştır. Bu deneme yapılırken bakır blok ile aynı boyutlarda merkezi belli olan bir kağıt, blok üzerine yerleştirilmiştir. Kağıt üzerine biriken çözeltinin konumundan damlacıkların merkeze düşüp düşmedikleri kontrol edilmiştir. Eğer damlacıkların konumunda merkezden bir sapma varsa bakır bloğun konumu değiştirilerek tekrar ayarlanmıştır.

Püskürtme başlığının ucunda kalan su damlacıklarının cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap püskürtme başlığının tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Daha sonra püskürtme için hazırlanan cam tabanlar merkezde olacak şekilde bakır blok üzerine yaklaşık 90 cm²'lik bir alana düzgün ve aralıksız olarak dizilmiştir. Bu işlemler bittikten sonra püskürtme odasının penceresi kapatılarak sistem deney için hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan çözeltiler ve karışımlar püskürtme kabininden daha yüksek bir konumda olan çözelti kabına dökülmüştür.

Sıcaklık kontrolü için 0 °C referans sıcaklığı buzlu su ile sağlanmıştır. Buzlu suyun bulunduğu kabın içine, içi cıva dolu iki deney tüpü, her bir deney tüpünün içine de temokuplun referans uçları cıva ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu deney tüplerinden başka kablolar da dijital multimetreye bağlanmıştır.

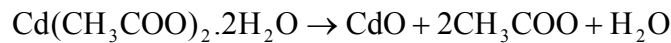
Bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra ısıtıcının anahtarı açılıp, sıcaklık multimetreden kontrol edilmeye başlanmıştır. Taban sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşınca kadar, ısıtma işlemine devam edilmiştir. Taban sıcaklığı istenilen değerden 10-15 °C daha yüksek bir değere getirilmiştir. Çünkü ilk püskürtme anında, püskürtülen çözeltinin sıcaklığı taban sıcaklığından küçük olduğundan gaz akışıyla birlikte tabanda ani sıcaklık düşmelerine neden olmaktadır. Püskürtme işlemi süresince sıcaklık, varyak yardımı ile dengede tutulmaya çalışılmıştır. Ancak ± 5 °C derecelik sapmalara engel olunamamıştır.

İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra azot gazının basıncı 0,2 kg/cm² değerine ayarlanmış ve çözelti çıkış anahtarı açılıp çözelti akış hızı flowmetreden 1 ml/dak değerine ayarlanmıştır.

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

Püskürtme işlemi bittikten sonra, önce çözeltinin anahtarı kapatılmıştır. Sonra ısıtıcı devre dışı bırakılıp, sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirilmiştir. Daha sonra azot gazı kapatılmış ve son olarak da püskürtücü kontrol ünitesi devre dışı bırakılmıştır. Elde edilen filmler bu halde birkaç saat soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sırasında da atık gazların dışarıya çıkması için aspiratör bir müddet açık bırakılmıştır. Soğutma işlemi bittikten sonra elde edilen filmler, bakır bloğun üzerine dizilişine göre aynen hazırlanan bir şablonun üzerine konulmuştur.

CdO yarıiletken filmi, spray pyrolysis yöntemiyle kolaylıkla elde edilebilir. CdO elde etmek için (CH₃COO)₂Cd.2H₂O çözeltisi kullanılır. Spray pyrolysis yöntemiyle CdO filmler elde edilirken cam tabanların yüzeyinde



reaksiyonu meydana gelir (Sravani ve ark., 1994).

Çizelge 3.1 Filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları

| Filmler | Taban Sıcaklığı (°C) | Azot Basıncı (kg/cm ²) | Çözelti Akış Hızı (ml/dak) | Püskürtme Yüksekliği (cm) | Püskürtme Süresi (dak) | Filmlerin Kalınlıkları (nm) |
|------------|----------------------|------------------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|
| CdO | 250 | 0,2 | 1 | 25 | 15 | 158,31 |
| CdO:F(%10) | 250 | 0,2 | 1 | 25 | 15 | 130,51 |
| CdO:F(%12) | 250 | 0,2 | 1 | 25 | 15 | 121,91 |
| CdO:F(%14) | 250 | 0,2 | 1 | 25 | 15 | 124,99 |
| CdO:F(%16) | 250 | 0,2 | 1 | 25 | 15 | 129,49 |
| CdO:F(%18) | 250 | 0,2 | 1 | 25 | 15 | 117,89 |
| CdO:F(%20) | 250 | 0,2 | 1 | 25 | 15 | 109,95 |

3.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

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 terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki aşamada yapılmıştır. Cam tabanlar püskürtme işleminden önce tek tek tartılıp tabanları numaralandırılmıştır. Aynı cam tabanlar, üzerine film oluşturulduktan sonra tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam kütlelerinde oluşan filmlerin kütlelerini vermektedir. Filmlerin kalınlıklarını (w) hesaplamak için

$$w = \Delta m / S \cdot \rho_f \quad (3.1)$$

formülü kullanılmıştır. Burada;

Δm , filmin kütlesi,

ρ_f , filmin yoğunluğu,

S, cam yabının yüzey alanını

göstermektedir. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiştir. Flor katkılanmasıyla mümkün olabilecek yoğunluk değişimi ihmal edilmiştir. Çünkü kristal yapı değişmemiştir ve oksijen ve florun atomik ağırlığı birbirine çok yakındır.

Çizelge 3.1'den görüldüğü gibi filmler aynı püskürtme sürelerinde elde edilmiş olmasına rağmen kalınlıkları farklıdır. Tartı metodu ile kalınlık hesaplandığından film kalınlıklarının aynı olduğunu söyleyebiliriz. Her ne kadar spray çözeltisinin film oluşturacak cam tabanların ortasına gelmesi ayarlanmışsa da sapmalar olabilir.

4.CdO FİLMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

4.1. Giriş

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının yada moleküllerin katıya özgü olacak şekilde ve belli bir geometrik düzende bir araya gelmesiyle oluşur. Kristal yapının varlığı ve kristal yapı içerisindeki atomların dizilişleri, x-ışını kırınım desenleri kullanılarak, ilk kez Max von Laue tarafından incelenmiştir (Cullity, 1966).

Katıların kristal yapıları ile ilgili araştırmalar 1895 yılında Konrad von Röntgen tarafından x-ışınlarının keşfedilmesi ile başlamıştır. X-ışınları, görünür ışınlar gibi elektromagnetik dalgalardır ve görünür ışınlardan çok daha fazla girgindirler. Görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki uzaklıklarla kıyaslandığında oldukça büyüktür. X-ışınlarının dalga boyları, görünür ışınlardan daha küçüktür. Bu ışınların dalga boylarının kristaldeki atomlar arası mesafe mertebesinde olması, kristal hakkında bilgi edinmeye imkan vermektedir. Bu nedenle, x-ışınları, kristal yapı analizi çalışmalarında çok önemli bir yer tutmaktadır.

4.2. X-Işını Kırınımı

X-ışınları, vakumda hızlı elektronlarla metal hedeflerin bombardıman edilmesi sonucunda oluşmaktadır. Bir x-ışının enerjisi, dalga boyu ile ters orantılı olup, enerjisi $E = hc/\lambda$ ile verilmektedir. X-ışınlarının dalga boyları 0,1 Å ile 100Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0,2 Å ile 2,5 Å arasındaki dalga boylu x-ışınları kullanılır.

Bir kristalde x-ışınları kırınımı üç farklı yöntemle elde edilebilir. Bu yöntemler arasındaki farklılıklar kullanılan numune ve ışıktan kaynaklanmaktadır. Bu yöntemler, Laue yöntemi döner kristal yöntemi, ve toz yöntemidir.

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 1mm boyutlarında tek (single) 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 filmin 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. Dezavantajı 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 yönlendirilmiş 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 rastgele yöneldiğinden, hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Tüpün içindeki örnek tüple beraber tüpün ekseni 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

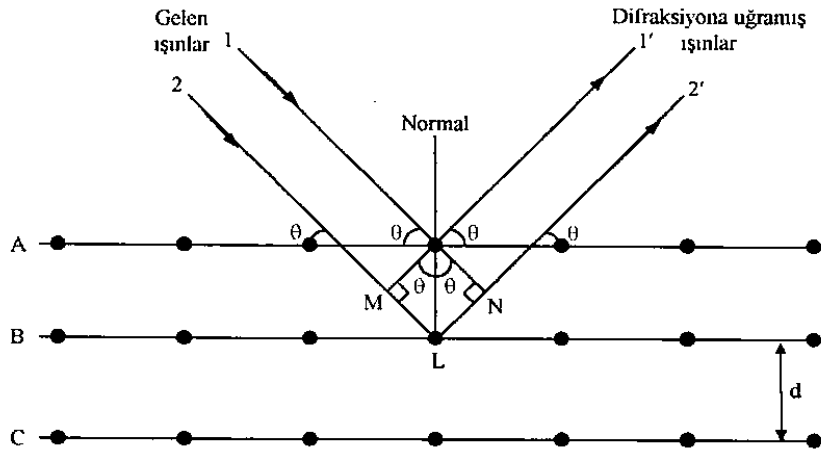
önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir (Cullity 1996; Dikici 1993).

Toz yönteminin en büyük avantajı tek kristal kullanmadan kırınım desenleri bulmayı mümkün kılmasıdır. Spray pyrolysis yöntemiyle elde edilen flor katkılı ve katkısız CdO filmlerin kristal yapıları, toz yöntemi kullanılarak elde edilen x-ışını kırınım desenlerinden elde edilmiştir. Bu çalışmada dalga boyu 1,541 Å olan CuK_{α} olan tek dalga boyulu x-ışınları kullanılmıştır.

Tek dalgaboylu x-ışınları, kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından yansır. Kristal düzlemlerdeki bu saçılmalar, düz ayna üzerine düşen ışınların yansımaya benzetilebilir. Ancak iki olay, fiziksel olarak farklıdır. Eğer materyal içerisindeki atomlar; gelişigüzel dağılmışlarsa, bu durumda; atomlar tarafından saçılan ışınlar arasında tesadüfi bir faz bağıntısı bulunur. Bunun anlamı, saçılmış herhangi iki ışın arasındaki faz farkının, sıfır ile bir dalga boyu arasındaki değerleri alma olasılığı, her zaman birbirine eşit olacaktır. Böylece, ne yapıcı ne de yıkıcı girişim oluşmayacaktır. Diğer taraftan materyal kristal yapıya sahip ise ve saçılan ışınlar “Bragg yansıması” koşulunu sağlıyor ise, bu ışınlar aynı fazda saçılacaktır. Yani, bu ışınlar, kristaldeki atomlara ait elektronları aynı frekansta titreşmeye zorlar ve bunun sonucunda, elektronlar, her yönde aynı dalga boyunda ışın yayırlar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunur ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Aynı frekansta ışına yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınlar bazı yönlerde birbirini kuvvetlendirirken, bazı yönlerde ise zayıflatır. Yani bu ışınlar yapıcı ve yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş olan ışınlar, bir fotoğraf filminin üzerinde görünür hale getirilebilir. (Şenvar ve Alpaut, 1980). Kristal yapıda meydana gelen bu saçılmalar, “difraksiyon” olarak adlandırılır ve difraksiyona uğramış ışınların bağlı bulunduğu kurallar ise, Bragg yasası ile verilir.

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 (Kittel, 1996). X-ışınları kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelsin ve atomların paralel düzlemleri arasındaki uzaklıkta d_0 olsun. Kristale gelen 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 1 nolu ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır.



Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması

$$\text{Yol Farkı} = \overline{ML} + \overline{LN} = d \sin \theta + d \sin \theta$$

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 ; gelen x-ışının dalga boyunu göstermektedir.

Düzlemler arası mesafe d'yi kübik yapı için örgü parametresi a' ya bağlayan ifade,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.2)$$

ile verilir. Burada,

hkl; Miller indisleri

a; örgü parametresini gösterir.

Her bir kırınım düzlemi için (4.1) ve (4.2) ifadeleri kullanılarak örgü parametreleri (a) hesaplanarak çizelge 4.1' de gösterilmiştir. Gözlenen katkısız CdO filminin örgü parametresi standart değeri olan 4,697 Å değerinden büyük olduğu gözlenmiştir (PDF Kart No:005-0640).

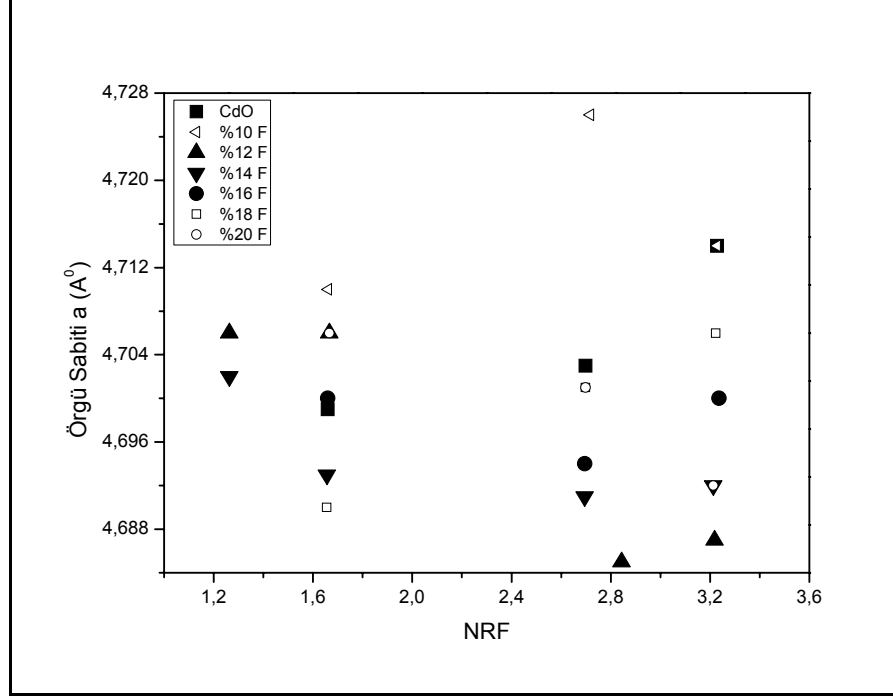
(4.3) eşitliği ile tanımlanan Nelson-Riley fonksiyonu her bir kırınım düzlemi için hesaplanarak çizelge 5.1' de verilmiştir.

$$NRF = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (4.3)$$

Çizelge 4.1. Numunelerin örgü parametreleri ve Nelson-Riley fonksiyonları

| hkl | CdO NRF a(Å) | %10 NRF a(Å) | %12 NRF a(Å) | %14 NRF a(Å) | %16 NRF a(Å) | %18 NRF a(Å) | %20 NRF a(Å) |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| (111) | 3,228 4,714 | 3,228 4,717 | 3,219 4,687 | 3,213 4,692 | 3,236 4,697 | 3,223 4,706 | 3,213 4,692 |
| (200) | 2,698 4,703 | 2,718 4,726 | 2,844 4,685 | 2,695 4,691 | 2,695 4,694 | 2,698 4,701 | 2,698 4,701 |
| (220) | 1,660 4,699 | 1,662 4,710 | 1,666 4,706 | 1,656 4,693 | 1,660 4,695 | 1,655 4,690 | 1,666 4,706 |
| (311) | | | 1,263 4,706 | 1,263 4,702 | | | |

Mükemmel bir polikristal materyalde, Nelson-Riley fonksiyonunun örgü parametresi değişim grafiğinde, her düzlem için, bütün noktalar aynı hat üzerinde olması gerekir ve bu değişim grafiği Şekil 4.2' de verilmiştir. Hesaplanan tüm noktaların aynı hat üzerinde olmadığı ve numunelerin gerilmesinin söz konusu olduğu söyleyebiliriz.



Şekil 4.2. CdO:F numunelerinin örgü parametrelerinin NRF² ye göre değişimi.

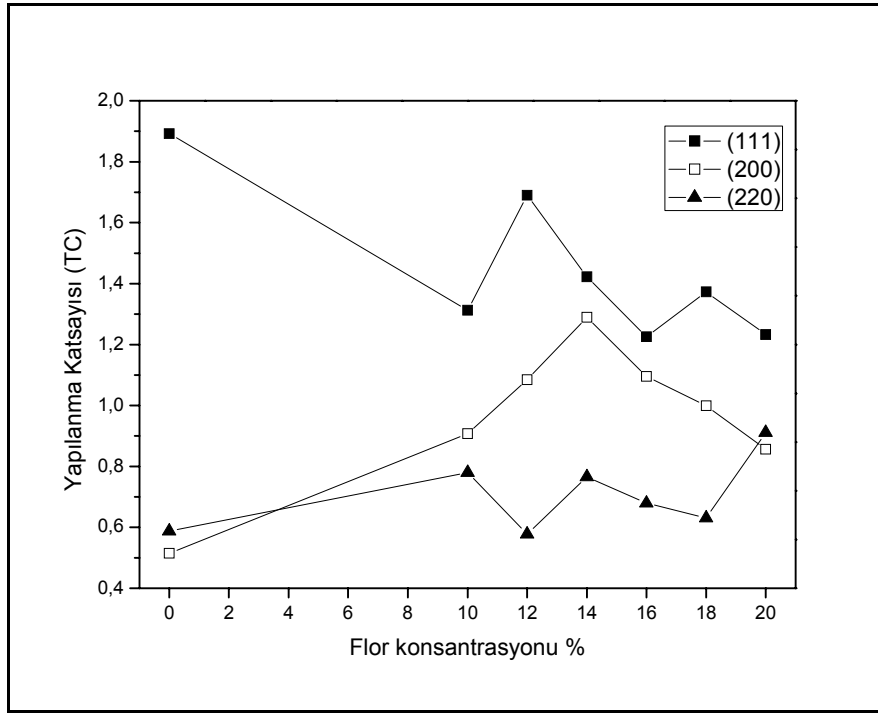
Numunelerin mümkün olan tercihli yönelmelerini incelemek için, (4.4) ifadesi kullanılarak bütün (hkl) düzlemleri için yapılanma katsayıları hesaplanmıştır.

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{(1/N) \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (4.4)$$

Burada,

- $I_0(hkl)$; (hkl) düzlemlerinin standart şiddetini,
- $I(hkl)$; (hkl) düzlemlerinin gözlemlenen şiddetini,
- N, kırınım piklerinin sayısını göstermektedir.

Flor konsantrasyonuna bağlı olarak (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait yapılanma katsayılarının değişim grafiği Şekil 4.3’ te verilmiştir. Tercihli yönelme için yapılanma katsayısının 1’ den büyük olması gerekir. Şekilden görüldüğü gibi numunelerin tercihli yönelmesi [111] doğrultusu boyunca olduğu açıktır. %12, %14 ve %16 F katkılı filmlerde [200] doğrultusu buyunca tercihli yönelimin de olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Flor konsantrasyonun yapılanma katsayısı ile değişimi.

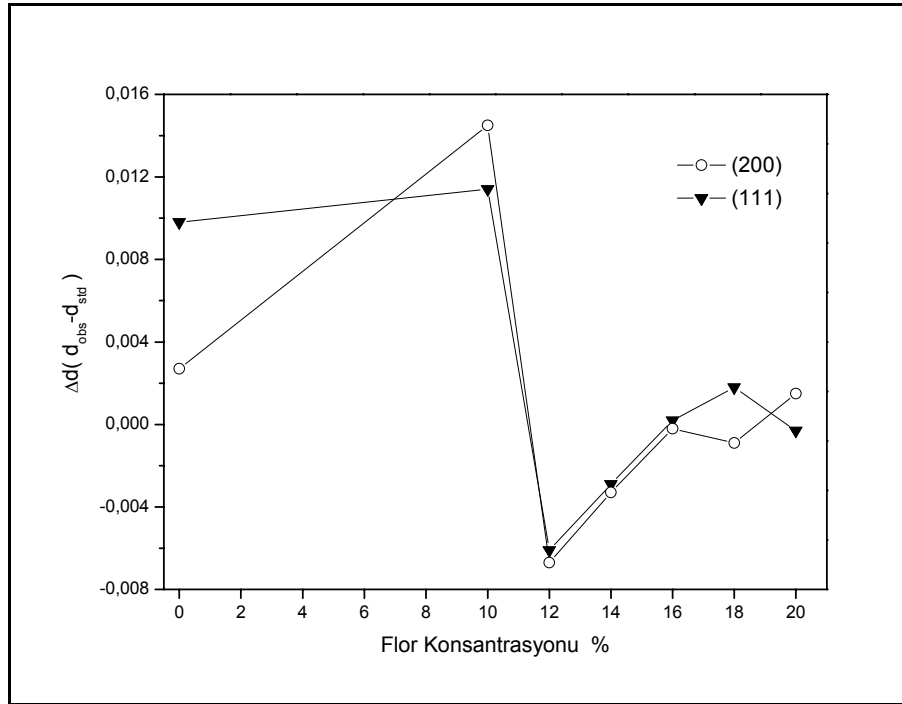
Katkısız ve Flor katkılı CdO filmlerinde aynı düzlemler için pik veren açı değerlerinde çok küçük açılarda kaymalar olmuştur. Bu kaymaların sonucu olarak gözlenen d değerlerinde farklar oluşmuştur.

Çizelge 4.2’ de CdO:F filmleri için PDF Kart No:005-0640 verilerine dayanarak standart ve gözlenen d değerleri arasındaki Δd farkları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin (111) ve (200) düzlemleri boyunca Δd değerleri.

| | CdO | % 10 | % 12 | % 14 | % 16 | % 18 | % 20 |
|-----------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $\Delta d(111)$ | 0,0098 | 0,0114 | -0,0061 | -0,0029 | 0,0002 | 0,0018 | -0,0003 |
| $\Delta d(200)$ | 0,0027 | 0,0145 | -0,0067 | -0,0033 | -0,0002 | -0,0009 | 0,0015 |

Şekil 4.4' te (111) ve (200) düzlemleri için flor konsantrasyonuna bağlı olarak gözlenen ve standart d değerleri arasındaki fark olan Δd değişimleri verilmiştir.



Şekil 4.4. Flor konsantrasyonuna bağlı olarak Δd değişimleri

%14 F konsantrasyonuna kadar olan numunelerdeki sapmadaki artış, örgüdeki oksijen boşluklarından kaynaklanıyor olabilir. %16, %18, %20 F katkılı numunelerdeki sapmadaki azalma ise kristalin iyileşmesi anlamına gelir ki, oksijen boşluklarının yerini flor atomlarının işgal etmesiyle açıklanabilir.

4.3. Katkısız CdO ve F Katkılı CdO Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri

Katkısız CdO ve F katkılı CdO filmlerinin X-ışını kırınım desenleri bilgisayar kontrollü RIGAKU RINT 2000 Series X-Ray Diffractometer cihazı ile $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ dalga boylu CuK_α radyasyonu kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin kırınım desenleri $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ açı aralıklarında elde edilmiştir. Açı değerleri $0,02^\circ$ 'lik adımlarla arttırılmıştır. Kırınım desenlerinin 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. Pik şiddetlerinin küçük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin geniş olması ise materyalin amorf yapıya daha yakın olması anlamına gelir. Bu çalışmada elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenlerinde piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri verilmiştir.

Şekil.4.5' te $250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Bu taban sıcaklığında (111), (200), (220) düzlemlerine ait pikler tespit edilmiştir. Kırınım deseninde yer alan CdO bileşiğinin kübik yapısına ait olan bu piklerin varlığı filmlerin polikristal yapıda olduğunu gösterir. Ancak kırınım desenindeki bazı piklerin hangi düzlemlerden yansımalarının sonucu olduğu belirlenememiştir. $250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında üretilen filmlerin tercihli yöneliminin [111] doğrultusu boyunca olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.6' da $250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %10 F katkılı CdO yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. (111) düzleminden elde edilen yansımaya ait pikin şiddeti en fazla olanıdır. $250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen katkısız filmlerin kırınım desenleriyle karşılaştırıldığında (111) düzleminden elde edilen pikin şiddeti azalmış, (200) ve (220) düzlemlerinden elde edilen piklerin şiddeti artmıştır. Kırınım deseninde yer alan CdO bileşiğinin kübik yapısına ait olan bu piklerin varlığı materyalin polikristal yapıda olduğunu gösterir.

Şekil 4.7’de $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %12 F katkılı CdO yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %10 F katkılı CdO filmlerinin kırınım desenleriyle karşılaştırıldığında (111), (200) ve (220) düzlemlerinden elde edilen piklerin şiddeti artmıştır. Kırınım deseninde yer alan CdO bileşiğinin kübik yapısına ait olan bu piklerin varlığı materyalin polikristal yapıda olduğunu gösterir.

Şekil 4.8’te $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %14 F katkılı CdO yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Bu filmin kırınım deseninde (111), (200), (220), ve (311) düzlemlerinden pikler elde edilmiştir. Kırınım deseninde yer alan CdO bileşiğinin kübik yapısına ait olan bu piklerin varlığı materyalin polikristal yapıda olduğunu gösterir.

Şekil 4.9’da $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %16 F katkılı CdO yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. (111), (200) ve (220) düzlemlerinden elde edilen piklerin şiddeti katkısız, %10, %12, %14, F katkılı filmlerden elde edilen piklerin şiddetine azalma göstermiştir. Kırınım deseninde yer alan CdO bileşiğinin kübik yapısına ait olan bu piklerin varlığı materyalin polikristal yapıda olduğunu gösterir.

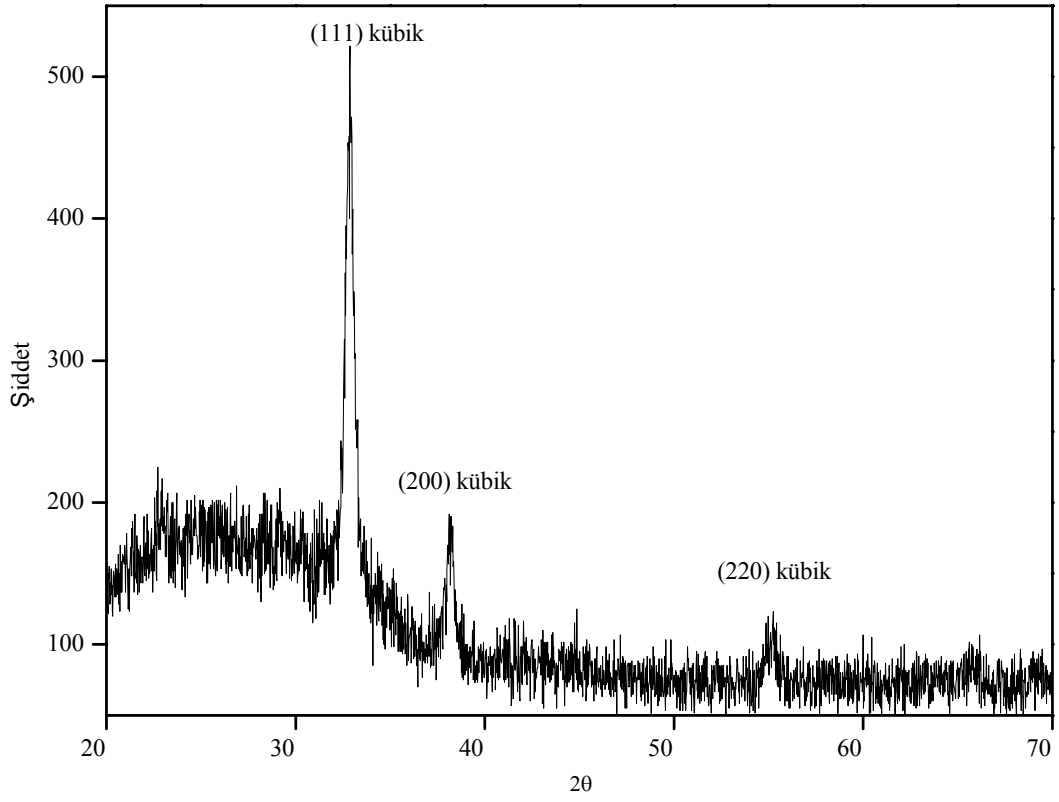
Şekil 4.10’da $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %18 F katkılı CdO yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. %16 F katkılı CdO filminin kırınım deseniyle karşılaştırıldığında, (200) düzleminden elde edilen pikin şiddeti azalmıştır. (111) ve (220) düzlemlerinden elde edilen pikin şiddetleri hemen hemen aynıdır. Kırınım deseninde yer alan CdO bileşiğinin kübik yapısına ait olan bu piklerin varlığı materyalin polikristal yapıda olduğunu gösterir.

Şekil 4.11’de $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %20 F katkılı CdO yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. %18 F katkılı CdO filminin kırınım deseniyle karşılaştırıldığında, (200) düzleminden elde edilen pikin şiddeti azalmıştır. (111) ve (220) düzlemlerinden elde edilen pikin şiddetleri hemen hemen aynıdır. Kırınım deseninde yer alan CdO bileşiğinin kübik yapısına ait olan bu piklerin varlığı materyalin polikristal yapıda olduğunu gösterir.

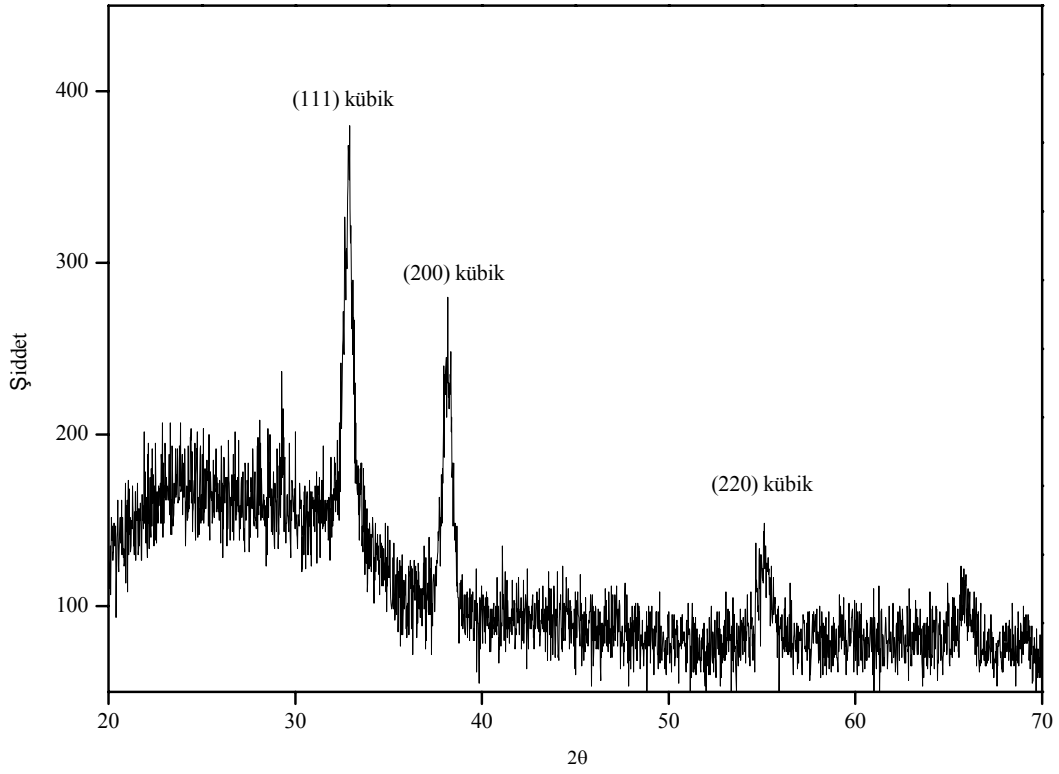
CdO, %10 F, %12 F, %14 F katkılı CdO filmlerinden elde edilen piklerin şiddeti karşılaştırıldığında, (200) ve (220) düzlemlerinden elde edilen piklerin şiddeti giderek artmıştır. %14 katkı oranına sahip filmlerde en büyük değere

ulaşmıştır. %16 ,%18, %20 F katkılı CdO filmlerinden elde edilen (200) düzlemlerinden yansıyan pikin şiddeti azalmış, (220) düzlemlerinden elde edilen piklerin şiddeti hemen hemen aynıdır.

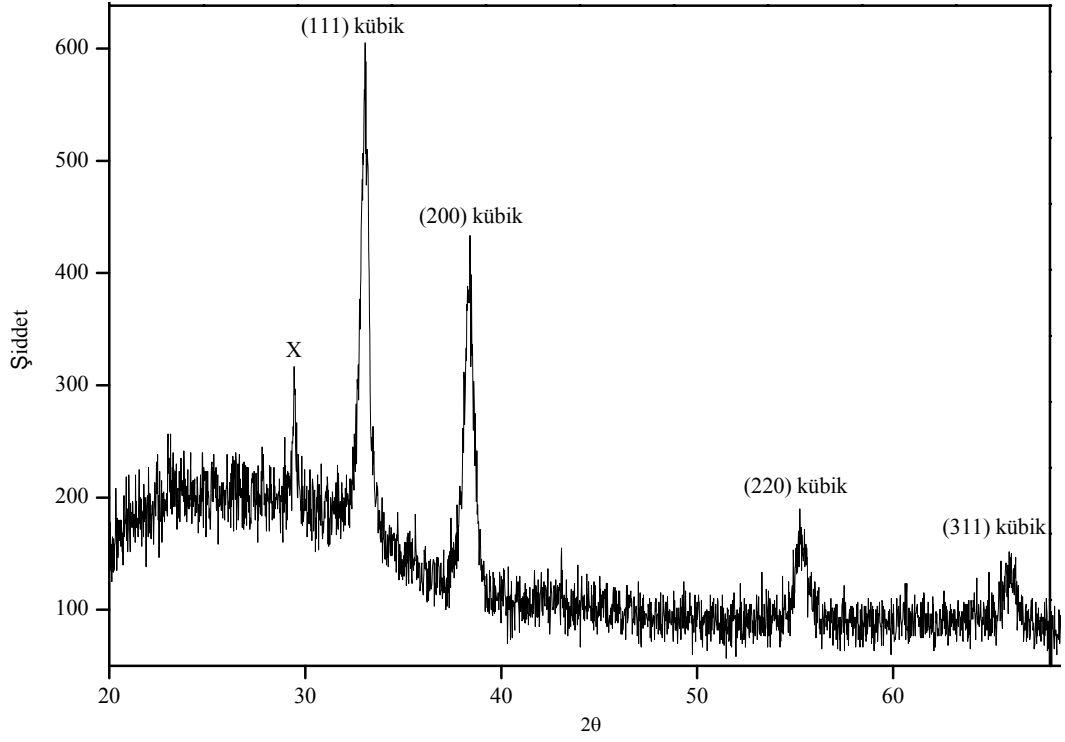
Şekil 4.7’ deki $2\theta=29,456^\circ$, şekil 4.8’ deki $2\theta=29,379^\circ$, ve şekil 4.11’deki $2\theta=29,421^\circ$ açı değerine sahip pik, Cd_4OF_6 ($2\theta=28,986^\circ$) ile CdF_2 ($28,662^\circ$) piklerine ait olabilir. Ancak bunları destekleyecek diğer pikler spektrumda yer almadığı için kesin karar vermek mümkün olmaktadır. ancak flor fazlalığı ve CdO ana maddesi sebebiyle Cd_4OF_6 ‘ ya ait olduğu düşünülmektedir.



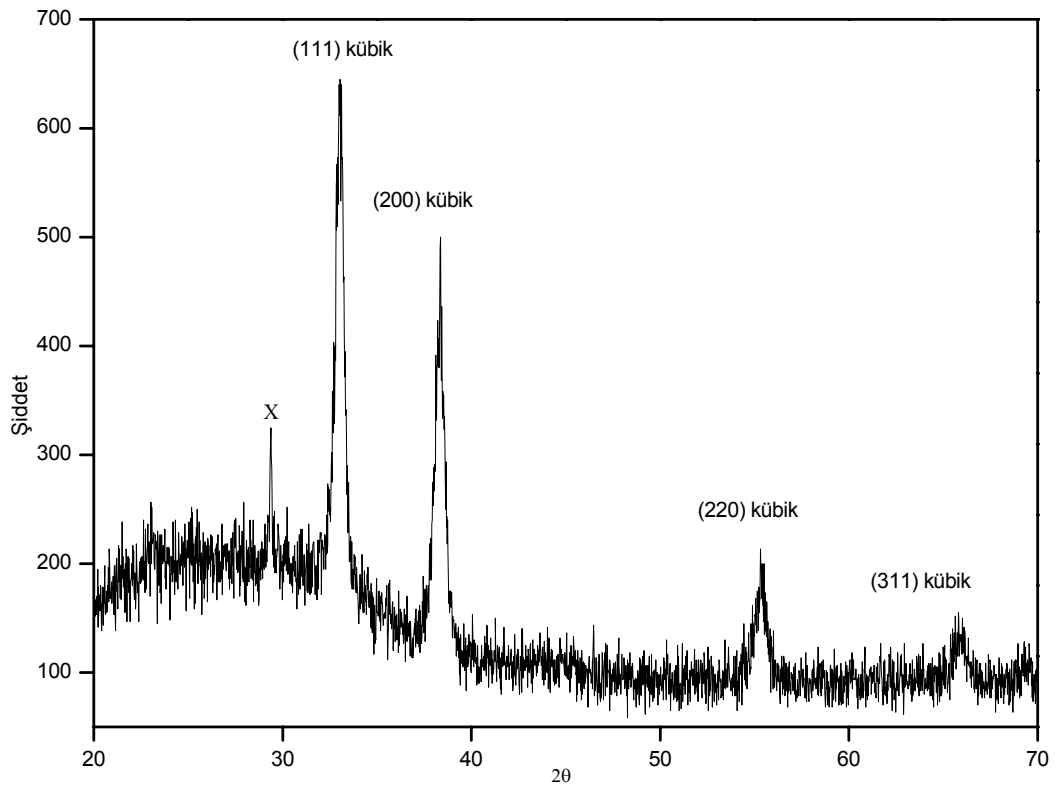
Şekil.4.5. $T=250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin x-ışını kırınım deseni



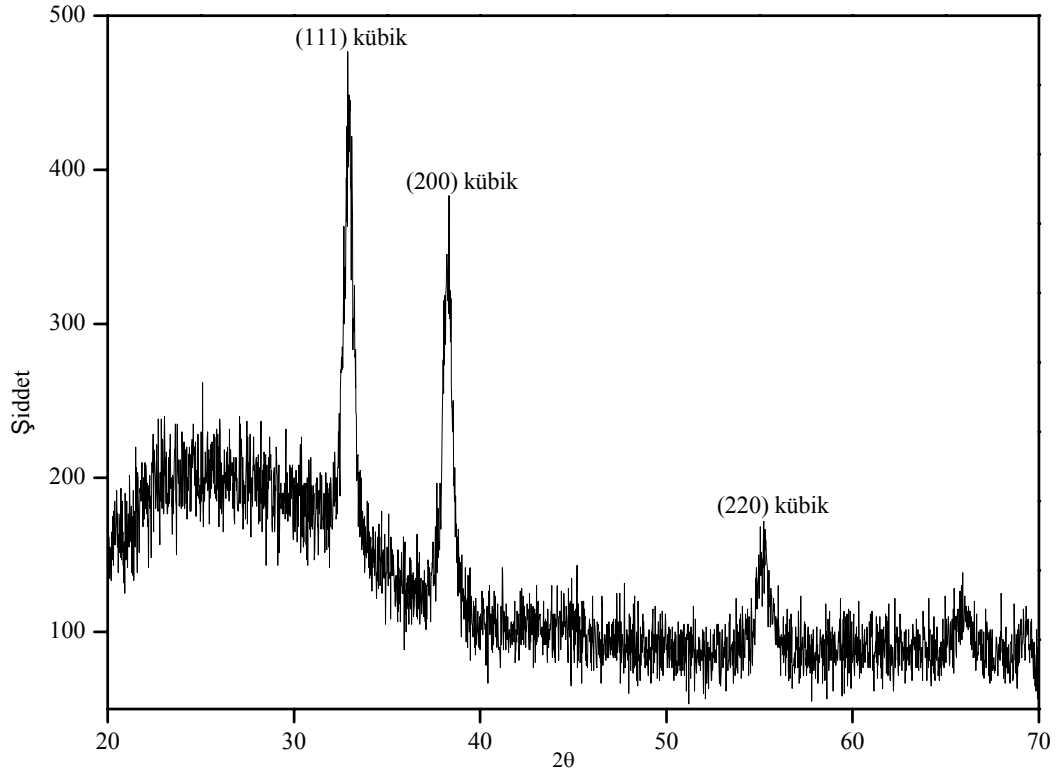
Şekil.4.6. $T=250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %10 F katkılı CdO filminin x-ışını kırınım deseni



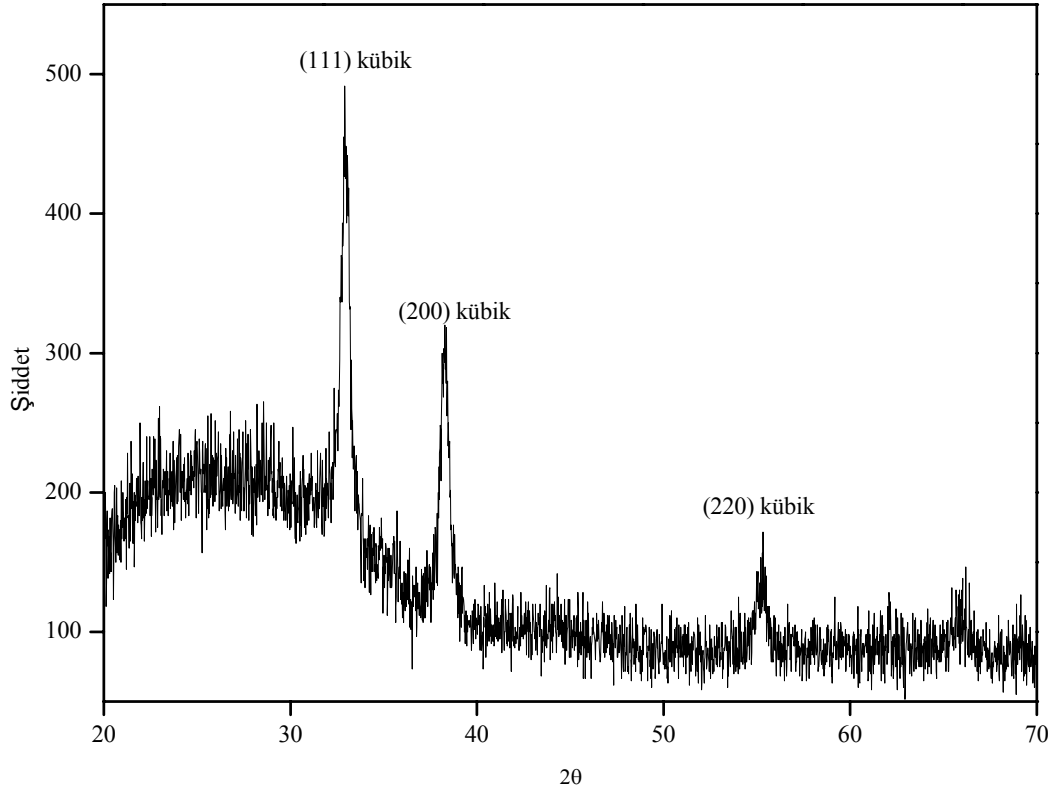
Şekil.4.7. $T=250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %12 F katkılı CdO filminin x-ışını kırınım deseni



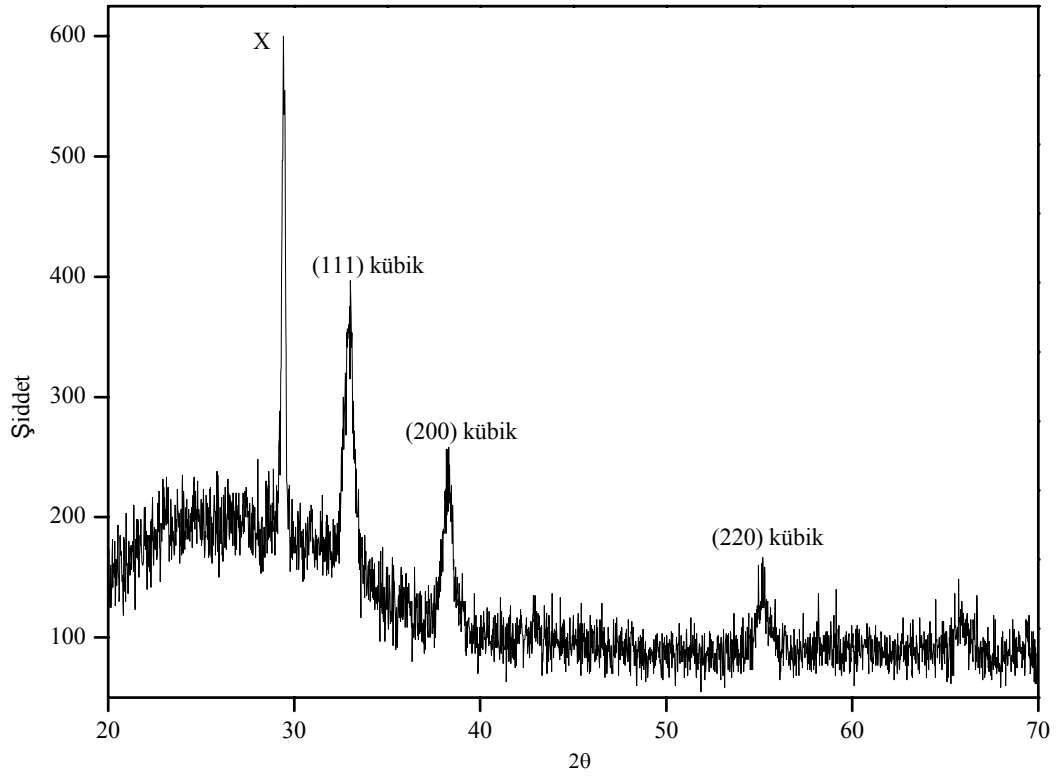
Şekil.4.8. $T=250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %14 F katkılı CdO filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil.4.9. $T=250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %16 F katkılı CdO filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil.4.10. $T=250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %18 F katkılı CdO filminin x-ışın kırınım deseni



Şekil.4.11. $T=250 \pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen % 20 F katkılı CdO filminin x-ışını kırınım deseni

5. CdO FİLMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

5.1. Giriş

Yarıiletken materyallerin absorpsiyon spektrumlarının elde edilmesi, bu materyallerin bant aralıklarını öğrenmenin en kolay yoludur. Bu spektrumları inceleyerek, yarıiletkenin hem yasak enerji aralığını hem de bant tipi hakkında bilgi sahibi olunur. Bir materyale gelen elektromagnetik dalgalar ile bu materyalde bulunan elektriksel yüklerin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı absorpsiyon olarak adlandırılır. Bu enerji kaybı, materyalin atomları tarafından kullanılır. Absorpsiyon süresince, 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 verir.

Kalınlığı x olan herhangi bir materyal üzerine elektromagnetik dalga etki ettiği zaman absorpsiyon,

$$I^1 = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.1)$$

bağıntısı ile verilir (Cullity, 1966). Burada, I_0 ; materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti, I^1 ; x kalınlıklı materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddeti ve α ise; lineer absorpsiyon katsayısı olarak ifade edilir. Denklem (5.1)' e göre, lineer absorpsiyon katsayısı büyüdükçe, materyali geçen elektromagnetik dalganın şiddeti o derece azalır. Ayrıca, lineer absorpsiyon katsayısı α , materyalin yapısına ve elektromagnetik dalganın dalga boyuna bağlıdır.

5.2. Temel Absorpsiyon Olayı

Yarıiletkenlerde en önemli absorpsiyon olayı, elektronların valans bandından iletim bandına geçmesiyle oluşur. Bu nedenle, bu olay, temel absorpsiyon olayı olarak adlandırılmaktadır.

Temel absorpsiyon olayında, bir elektron, materyale gelen elektromagnetik dalgadan bir foton absorplayarak, valans bandından iletim bandına geçer. Bu transfer sonucu, valans bandında bir hol oluşur. Bu durumda, absorbe edilen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit yada bu değerden büyük olmalıdır.

$$\lambda_g \leq hc/E_g \quad (5.2)$$

Burada;

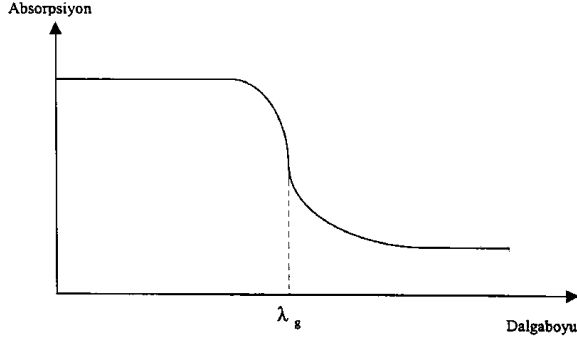
h: Planck sabitini,

c: ışık hızını

göstermektedir.

Bu eşitlikte λ_g yasak enerji aralığına eşit olan fotonun dalgaboyudur. Bu dalgaboyu değerinden daha küçük dalgaboylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalgaboylu fotonlar soğurulmadan geçerler

Yarıiletken için temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Şekil 5.1' den görüldüğü gibi λ_g dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenir ve λ_g ' den sonra bir denge değerine ulaşılır. 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 5.1. Yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu

Yarıiletkenlerin temel absorpsiyon sınırında,

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

olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

5.2.1. Direkt bant geçişi

Direkt bant geçişi, elektronun valans bandından iletim bandına, dalga vektöründe veya momentumunda değişiklik olmaksızın geçmesiyle meydana gelir. Yani, geçişten önceki momentum, geçişten sonraki momentuma eşittir. Bu geçişte, elektron valans bandından iletim bandına geçerken, valans bandında hol meydana gelir. Bu durumda, bu geçiş için $\vec{k} = 0$ 'da momentum korunum ifadesi,

$$\hbar \vec{k}_e + \hbar \vec{k}_h = 0 \quad (5.3)$$

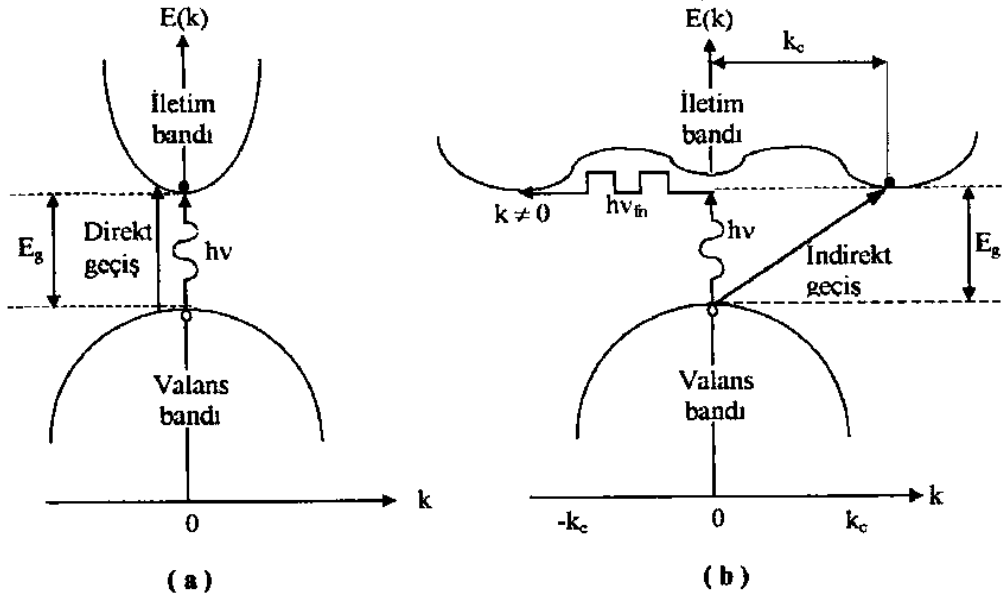
bağıntısı ile verilir. Burada, $\hbar \vec{k}_e$ ile $\hbar \vec{k}_h$, sırasıyla elektronun ve holün kristal içerisindeki sahip oldukları kristal momentumlarıdır ve \vec{k}_e ile \vec{k}_h ise, sırasıyla elektrona ve hole eşlik eden dalga vektörleridir. Ayrıca, direkt bant geçişinde, yarıiletkendeki bir valans elektronu, enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerine eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurduğu zaman, valans bandından iletim bandına geçer. Böylece, direkt bant geçişinde,

enerji korunumu da sağlanmaktadır. Bu durumda, direkt bant geçişinde, frekansı ν olan bir fotonun enerjisi, enerjinin korunumuna göre,

$$h\nu = E_e - E_h \geq E_c - E_v \quad \text{ve ya} \quad hc/\lambda = E_e - E_h \geq E_g \quad (5.4)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, E_e ve E_h sırasıyla elektronun ve holün, iletim ve valans bantlarında, herhangi bir konumdaki enerjileridir. E_c ve E_v ise, sırasıyla $\vec{k} = 0$ 'da iletim bandının alt ve valans bandının üst enerji seviyeleridir. Böylece, direkt bant geçişinde enerji de korunmaktadır.

Şekil 5.2.a.'da, şematik olarak valans bandından iletim bandına olan direkt bant geçişi görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, direkt bant geçişinde, yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu aynı doğrultudadır. Bunun anlamı, enerji-momentum uzayında dalga vektöründeki değişim sıfırdır ($\Delta \vec{k} = 0$).



Şekil 5.2. Bir yarıiletkende, (a) direkt bant geçişinin ve (b) indirekt bant geçişinin şematik gösterimleri (Kittel, 1986).

Direkt bant geçişinde, eksiton oluşumu veya elektron-hole etkileşmesi ihmal edilirse, temel absorpsiyon spektrumuna göre, absorpsiyon katsayısı α ile gelen fotonun enerjisi $h\nu$ arasındaki bağıntı,

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad (5.5)$$

ile verilir (Mott and Davis, 1971; Omar, 1975; Sze, 1981; Zor, 1982). Burada, n direkt bant geçişli bir yarıiletken için $1/2$ (izinli geçiş) veya $3/2$ (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabiti ifade etmektedir (Mott and Davis, 1971). Denklem (5.7) 'de, $\alpha h\nu$ ' yü sıfır yapan değer, yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir. CdS, CdSe, GaAs, ZnS ve InSb gibi materyaller, direkt bant yapısına sahiptir.

5.2.2. İndirekt bant geçişi

İndirekt bant geçişinde, iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerinde değildir. Bu durumda elektron valans bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan (direkt) bir geçiş yapamaz. Bunun anlamı, enerji-momentum uzayında dalga vektöründeki değişim sıfırdan farklıdır ($\Delta \vec{k} \neq 0$). Şekil 5.2.b.'de indirekt bant geçişi gösterilmiştir.

Böyle bir geçişte, iki basamak söz konusudur. Valans bandından iletim bandına geçen elektron hem bir foton absorbe eder ve ardından bir fonon soğurulur veya yayımlanır. Foton, elektronun iletim bandına geçebilmesi için yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar ya da bu değerden daha büyük olan gerekli enerjiyi sağlarken, fonon ise bu geçişte momentum korunumu için gerekli momentumu sağlar (Omar, 1975). Çünkü absorplanan fotonun momentumu elektronun momentumundan oldukça küçüktür. Bu durumda, bu geçiş için momentum korunum ifadesi,

$$\hbar \vec{k} = \hbar \vec{k}_c \pm \hbar \vec{k}_m = 0 \quad (5.6)$$

bağıntısı ile verilir (Kittel, 1986). Burada, \vec{k} ile \vec{k}_{fn} , sırasıyla fotona ve fonona eşlik eden dalga vektörleridir ve \vec{k}_c ise, momentum uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Ayrıca, indirekt bant geçişinde, enerji korunumu sağlandığı için, frekansı ν olan bir foton için enerjinin korunum bağıntısı,

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (5.7)$$

ile verilir. Burada, $h\nu_{fn}$ fonon enerjisidir. Fonon, kristaldeki örgü noktalarının titreşimidir. Ayrıca, bu son denklemdaki, (+) işareti fonon yayımlanarak ve (-) işareti ise fonon absorplanarak yapılan geçişleri ifade etmektedir.

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

$$\alpha h\nu \sim \frac{(h\nu - E_g + h\nu_{fn})^n}{\exp\left(\frac{h\nu_{fn}}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - h\nu_{fn})^n}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{fn}}{kT}\right)} \quad (5.8)$$

şeklinde verilir. Burada, orantının sağ tarafındaki iki ayrı terim, sırasıyla, fonon absorpsiyonunu ve fonon yayımlanmasını ifade eder. n ise, indirekt bant geçişli bir yarıiletken için 2 (izinli geçiş) veya 3 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir (Mott and Davis, 1971).

5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

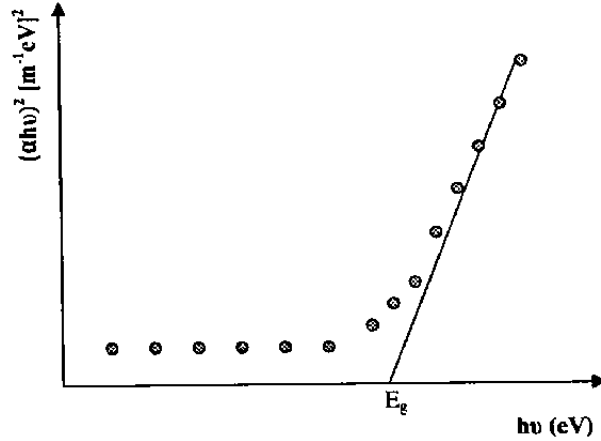
CdO filmlerinin ve F katkılı CdO filmlerinin yasak enerji aralığının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Optik absorpsiyon yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra bant

yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemle bant aralığı belirlemede absorpsiyon katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki

$$\alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (5.9)$$

bağıntısından yararlanır.

Absorpsiyon yöntemiyle materyalin yasak enerji aralığını bulmak için $(\alpha h\nu)^{1/n}$ nin $h\nu$ ' ye göre değişim grafiği çizilir (Şekil 5.3). Bu değişimin lineer kısmı için çizilen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği noktadaki $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ enerji değeri incelenen materyalin yasak enerji aralığını verir. Önceki kesimde de belirtildiği gibi (5.9) denkleminde $n=2, 3$ ise materyal direkt bant aralığına yada $n=1/2, 3/2$ ise indirekt bant aralığına sahip olacaktır.



Şekil.5.3. $(\alpha h\nu)^{1/n}$ nin $h\nu$ ' ye göre değişimi

5.4. Katkısız ve Flor Katkılı CdO Filmlerin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

Spray pyrolysis yöntemiyle elde edilen katkısız ve F katkılı CdO filmlerin temel absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV - 2450 Spectrophotometer cihazı ile 190-900 nm tarama bölgesinde elde edilmiştir.

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

Şekil 5.5' te $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi (b)'de görülmektedir. Absorbans 600 nm dalga boyundan başlayarak 480 nm dalga boyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir. Materyal 600 nm dalga boyundan büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen, 480 nm dalga boylarından küçük dalga boylarında ise soğurucu özellik göstermiştir. Şekil 5.4.(b)'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını verir. Bu değer 2,38 eV' tur.

Şekil 5.6' da $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %10 F katkılı CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi (b)'de görülmektedir. Absorbans 500 nm dalga boyundan başlayarak 400 nm dalga boyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir. Materyal 500 nm dalga boyundan büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen, 400 nm dalga boylarından küçük dalga boylarında ise soğurucu özellik göstermiştir. Şekil 5.5.(b)'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını verir. Bu değer 2,60 eV' tur.

Şekil 5.7' de $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %12 F katkılı CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi (b)'de görülmektedir. Absorbans 500 nm dalga boyundan başlayarak 400 nm dalga boyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir. Materyal 500 nm dalga boyundan büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen, 400 nm dalga boylarından küçük dalga boylarında ise soğurucu özellik göstermiştir. Şekil 5.6.(b)'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını verir. Bu değer 2,64 eV' tur.

Şekil 5.8' de $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %14 F katkılı CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv 'ye göre değişimi (b)'de görülmektedir. Absorbans 480 nm dalga boyundan başlayarak 400 nm dalga boyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir. Materyal 480 nm dalga boyundan büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen, 400 nm dalga boylarından küçük dalga boylarında ise soğurucu özellik göstermiştir. Şekil 5.7.(b)'deki grafiğin lineer kısmının hv eksenini $(\alpha hv)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını verir. Bu değer 2,71 ev' tur.

Şekil 5.9' da $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %16 F katkılı CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv 'ye göre değişimi (b)'de görülmektedir. Absorbans 480 nm dalga boyundan başlayarak 380 nm dalga boyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir. Materyal 480 nm dalga boyundan büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen, 380 nm dalga boylarından küçük dalga boylarında ise soğurucu özellik göstermiştir. Şekil 5.8.(b)'deki grafiğin lineer kısmının hv eksenini $(\alpha hv)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını verir. Bu değer 2,73 eV' tur.

Şekil 5.10' da $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %18 F katkılı CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv 'ye göre değişimi (b)'de görülmektedir. Absorbans 480 nm dalga boyundan başlayarak 380 nm dalga boyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir. Materyal 480 nm dalga boyundan büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen, 380 nm dalga boylarından küçük dalga boylarında ise soğurucu özellik göstermiştir. Şekil 5.9.(b)'deki grafiğin lineer kısmının hv eksenini $(\alpha hv)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını verir. Bu değer 2,78 eV' tur.

Şekil 5.11' de $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %20 F katkılı CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv 'ye göre değişimi (b)'de görülmektedir. Absorbans 480 nm dalga boyundan başlayarak 400 nm dalga boyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir. Materyal 480 nm dalga boyundan büyük dalga boylarında hemen

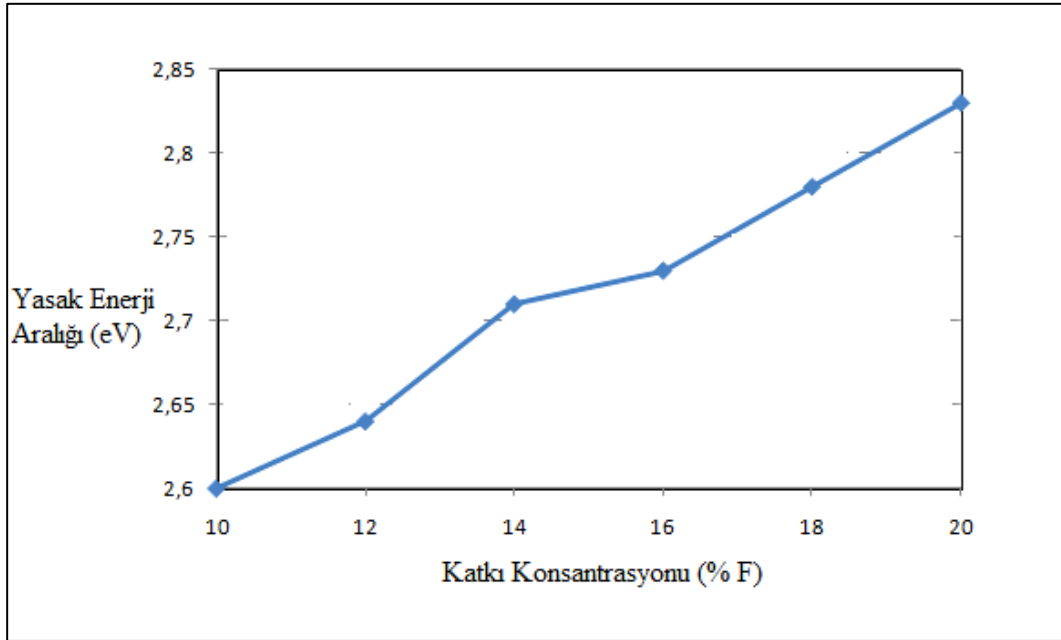
hemen geçirgen, 400 nm dalga boylarından küçük dalga boylarında ise soğurucu özellik göstermiştir. Şekil 5.10.(b)'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını verir. Bu değer 2,83 eV' tur.

Çizelge 5.1'de $250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO filmler için bulunan yasak enerji aralığı değerleri verilmiştir. Yapılan F katkısının CdO filmlerin yasak enerji aralığını artırdığı görülmüştür. Bu durum daha önce yapılan benzer çalışmalarda da gözlenmiştir (Ferro ve Rodriguez, 1999; Kul ve ark. 2007).

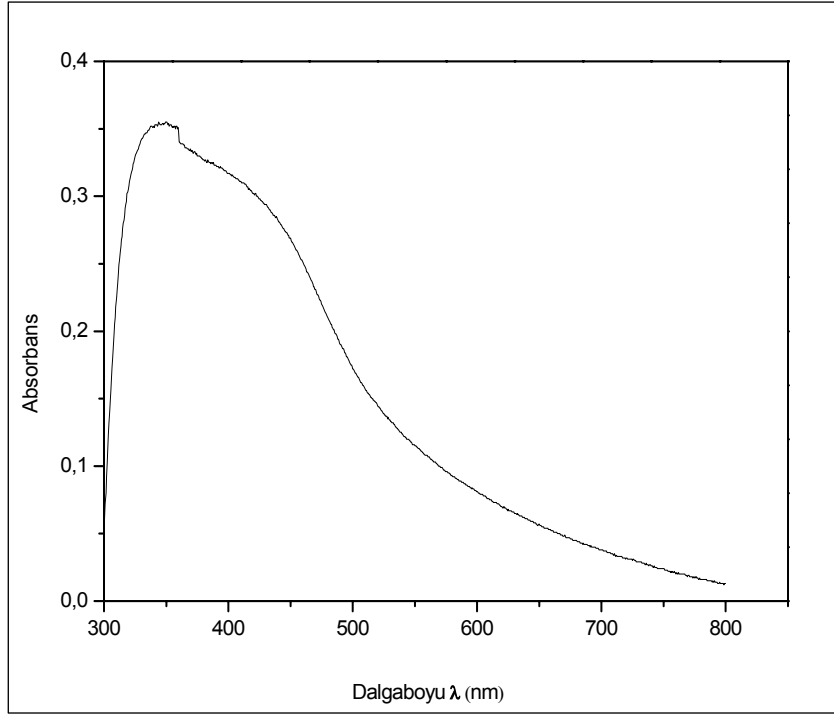
Çizelge 5.1 ve Şekil 5.4 'te yasak enerji aralığının Flor konsantrasyonuyla değişimi görülmektedir. Katkılama oranı arttıkça yasak enerji aralığı değeri artmıştır. Flor konsantrasyonunun artması ile yasak enerji aralığının artması Moss-Burstein etkisiyle açıklanabilir (Ferro ve Rodriguez, 1996). Aşırı doymuş bir n-tipi materyalde iletim bandının doyması nedeniyle absorpsiyon kenarının kayması bazen Burstein-Moss kayması olarak adlandırılır (Pankov, 1975). Dejenere bir yarıiletkende taşıyıcı konsantrasyonundaki bir artış, iletim bandını en alt seviyeden itibaren doldurmaya başlar. Böylece etkin optik aralıkta bir artış meydana gelir. çok büyük katkı eklemek örgüyü bozar ve bu bozulma yasak enerji aralığında bir artma meydana getirebilir (Ferro ve Rodriguez, 1999).

Çizelge 5.1. Katkısız ve F katkılı CdO yarıiletken filmler için hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri.

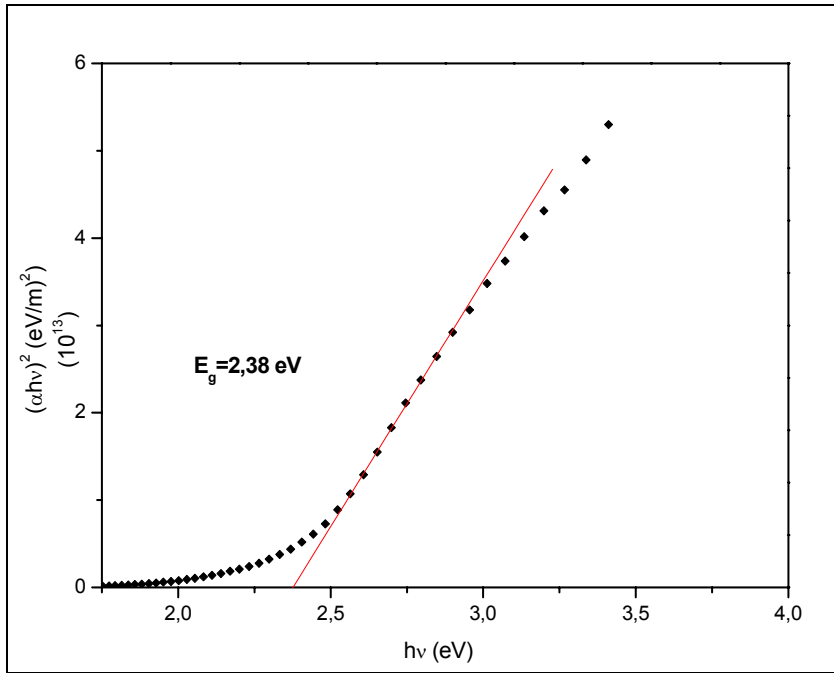
| 250 °C Taban Sıcaklığında Elde Edilen Filmler | Yasak Enerji Aralıkları E_g (eV) |
|--|--|
| CdO | 2,38 |
| CdO:F (%10) | 2,60 |
| CdO:F (%12) | 2,64 |
| CdO:F (%14) | 2,71 |
| CdO:F (%16) | 2,73 |
| CdO:F (%18) | 2,78 |
| CdO:F (%20) | 2,83 |



Şekil 5.4. Katkısız ve F katkılı CdO yarıiletken filmler için hesaplanan yasak enerji aralığı değerlerinin flor konsantrasyonlarına göre değişimi



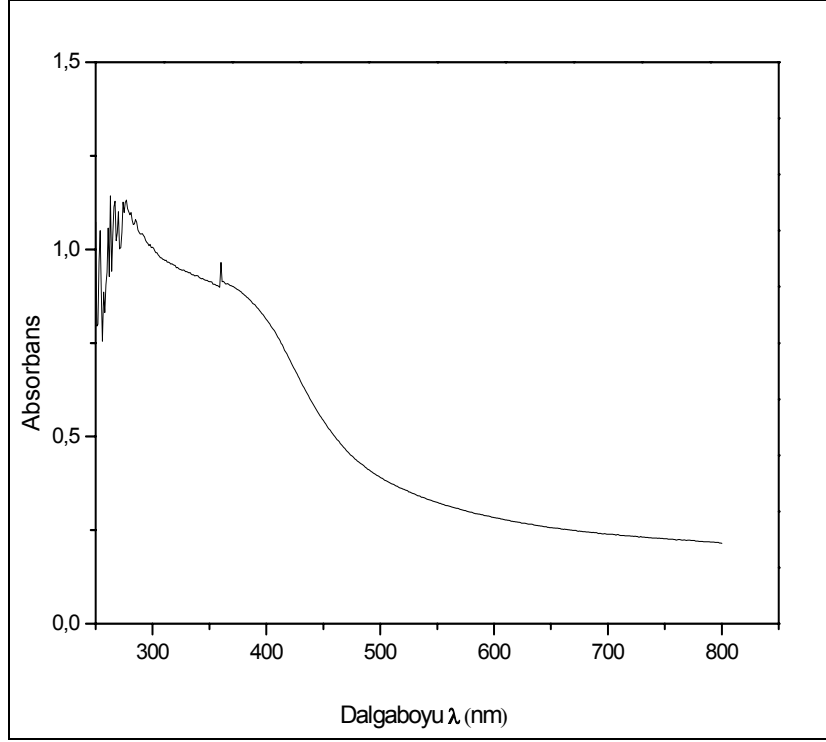
(a)



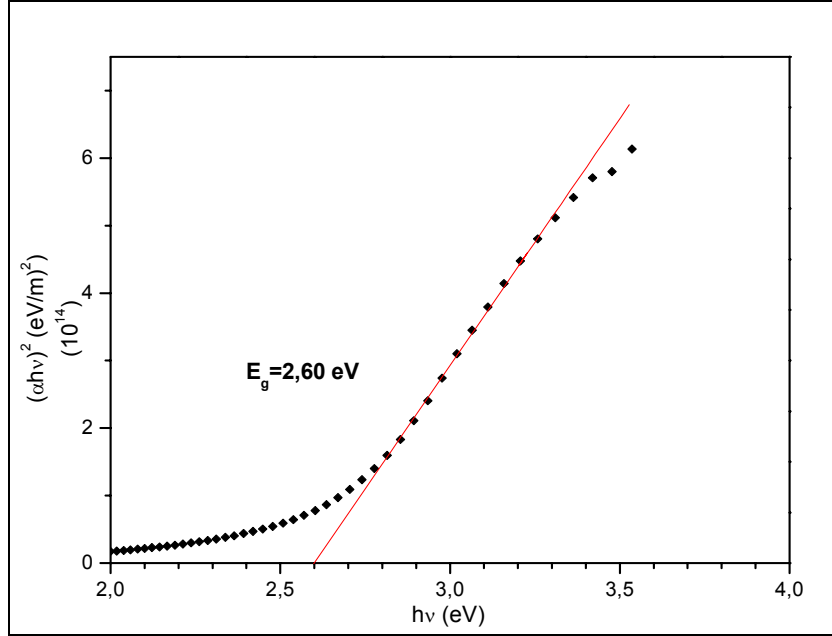
(b)

Şekil.5.5. $T = 250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında

(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişimi

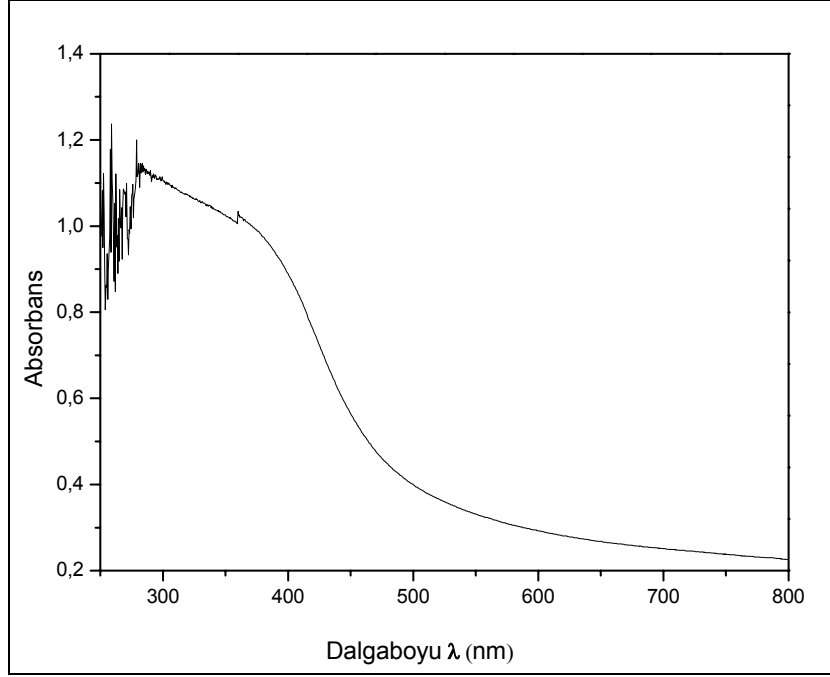


(a)

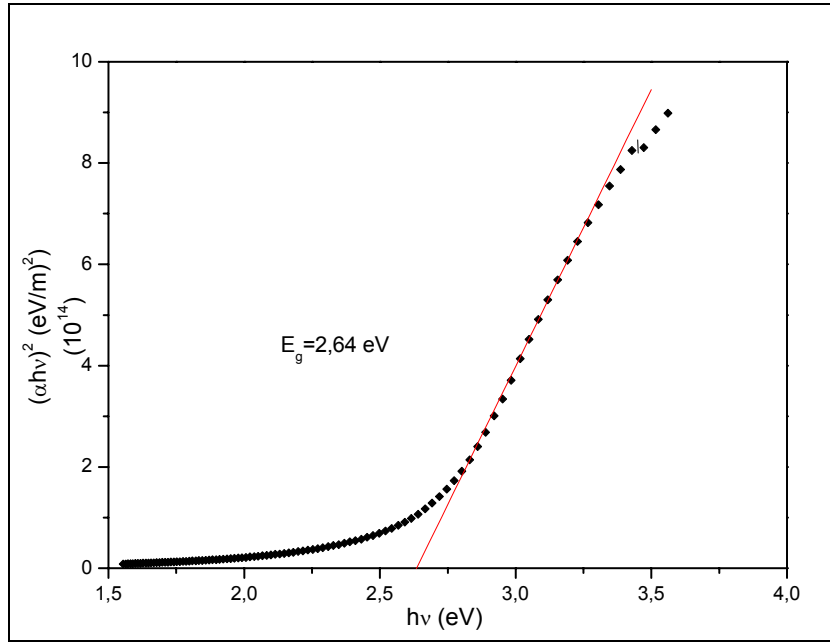


(b)

Şekil.5.6. $T = 250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %10 F katkılı CdO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi

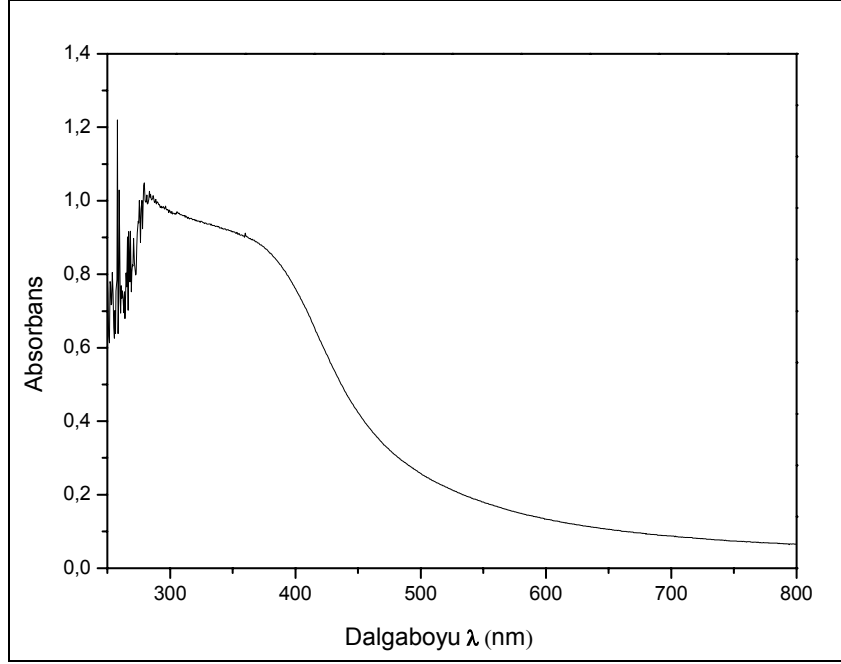


(a)

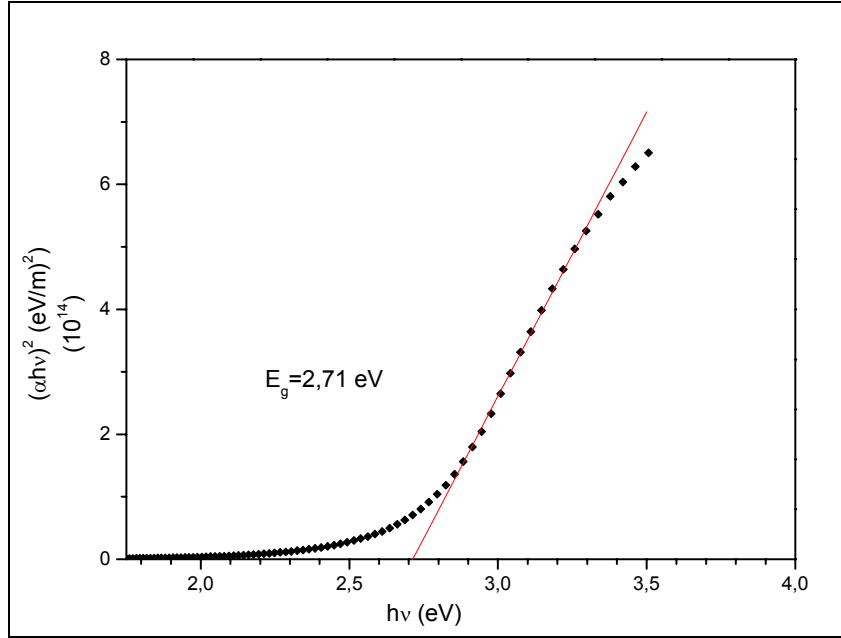


(b)

Şekil.5.7. $T = 250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %12 F katkılı CdO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi

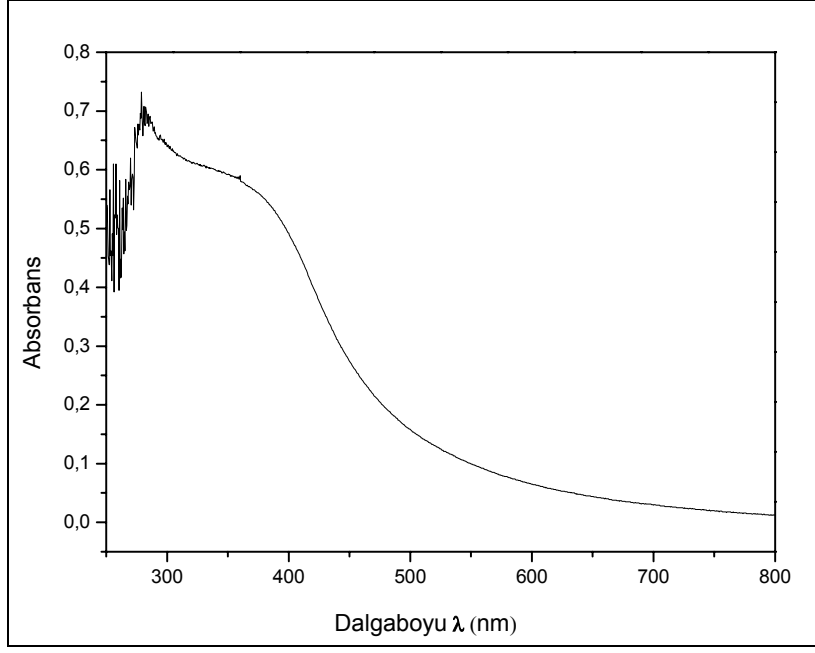


(a)

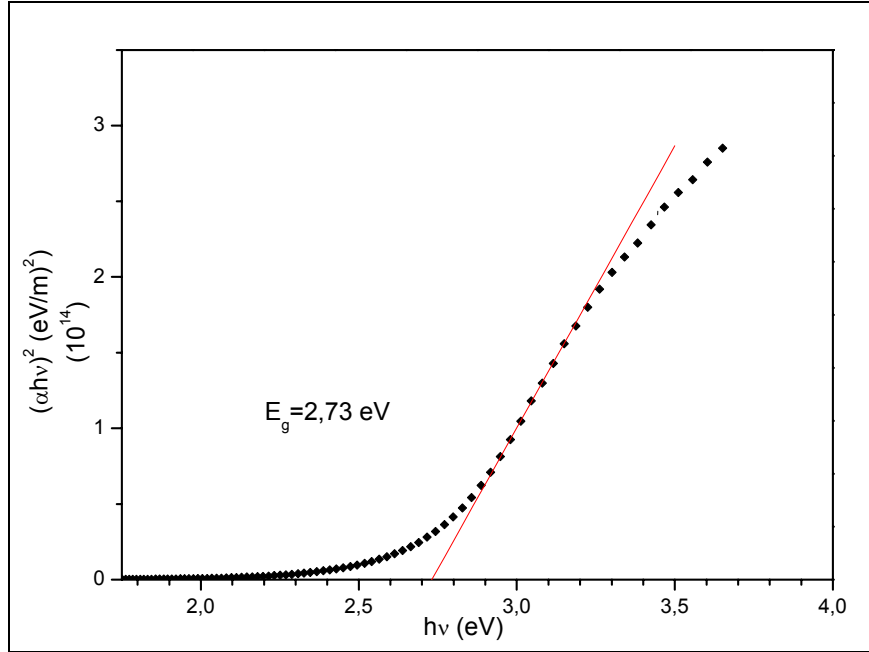


(b)

Şekil.5.8. $T = 250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %14 F katkılı CdO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi

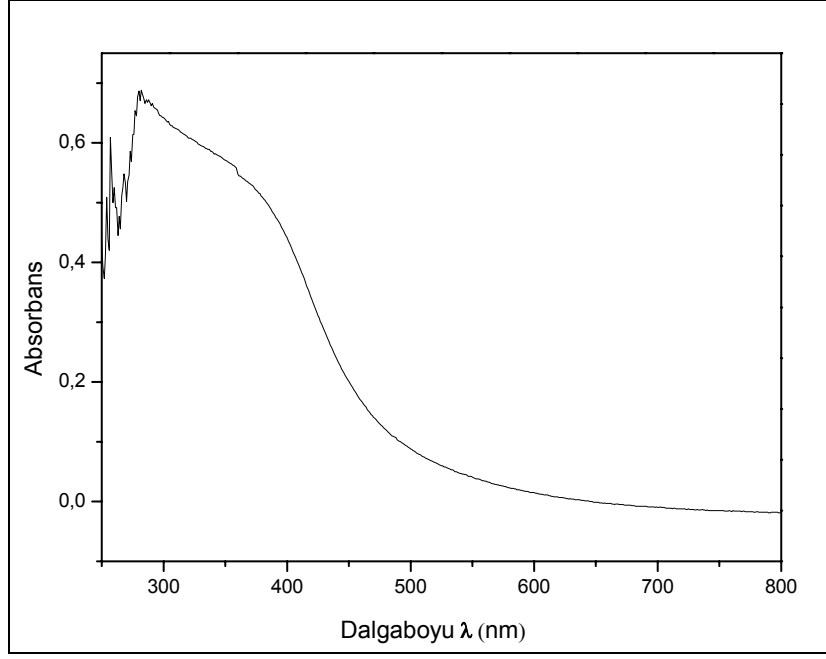


(a)

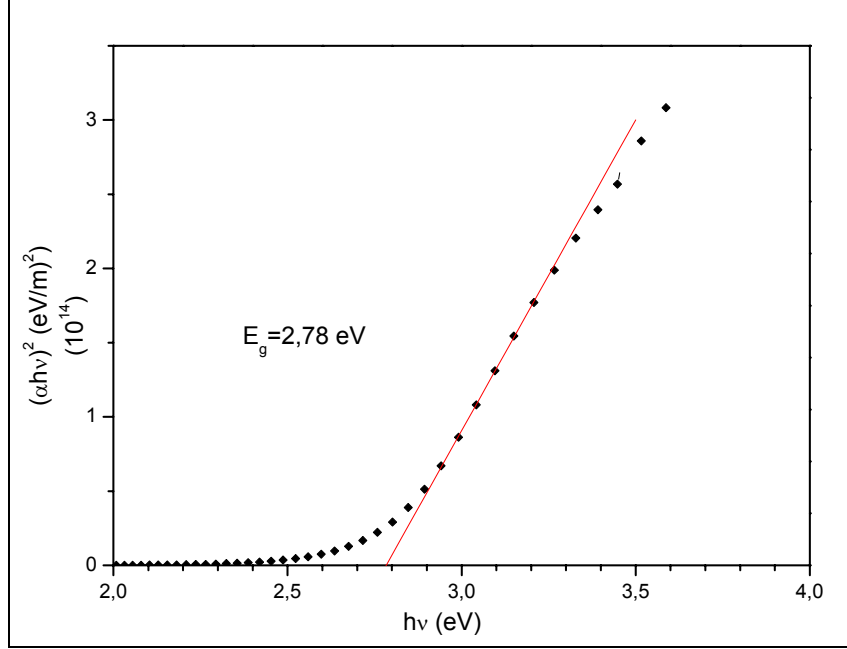


(b)

Şekil.5.9. $T = 250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %16 F katkılı CdO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişimi

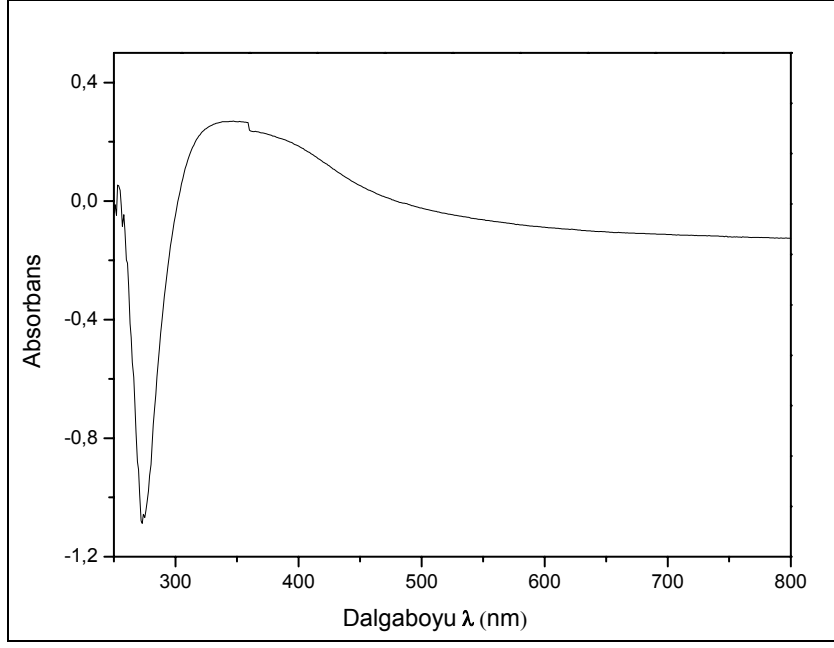


(a)

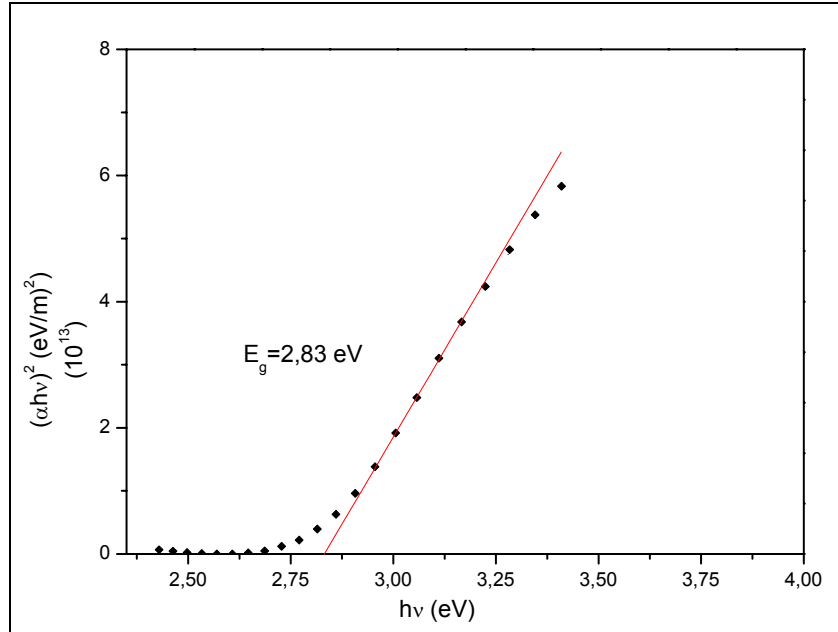


(b)

Şekil.5.10. $T=250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %18 F katkılı CdO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



(a)



(b)

Şekil.5.11. $T=250 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %20 F katkılı CdO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, spray pyrolysis yöntemiyle katkısız , %10, %12, %14, %16, %18 ve %20 F katkılı CdO yarıiletken filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları tartı metodu kullanılarak belirlenmiş ve 109-158 nm arasında değiştiği görülmüştür.

Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden yararlanarak kristal yapıları incelenmiştir. Filmlerin polikristal ve kübik NaCl kristal yapısına sahip oldukları görülmüştür. Genel olarak bütün filmlerden elde edilen pikler karşılaştırıldığında filmlerin kırınım desenlerinin tümünde en şiddetli pik (111) düzleminden elde edilen piktir. Filmlerin katkı oranı arttıkça, %16 katkı oranına sahip filme kadar, (200) ve (220) düzlemlerinden yansıma sonucu elde edilen pikler sürekli artmıştır. %14 katkı oranına sahip filmde en büyük değere ulaşmıştır. %16, %18 ve %20 F katkılı CdO filmlerinden elde edilen (200) düzleminden yansıyan pikin şiddeti azalmış, (220) düzleminden elde edilen piklerin şiddeti hemen hemen aynı kalmıştır. 250°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin tercihli yöneliminin [111] doğrultusu boyunca olduğu tespit edilmiştir.

F katkılı ve katkısız CdO filmlerde aynı düzlemler için pik veren açı değerlerinde çok küçük açılarda kaymalar olmuştur. Bu farkın oksijen boşluklarından, flor atomunun oksijen yerine geçmesinden veya Cd atomlarının örgü içerisinde interstitial pozisyonları işgal etmesinden kaynaklandığı düşünülebilir.

Elde edilen CdO yarıiletken filmlerin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak $(\alpha \cdot hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv 'ye göre değişimleri çizilmiştir. Bu değişimlerden filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak yasak enerji aralıkları tespit edilmiştir. Buna göre yasak enerji aralıkları 2,38-2,83 eV arasında değişmektedir. Flor katkılama oranı arttıkça yasak enerji aralığı artmıştır. Yasak enerji aralığındaki bu kayma Burstein-Moss etkisiyle açıklanabilmektedir. Bu etki, dejenere bir n-tipi materyalde iletim bandının en alt enerji seviyesinden başlayarak bir miktar

dolması nedeniyle absorpsiyon sınırının kayması ve buna bağlı olarak etkin optik aralıkta bir artışın meydana gelmesidir.

KAYNAKLAR

- Allison, J. (1990), *Elektronik Engineering Semiconductors and Devices*, McGraw-Hill Book Company, UK.
- Ashcroft, N.W. ve Mermin N.D. (1976), *Solid State Physics*, W.B. Saunders Company, Orlando, ABD.
- Blakemore, J.S (1985), *Solid State Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Carballeda-Galicia, D.M, Castanedo-Perez, R., Jimenez-Sandoval, O., Jimenez-Sandoval, S., Tores-Delgado, G. ve Zuniga-Romero, C.I (2000), "High transmittance CdO thin films obtained by sol-gel method," *Thin Solid Films*, **371**, 105-108.
- Cullity, B.D. (1978), *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Ed., Addison-Welley Publishing, Massachusetts, ABD.
- Dikici, M. (1993), *Katıhal Fiziğine Giriş*, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, Türkiye.
- Durlu, T.N. (1992), *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye.
- El Hichou, A., Bougrine, A., Bubendorff, J.L., Ebothé, J., Addou, M., ve Troyon, M. (2002), "Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of sprayed undoped and fluorine-doped ZnO thin films," *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 607-613.
- Fahrenbuch, A.L. (1977). "II-VI Compounds in Solar Energy Conversion," *J. Cryst. Growth*, **39**, 73-91.
- Ferro, R. ve Rodriguez, J.A. (1999), "Some physical properties of F-doped CdO thin films deposited by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, **347**, 295-298.
- Ferro, R. ve Rodriguez, J.A. (2000), "Influence of F-doping on the transmittance and electron affinity of CdO thin films suitable for solar cells, technology," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **64**, 363-370.
- Ferro, R. ve Rodriguez, J.A., Vigil, O., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G. (2000), "F-doped CdO thin films deposited by spray pyrolysis," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **177**, 477-483.

- Ferro, R. ve Rodriguez, J.A., Vigil, O., Morales-Acevado, A. (2001), "Chemical composition and electrical conduction mechanism for CdO:F films deposited by spray-pyrolysis," *Materials Science and Engineering*, **B87**, 83-86.
- Ghosh, P.K., Maity, R. ve Chattopadhyay, K.K. (2004), "Electrical and optical properties of highly conducting CdO:F thin film deposited by sol-gel dip coating technique," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **81**, 279-289.
- Gurumurugan, K., Mangalaraj, D. ve Narayandass Sa.K., Nakanishi, Y. ve Hatanaka, Y. (1997), "Composition studies on CdO thin films formed by spray pyrolysis and sputtering," *Applied Surface Science*, **113/114**, 422-425.
- Gurumurugan, K., Mangalaraj, D. ve Narayandass Sa.K. (1994), "Correlations between the optical and electrical properties of CdO thin films deposited by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, **251**, 7-9.
- Kittel, C. (1996), *Katıhal Fiziğine Giriş*, (çev:B. Karaoğlu), Güven Yayınları, İstanbul.
- Kul, M., Aybek, Ş. A., Turan, E., Zor, M., Irmak, S., "Effects of fluorine doping on the structural properties of the CdO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, 1927-1933
- Li, X., Gessert, T., Dehart, C., Barnes, T., Moutinho, H., Yan, Y., Young, D., Young, M., Perkins, J. ve Coutts, T. (2001), A comparison of composite transparent conducting oxides based on the binary compound CdO and SnO₂, NCPV Program Review Meeting, Conference Paper, No:CP-520-34089 National Renewable Energy Laboratory, Colorado, ABD.
- Lokhande, B.J. ve Uplane M.D. (2001), "Effect of deposition temperature on spray deposition cadmium oxide films," *Materials Research Bulletin*, **36**, 439-447.
- Madelung, O. (1996), *Semiconductor- Basic Data*, Springer,Verlang,Berlin.
- Nag, B.R. (1980), *Elektron Transport in Compound Semiconductors*, Springer-Verlang,Berlin.
- Omar, M.A. (1975), *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing, Clifornia, ABD.

- Pankove, J.I. (1971), *Optical Process in Semiconductors*, Princeton Press, New Jersey, ABD.
- Ramakrishna Reddy, K.T., Sravani, C. ve Miles R.W. (1998), "Characterization of CdO thin Films deposition by activated reactive evaporation," *Journal of Crystal Growth*, **184/185**, 1031-1034.
- Siefert, W. (1984), "Properties of thin In₂O₃ and SnO₂ films prepared by Corona spray-pyrolysis and discussion of the spray pyrolysis process," *Thin Solid Films*, **121**, 275-282.
- Smith, W.T. (1990), *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill Inc., ABD.
- Soriaga, M.p. (editör) (2002), *Thin Films: Preparation, Characterization, Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, ABD.
- Sravani, C., Reddy, K.T.R., Reddy, P.S. ve Jayarama Reddy P. (1994), "Characterization of sprayed CdO thin films," *Journal of Materials Science Letters*, **13**, 1045-1047.
- Streetman, B.G. (1980), *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Int., New Jersey, ABD.
- Varkey, A.J. ve Fort (1994), "Transparent conducting cadmium oxide thin films prepared by a solution growth technique", *Thin Solid Films*, **239**, 211-213
- Zor, M., *Spray Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS₂ Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Ankara, Türkiye (1982).