

**KİMYASAL BANYO DEPOLAMA METODU İLE ELDE
EDİLEN CDS YARIİLETKEN FİMLERİNİN BAZI FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TAVLAMA İŞLEMİNİN ETKİSİ**

Yüksek Lisans Tezi

Berker ALYAZ

Eskişehir, 2017

**KİMYASAL BANYO DEPOLAMA METODU İLE ELDE EDİLEN CDS
YARIİLETKEN FİMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
TAVLAMA İŞLEMİNİN ETKİSİ**

Berker ALYAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Mayıs, 2017

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Berker Alyaz'ın "Kimyasal Banyo Depolama Metodu İle Elde Edilen CdS Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Tavlama İşleminin Etkisi" başlıklı tezi, 03/05/2017 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca, Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK
Üye	: Prof. Dr. Ferhunde ATAY
Üye	: Doç. Dr. Evren TURAN

Enstitü Müdürü

ÖZET

KİMYASAL BANYO DEPOLAMA METODU İLE ELDE EDİLEN CDS YARIİLETKEN FİLMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TAVLAMA İŞLEMİNİN ETKİSİ

Berker ALYAZ

Fizik Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Mayıs, 2017

Danışman: Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK

Bu tez çalışmasında yarıiletken CdS filmleri, kimyasal banyo depolama metodu ile cam tabanlar ile FTO cam taban üzerine üretilmiştir. Cam taban üzerine üretilen CdS filmleri sırasıyla 250°C, 300°C, 350°C ve 400°C sıcaklıklarında tavlansmıştır. Daha sonra bu filmlerin optiksel, yapısal, yüzeysel özellikleri incelenmiştir ve elipsometri ile filmlerin kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde numunelerin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Filmlerin optiksel özellikleri incelenmiş ve filmlerin direkt bant geçişine sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin geçirgenlik değerleri 350°C tavlama sıcaklığına kadar azalma göstermiş, 350°C ve 400°C sıcaklıklarında ise arttığı gözlenmiştir. Filmlerin yüzeysel özellikleri incelendiğinde, 350°C ve 400°C sıcaklık değerlerinde tavlama sıcaklığı artışının CdS filmleri yapısı üzerine olumlu etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Sıcak-uç metodu ile CdS/FTO filminin n-tipi iletim özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen akım-voltaj eğrilerinden yararlanılarak FTO/n-CdS yarıiletken filminin mobilite ve elektriksel iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal banyo depolama, Kadmiyum sülfür, Tavlama.

ABSTRACT

INVESTIGATIONS OF SOME PHYSICAL PROPERTIES OF CdS SEMICONDUCTOR FILMS OBTAINED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD AND EFFECTS OF ANNEALING PROCESS

Berker ALYAZ

Department of Physics

Anadolu University, Graduate School of Sciences, May, 2017

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet Şenol AYBEK

In this thesis study, semiconductors CdS films have been produced onto glass substrates and fluorine tin oxide substrate by the chemical bath deposition method. CdS films produced onto glass substrates were annealed respectively at 250°C, 300°C, 350°C and 400°C. Then effect of annealing has been investigated on the physical properties of CdS semiconductor films, optical, structural, morphological properties of the produced films have been researched and thickness of CdS films have been measured by ellipsometry technique. X-ray diffraction patterns of CdS films revealed that samples have polycrystalline structure. Optical properties of the samples have been examined and it is found that CdS films have direct band gap. Transmittance values of films have been decreased until 350°C, but at 350°C and 400°C transmittance values increased. Morphological properties of CdS films have been investigated, it is observed that increasing of annealing temperature had positive effect on CdS films at 350°C and 400°C. By hot-probe technique it has been determined that CdS/FTO structure has n-type conduction. By way of obtained circuit-voltage characteristics, mobility and electrical conductivity of FTO/n-CdS structure has been calculated.

Keywords: Chemical bath deposition, Cadmium sulfide, Annealing.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince bana bilimsel katkıları ve tecrübeleriyle her zaman yardımcı olan sayın hocam Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince gerek teorik gerek deneysel bilgi birikimlerini benimle paylaşarak her zaman desteklerini gördüğüm değerli hocalarımdan Doç. Dr. Metin KUL ve Doç. Dr. Evren TURAN'a çok teşekkür ederim. Yine her zaman desteğini görmüş olduğum ve FESEM görüntülerinin alınmasında bana yardımcı olan değerli hocam Ar. Gör. Dr. Turan TAŞKÖPRÜ'ye özel bir teşekkürü borç bilirim.

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve aynı zamanda kalınlık ölçümlerinin alınmasında yardımlarını gördüğüm Eskişehir Osmangazi Üniversitesi öğretim üyelerinden değerli hocam Prof. Dr. Ferhunde ATAY'a teşekkürlerimi sunarım. Lisans eğitimimden bu yana bana her zaman destek olan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi öğretim üyelerinden değerli hocam Doç. Dr. Suat PAT'a teşekkür ederim. Ayrıca çalışmam içerisindeki AFM görüntülerinin alınmasında yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım Soner ÖZEN'e teşekkürü borç bilirim.

Her zaman desteklerini gördüğüm değerli arkadaşlarımdan doktora eğitimine devam etmekte olan Şükrü ARDALI'ya ve Hüseyin Ali ERKUŞ'a, yüksek lisans eğitimine devam etmekte olan Hakan Asaf FIRAT'a ve lisans eğitimimden arkadaşlarım Mertcan GÜLER'e ve Kader AYDIN'a çok teşekkür ederim.

Maddi ve manevi her zaman desteklerini benden esirgemeyen, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan değerli abim Şükrü TARHAN'a ve değerli ablam Başak TARHAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan değerli annem, babam ve abime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Berker ALYAZ

Mayıs 2017

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Berker ALYAZ

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Yarıiletken II-VI Grup İkili Bileşikleri	2
1.3. Kadmiyum Sülfür Bileşiğinin Özellikleri	4
1.4. Amaç	5
2. YARIİLETKENLER	6
2.1. Giriş	6
2.2. Katıların Bant Oluşumu	6
2.3. Yarıiletken Türleri	8
2.3.1. Has yarıiletkenler	8
2.3.2. Katkılı yarıiletkenler	13
2.3.3. n-tipi yarıiletkenler	14
2.3.4. p-tipi yarıiletkenler	16
2.4. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite	18
3. FİMLERİN ELDE EDİLMESİ	21
3.1. Giriş	21
3.2. Kimyasal Banyo Depolama Metodu	21
3.3. Katılaşma	23
3.4. Çekirdeklenme	24
3.4.1. Homojen çekirdeklenme	25
3.4.2. Heterojen çekirdeklenme	25
3.5. Büyüme	25

3.5.1. Küme-küme mekanizması.....	25
3.5.2. İyon ile iyon mekanizması	26
3.6. CdS Filmlerinin Kimyasal Banyo Depolama Metoduyla Elde Edilmesi.....	27
3.6.1. Cam tabanların hazırlanması ve temizlik işlemleri	27
3.6.2. Çözeltinin hazırlanması.....	28
3.6.3. CdS filmlerinin oluşumu	28
3.7. Elde Edilen CdS Filmlerinin Kalınlıklarının Ölçülmesi	29
3.7.1. Spektroskopik elipsometri tekniği.....	29
3.7.2. CdS filmlerinin kalınlık değerleri	33
4. CdS FİMLERİNİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU	35
4.1. Giriş.....	35
4.2. X-Işını Kırınım Deseni.....	35
4.3. XRD Analizi.....	37
4.4. CdS Filmlerinin X-Işınları Kırınım Desenleri	40
5. CdS FİMLERİNİN OPTİKSEL VE YÜZEYSEL KARAKTERİZASYONU .	44
5.1. Giriş.....	44
5.2. Temel Absorpsiyon	47
5.2.1 Direkt bant geçişi	48
5.2.2. İndirekt bant geçişi.....	50
5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi	51
5.4. CdS Filmlerinin Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları.....	52
5.5. CdS Filmlerinin Geçirgenlik Spektrumları	58
5.6. CdS Filmlerinin AFM Görüntüleri.....	62
5.6.1. Giriş.....	62
5.6.2. AFM	63
5.6.3. CdS filmlerinin AFM görüntüleri	64
5.7. CdS Filmlerinin SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri.....	68
5.7.1. Giriş.....	68
5.7.2 SEM ve EDS	69
5.7.3. CdS filmlerinin FESEM görüntüleri	72
6. CdS FİMLERİN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU	80
6.1. Giriş.....	80
6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar	80

6.3. Tuzaklı Yapılarda Akım Taşınım Olayları.....	83
6.3.1. Schottky emisyonu	84
6.3.2. Poole-Frenkel emisyonu.....	85
6.4. FTO/CdS Filminin Akım- Voltaj Karakteristikleri.....	85
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	89
KAYNAKÇA	91
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Cam taban üzerine elde edilen CdS filmlerinin kalınlık değerleri	33
Çizelge 4.1. Cam taban üzerine üretilen CdS yarıiletken filmlerinin kristal yapılarına ait standart, gözlenen d_{hkl} değerleri	41
Çizelge 4.2. Cam taban üzerine üretilen CdS filmlerinin (002) düzlemi için a, c, D, δ ve $\langle e \rangle$ değerleri	41
Çizelge 4.3. Cam ve FTO taban üzerine elde edilmiş CdS filmlerinin örgü sabitleri	43
Çizelge 5.1. CdS Filmlerinin Farklı Tavlama Sıcaklıklarına Göre Yasak Enerji Aralıkları	58
Çizelge 5.2. CdS filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarına göre geçirgenlik değerleri ...	59
Çizelge 5.3. CdS filmlerinin R_a , R_q ve R_t pürüzlülük değerleri	68
Çizelge 5.4. Cam taban üzerine üretilen CdS filmlerindeki Cd ve S atomlarının atomik ağırlık oranları	79
Çizelge 6.1. Bazı metallerin iş fonksiyonları.....	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. (a) Yüzey merkezli kübik (face centered cubic) yapı (b) kübik (sphalarite) yapı	3
Şekil 1.2. (a) Sıkı-paketlenmiş hegzagonal kristal yapı (b) Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı	4
Şekil 2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bant oluşumu	7
Şekil 2.2. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) (b) oda sıcaklığında (300 K) iletim ve valans bantlarının durumu	8
Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu	9
Şekil 2.4. Bir yarıiletkende $m_e^*=m_h^*$ durumunda (a) iletim ve valans bantları (b) dağılım fonksiyonu ile elektron ve hollerin durum yoğunluğu	11
Şekil 2.5. Has yarıiletkenlerde $m_e^*=m_h^*$ olduğunda Fermi enerji seviyesi (T=0 K)	13
Şekil 2.6. Silisyum atomuna arsenik katkılanması	14
Şekil 2.7. n-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K ve (b) T>0 K sıcaklıkta enerji bant diyagramı	15
Şekil 2.8. Si kristaline B atomu katkılanması	16
Şekil 2.9. p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K ve (b) yüksek sıcaklıklarda bant diyagramı	17
Şekil 2.10. (a) n-tipi (b) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri	18
Şekil 3.1. Kimyasal banyo depolama (KBD) deney düzeneği	22
Şekil 3.2. Sistemin serbest enerjisinin sıcaklık ile ilişkisi	23
Şekil 3.3. Sistemin toplam enerjisinin çekirdek yarıçapı ile ilişkisi	24
Şekil 3.4. (a) Küme-küme mekanizması (b) İyon-iyon mekanizması	26
Şekil 3.5. Elipsometre cihazının temel bileşenleri	30
Şekil 3.6. Polarize ışının yüzeyden yansımaları	31
Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması	36
Şekil 4.2. X-ışınları toz difraktometresi	37
Şekil 4.3. Farklı tavlama sıcaklarında elde edilmiş CdS yarıiletken filmlerinin XRD kırınım desenleri	40
Şekil 4.4. FTO cam taban üzerine elde edilen CdS filmlerinin XRD kırınım desenleri	42
Şekil 5.1. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu	48
Şekil 5.2. Valans ve iletim bantlarının enerji-momentum grafiği	48
Şekil 5.3. (a) Bir yarıiletkende indirekt vadiler arası indirekt bant geçişi (b) Direkt bantlarda bir İlk ilk enerji seviyesinden iletim bandına mümkün indirekt bant geçişlerinden dördü	50

Şekil 5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden yasak enerji aralığının belirlenmesi	52
Şekil 5.5. (a) 90°C banyo sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi	53
Şekil 5.6. (a) 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 250°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi	54
Şekil 5.7. (a) 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 300°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi.	55
Şekil 5.8. (a) 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 350°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi	56
Şekil 5.9. (a) 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 400°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi	57
Şekil 5.10. Farklı sıcaklarda tavlanan CdS yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığındaki geçirgenlik spektrumları	59
Şekil 5.11. (a) FTO cam üzerine üretilen CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığında alınmış temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi .	60
Şekil 5.12. FTO cam üzerine üretilen CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığında alınmış geçirgenlik spektrumu.....	61
Şekil 5.13. AFM cihazının şematik gösterimi	63
Şekil 5.14. Tavlınmamış CdS filminin AFM görüntüsü.....	65
Şekil 5.15. 250°C sıcaklık altında tavlınmış CdS filminin AFM görüntüsü.....	66
Şekil 5.16. 300°C sıcaklık altında tavlınmış CdS filminin AFM görüntüsü.....	66
Şekil 5.17. 350°C sıcaklık altında tavlınmış CdS filminin AFM görüntüsü.....	67
Şekil 5.18. 400°C sıcaklık altında tavlınmış CdS filminin AFM görüntüsü.....	67
Şekil 5.19. Elektron-malzeme çarpışmasının şematik gösterimi.....	69
Şekil 5.20. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi	70
Şekil 5.21. Tavlınmamış CdS yarıiletken filminin (a) 100 kX büyütmeli FESEM görüntüsü (b) 200 kX büyütmeli FESEM görüntüsü.....	73
Şekil 5.22. 250°C'de tavlınmış CdS yarıiletken filminin (a) 100 kX büyütmeli FESEM görüntüsü (b) 200 kX büyütmeli FESEM görüntüsü.....	73

Şekil 5.23. 300°C’de tavllanmış CdS yarıiletken filmin (a) 50 kX büyütme FESEM görüntüsü (b) 100 kX büyütme FESEM görüntüsü.....	74
Şekil 5.24. 350°C’de tavllanmış CdS yarıiletken filmin (a) 100 kX büyütme FESEM görüntüsü (b) 200 kX büyütme FESEM görüntüsü.....	75
Şekil 5.25. 400°C’de tavllanmış CdS yarıiletken filmin (a) 100 kX büyütme FESEM görüntüsü (b) 200 kX büyütme FESEM görüntüsü.....	76
Şekil 5.26. Tavlınmamış CdS yarıiletken filminden alınmış (a) kesit bölgesinin EDS grafiği (b) kesit bölgeye ait elemental ve atomik yüzdelik dağılımlar (c) kesit bölge	77
Şekil 5.27. 250°C’de tavllanmış CdS yarıiletken filminden alınmış (a) kesit bölgesinin EDS grafiği (b) bölgeye ait elemental ve atomik yüzde dağılımlar (c) kesit bölge.....	77
Şekil 5.28. 300°C’de tavllanmış CdS yarıiletken filminden alınmış (a) kesit bölgesinin EDS grafiği (b) bölgeye ait elemental ve atomik yüzde dağılımlar (c) kesit bölge.....	78
Şekil 5.29. 350°C’de tavllanmış CdS yarıiletken filminden alınmış (a) kesit bölgesinin EDS grafiği (b) bölgeye ait elemental ve atomik yüzde dağılımlar (c) kesit bölge.....	78
Şekil 5.30. 400°C’de tavllanmış CdS yarıiletken filminden alınmış (a) kesit bölgesinin EDS grafiği (b) bölgeye ait elemental ve atomik yüzde dağılımlar (c) kesit bölge.....	79
Şekil 6.1. Metal-n tipi yarıiletken ohmik kontakının enerji-bant diyagramı ($\Phi_m < \Phi_s$)..	81
Şekil 6.2. Donör tipi yüzey durumlarının n-tipi metal ile yarıiletken kontakındaki enerji-bant yapısına etkisi.....	82
Şekil 6.3. Akseptör tipi yüzey durumlarının n-tipi metal ile yarıiletken kontakındaki enerji-bant yapısına etkisi.....	82
Şekil 6.4. Tuzaklı bir yapıdaki yarıiletkenin akım-voltaj grafiği	83
Şekil 6.5. Metal-yarıiletken yapının şematik gösterimi	85
Şekil 6.6. Sıcak-uç metodunun şematik gösterimi.....	86
Şekil 6.7. FTO/n-CdS/Au yapının I-V değişim grafiği	87
Şekil 6.8. FTO/n-CdS/Au yapının $\ln I-V^{1/2}$ değişim grafiği.....	87
Şekil 6.9. FTO/n-CdS/Au yapının akım-voltaj değişim grafiği	88

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a	Örgü parametresi
A	Absorbans, saçılan ışığın genliği
AFM	Atomik Force Microscope
c	Örgü parametresi
c	Işık hızı
CBD	Chemical Bath Deposition
CdS	Kadmiyum Sülfür
CSS	Closed-Space Sublimation
CVD	Chemical Vapour Deposition
d	Kristal düzlemleri arası mesafe,
d	Kontaklar arası mesafe, film kalınlığı
D	Tane boyutu
e	Elektron yükü
\vec{E}	Elektrik Alan
E_a	Akseptör enerji seviyesi
E_c	İletim bandının minimum enerji seviyesi
E_d	Donör enerji seviyesi
E_f	Fononun enerjisi
E_F	Yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_H	Hidrojen atomunda birinci iyonlaşma enerjisi
E_i	İlk durum enerji seviyesi
E_s	Son durum enerji seviyesi
eV	Elektron volt
$\langle e \rangle$	Makrogerilme
$f(E)$	Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
FTO	Flourine tin-oxide
$g_c(E)$	İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu fonksiyonu
$g_v(E)$	Valans bandındaki elektronların durum yoğunluğu fonksiyonu
h	Planck sabiti
I	Materyali geçen elektromanyetik dalganın şiddeti

I_0	Materyale gelen elektromanyetik dalganın şiddeti
\vec{j}	Akım yoğunluğu
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k	Dalga vektörü
k_B	Boltzmann sabiti
m	metre
m_e^*	Elektronun etkin kütlesi
m_h^*	Holün etkin kütlesi
M	Molarite
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MOD	Metal Organic Deposition
nm	Nanometre
n	İletim bandındaki elektron yoğunluğu
n_i	Has yarıiletkende serbest taşıyıcı yoğunluğu
n_0	Kırılma indisi
N_A	Akseptör yoğunluğu
N_D	Donör yoğunluğu
N_c	İletim bandındaki durum yoğunluğu
N_v	Valans bandındaki durum yoğunluğu
p	Valans bandındaki hol yoğunluğu
PVD	Physical Vapour Deposition
r_0	Kritik yarıçap
R	Reflektans
S	Metal kontak yüzey alanı
SCL	Space-charge limited
SEM	Scanner Electron Microscope
SILAR	Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction
T	Geçirgenlik, sıcaklık
USP	Ultrasonic Spray Pyrolysis
UV	Ultraviyole
V	Voltaaj
XRD	X-Ray Diffraction
α	Absorpsiyon katsayısı

\AA	Angstrom
β	Yarıpık genişliği
β_S	Schottky sabiti
β_{PF}	Poole-Frenkel sabiti
β_D	Elektriksel ölçüm sabiti
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
ΔF_v	Negatif değişen serbest hacim enerjisi
Δx	Absorpsiyona uğrayan materyalin kalınlığı
φ	Potansiyel engel yüksekliği
ϵ_0	Boşluğun dielektrik sabiti
ϵ_r	Yarıiletkenin dielektrik sabiti
Φ	İş fonksiyonu
Φ_m	Metalin iş fonksiyonu
Φ_s	Yarıiletkenin iş fonksiyonu
λ	Dalgaboyu
λ_g	Gelen ışığın dalga boyu
μ_e	Elektron mobilitesi
μ_h	Hol mobilitesi
μm	Mikrometre
η	Saçılan ışınların sayısı
ν	Işığın frekansı
ρ	Özdirenç
δ	Dislokasyon yoğunluğu
σ	İletkenlik
τ_e	Elektronlar için çarpışmalar arasında geçen süre
τ_h	Holler için çarpışmalar arasında geçen süre
\vec{v}_e	Elektronların sürüklenme hızı
\vec{v}_h	Hollerin sürüklenme hızı
θ	Bragg açısı
2θ	Kırınım (difraksiyon) açısı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Günümüzde yarıiletkenler, teknolojinin önemli bir bölümü olarak yer tutmaktadır. Teknolojideki kesintisiz ilerlemeler, araştırmacıları yarıiletken alanında da sürekli daha iyiye gitme konusunda çeşitli arayışlara itmektedir. Teknoloji ürünlerini ekonomi piyasasında arz-talep dengesi açısından da bakıldığında tercih edilebilir kılan düşük fiyatlı ve fonksiyonel olması gibi özellikler daha da ön plana çıkarmaktadır. Bu sebeple araştırmacılar bu şartları da göz önünde bulundurarak birçok farklı metot altında yarıiletken bileşikler üretmekte, ürettikleri yarıiletkenin özelliklerini incelemekte ve iyileştirme çalışmaları yapmaktadırlar.

Yarıiletken teknolojisi elektronik endüstrisi alanında da kendine önemli yer bulmaktadır. Transistor, diyot, bilgisayarlar ve cep telefonlarında entegre devre elemanı olarak, fotovoltak güneş pillerinde, dedektör ve sensör yapımında, lazer tarayıcılar vb. gibi gündelik yaşamımızda önemli yer kaplayan elektronik sistemlerde yarıiletken materyaller ya tek başına ya da bir sistemin yardımcı bileşeni olarak kullanılmaktadır. Devre elemanları teknolojisinin en dramatik örneklerinden biri de hiç kuşkusuz dijital bilgisayarlardır. Bugün hali hazırda kullanılmakta olan diz üstü bilgisayarlar, geçmişte aya insan göndermek için kullanılan donanımdan daha fazla hesap yapabilme kapasitesine sahiptir. Yarıiletken elektroniği, her yıl binlerce teknik yazının yayınlandığı sürekli olarak gelişmekte olan bir alandır [1].

Günümüzde hem teknolojik hem de akademik çalışmalar açısından üzerinde çok durulan ve araştırmaların halen daha sürdürüldüğü bir konu da ince katı filmlerdir. Çok eski zamanlarda soy metallerin ince filmleri cam ve seramikler üzerinde dekorasyon amaçlı olarak kullanılmışlardır. VII. yüzyıl dönemlerinde gümüş tuzlarından cam yüzeyler üzerinde gümüş filmlerin elde edilmesi bilinen bir işlemdir. İlk film, elektroliz işlemi ile 1838 yılında elde edilmiştir. Faraday 1857 yılında asal gaz içerisinde buharlaştırma yöntemi ile ilk metal filmi üretmiştir. Nahrwolt 1887'de vakum ortamını kullanarak "Joule Isıtması" ile ince platin filmi elde etmiştir. Daha sonraki zamanlarda Kundt aynı yöntemle metal filmler elde etmiştir [2].

İnce filmler üzerindeki çalışmalar, vakum cihazlarının gelişimi ile artmıştır. Ayrıca teknolojinin gelişimiyle beraber cihazların modernleşmesi ve üretim

yöntemleri çeşitlerinin artması ile elde edilen ince filmler, katıların yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri hakkında incelemeler yapılabilme fırsatı sunmuştur.

Günümüzde ince film üretmek için birçok farklı metot kullanılmaktadır. Bu metotlara sırasıyla kapalı alan süblimasyonu (CSS), metal organik depolama (MOD), moleküler ışın epitaksisi (MBE), kimyasal buhar depolama (CVD), metal organik kimyasal buhar depolama (MOCVD), ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR), fiziksel buhar depolama (PVD), elektrokimyasal depolama, kimyasal banyo depolama (CBD) ve ultrasonik püskürtme (USP) gibi metotlar örnek olarak verilebilir [3-12].

Yarıiletken ince filmler tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial), çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı yapıda üretilmektedirler. Bu yapılardan ilk ikisinin üretilmesinde yüksek maliyet gerektiren ileri film teknolojilerine ihtiyaç duyulurken polikristal filmlerin üretilmesinde ileri teknolojiye ihtiyaç yoktur. Polikristal filmler, basit ve farklı yöntemler ile elde edilebilen düşük maliyete sahip filmlerdir. Polikristal filmler, güneş pilleri ve yarıiletken fotodedektörler gibi alanlarda kullanılabilen, elektriksel ve optiksel özelliklerinden dolayı değişik alanlarda da uygun kullanılabilirliğinin olması nedeniyle son yıllarda üzerine yoğunlaşmanın fazla olduğu yarıiletken materyallerdir.

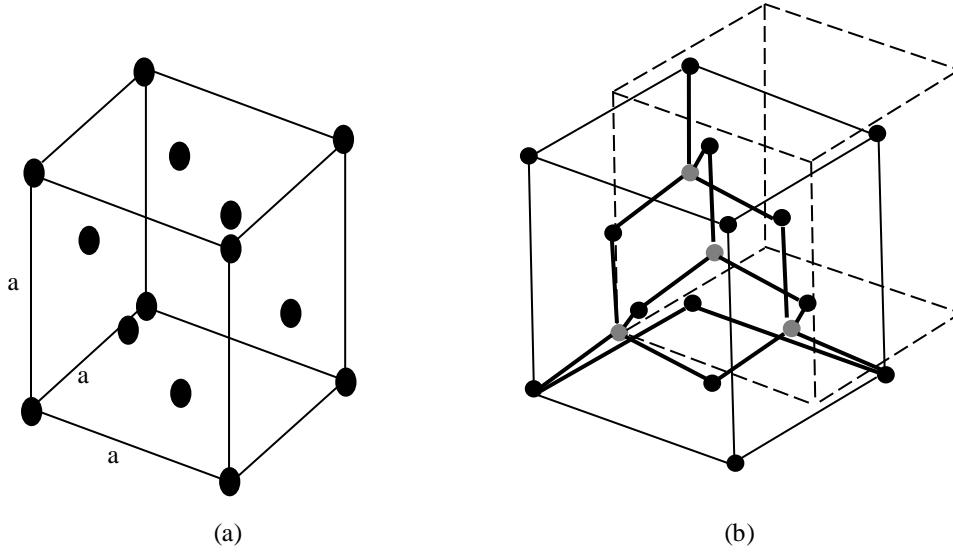
Yapılan çalışmalarda polikristal yapıda elde edilen kalınlığı 1 µm den daha az kalınlığa sahip olan filmler ince film (thin film) olarak adlandırılır.

1.2. Yarıiletken II-VI Grup İkili Bileşikleri

Periyodik tablonun II. grubu elementlerinden olan Zn, Cd, Hg gibi iki değerlikli atomlar ile VI. grubuna ait O, S, Se ve Te gibi altı değerlikli elementlerin atomları bir araya gelerek II-VI bileşiklerini meydana getirirler. Ayrıca bu bileşikler ile üçlü, dördü ve beşli bileşikler de oluşturulabilir [13-15].

II-VI bileşiklerinin yasak enerji aralığı; örneğin Cd (kadmiyum) türevlerinde 1,47-2,50 eV aralığında değişirken, Zn (çinko) türevlerinde 2,39-3,91 eV aralığında değişmektedir [16]. Bu geniş aralık, II-VI bileşiklerini hem teknolojik hem de akademik açıdan önemli bir çalışma konusu yapmaktadır.

II-VI bileşikleri genellikle kübik (sphalarite), hekzagonal (wurtzite) ve kaya tuzu örgü yapılarında kristallenmektedirler.



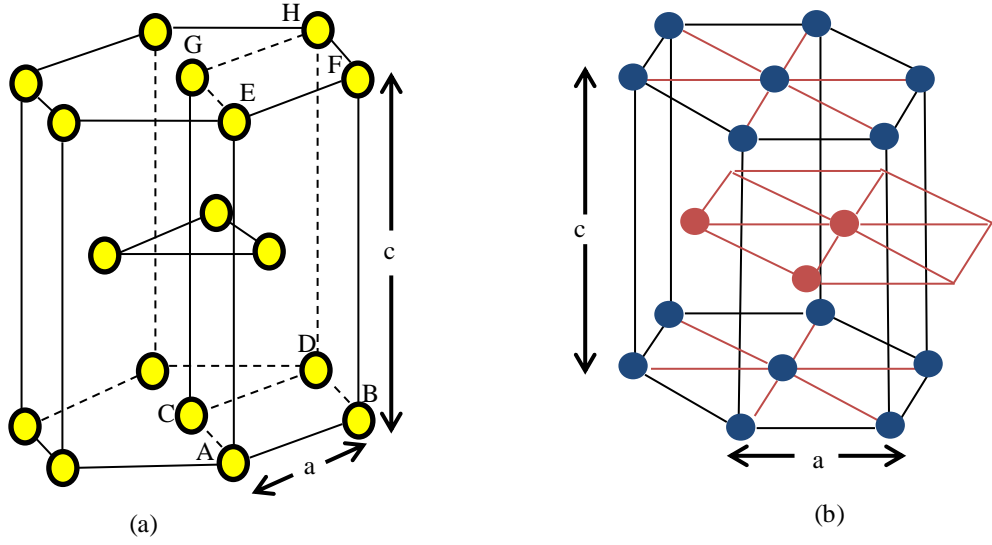
Şekil 1.1. (a) *Yüzey merkezli kübik (face centered cubic) yapı* (b) *kübik (sphalarite) yapı*

Kaynak: [17]

Kübik yapıda bir atom ikinci tür dört atomdan eşit mesafeli olarak konumlanmıştır. Bu atomların koordinatları (000) ve $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ 'tür. Her kübik örgü aynı cins atomlar tarafından oluşturulmuştur. Kübik yapının birim hücresinde, köşelerdeki 8 atomdan gelen hacimsel katkı $\frac{1}{8}$ ve ortadaki 1 atom olmak üzere toplam 2 atom bulunur. Şekil 1.1.(a)'da yüzey merkezli kübik ve Şekil 1.1.(b)'de kübik yapı görüntüsü verilmiştir. Kübik yapı, atomsal yerleşim açısından iç içe geçmiş iki adet yüzey merkezli kübik yapının oluşturduğu bir örgü formu olarak kabul edilebilir.

II-VI grubu yarıiletkenleri bileşiklerinin bir diğer özelliği, hekzagonal yapıda kristallenme göstermeleridir. Hekzagonal yapıdaki atomların yerleşim düzeni kübik yapıya benzemektedir. Bu yapıda bir atom kendisine eşit uzaklıkta diğer türün 4 atomuyla tetrahedral olarak çevrilmiştir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki, atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı-paketlenmiş hekzagonal örgü yapısına sahip olmuştur.

Hekzagonal yapının birim hücresinde 4 atom bulunmaktadır. Şekil 1.2.(a)'da sıkı-paketlenmiş hekzagonal kristal yapı ve Şekil 1.2.(b)'de hekzagonal (wurtzite) kristal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.2. (a) Sıkı-paketlenmiş hegzagonal kristal yapı (b) Hegzagonal (wurtzite) kristal yapı

1.3. Kadmiyum Sülfür Bileşiğinin Özellikleri

Kimyasal formülü CdS olan kadmiyum sülfür bileşiği, oda sıcaklığı ($\sim 300\text{K}$) altında 2,42 eV yasak enerji aralığına sahip n-tipi bir yarıiletkenidir [18]. II-VI bileşiği olan kadmiyum sülfür hegzagonal (wurtzite) ve kübik (zincblend) olarak 2 ayrı kristal fazda bulunabilir [19].

Uygun optiksel, elektriksel ve morfolojik özellikleri sebebiyle CdS yaygın olarak çalışılmakta olan CdS, ince film güneş hücresi teknolojisinde anahtar bileşik olarak bilinmektedir. Direkt bant aralığına sahip olan CdS'nin kolay fabrikasyonu, CdS'yi ince film güneş hücreleri heteroyapılarında ara materyal olarak kullanılmak üzere ideal bir aday yapar [20]. CdS'nin cihaz fotoakımına etkisi genel olarak düşüktür ve kadmiyum sülfürün rolü, absorplayıcı tabakaya foton geçişine olanak tanınmasıyla sınırlıdır [21].

CdS ince filmleri pencere materyali olarak üretilmekte ve oldukça geniş çapta çalışılmaktadır [22]. CdS filmler üretmek için, hidrotermal [23], elektrokimyasal [24], kimyasal banyo depolama [25], elektrodepozisyon [26], uyarmalı laser depolama [27], RF (radyo frekans) saçtırma [28], SILAR depolama [29], spin kaplama [30] ve ultrasonik kimyasal püskürtme [31] gibi birçok farklı metot kullanılmaktadır.

CdS, oda sıcaklığında, üzerinde yapılan çalışmalar ile birlikte görünür bölgede Eg'si (yasak enerji aralığı) azalan bir yarıiletkenidir. Bundan dolayı CdS, fotoiletkenler, güneş hücreleri, lazer materyaller ve optik cihazlarda kullanışlı bir yere sahiptir [32]. Son dönemlerde güneş hücreleri heteroyapılarında kadmiyum sülfür ince filmler kullanılarak yüksek verimliliklere ulaşılmıştır. Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) ince film güneş hücrelerinde kimyasal banyo metodu ile üretilen CdS'nin pencere materyal olarak kullanılmasıyla beraber %20'nin ötesinde rekor sayılabilecek bir verimlilik elde edilmiştir [33]. Güneş hücreleri uygulamalarında pencere katmanı olarak kullanılacak materyallerde, görünür bölgedeki yüksek film homojenitesi, düşük elektriksel direnç ve yüksek geçirgenlik için bazı karakteristiklere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu özellikler sıkı bir şekilde tanecik boyutu ve yüzey pürüzlülüğü gibi film depolama süresince belirlenen film karakteristiklerine bağlıdır. Örneğin düşük tanecik boyutu değerleri genellikle düşük kalınlık, düşük pürüzlülük ve yüksek geçirgenlikle ilişkilidir.

Güneş hücreleri uygulamalarında, elektriksel direnci azaltmak için ve bunun sonucu olan hücrenin verimliliğini arttırmak için ara materyal olarak kullanılacak malzemede tanecik boyutunun büyük olması gerekmektedir [20]. CdS filmlerin tanecik boyutları tavlama işlemi ile de arttırılabilir.

1.4. Amaç

Bu çalışmada amacımız, basit ve ekonomik bir film üretim metodu olan kimyasal banyo depolama metodu ile CdS film üretimi ve üretilen filmlerin tavlama işlemi sonrası bazı optiksel, yapısal, yüzeysel ve elektriksel özelliklerini incelemektir.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Katılar elektriksel iletim özelliklerine göre iletken, yarıiletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılırlar. İletkenlerde sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik azalır. Bu durumun aksine, yarıiletkenlerin özdirençleri sıcaklık artışı ile beraber azalır yani ters orantılı olarak yarıiletkenlerdeki iletkenlik artar. Yarıiletkenlerin özdirençlerinin sıcaklık ile değişim katsayısı negatiftir; kısacası sıcaklık artışıyla yarıiletkenlerdeki iletkenliğin artması, yarıiletken ile iletkenleri ayıran temel bir özelliktir.

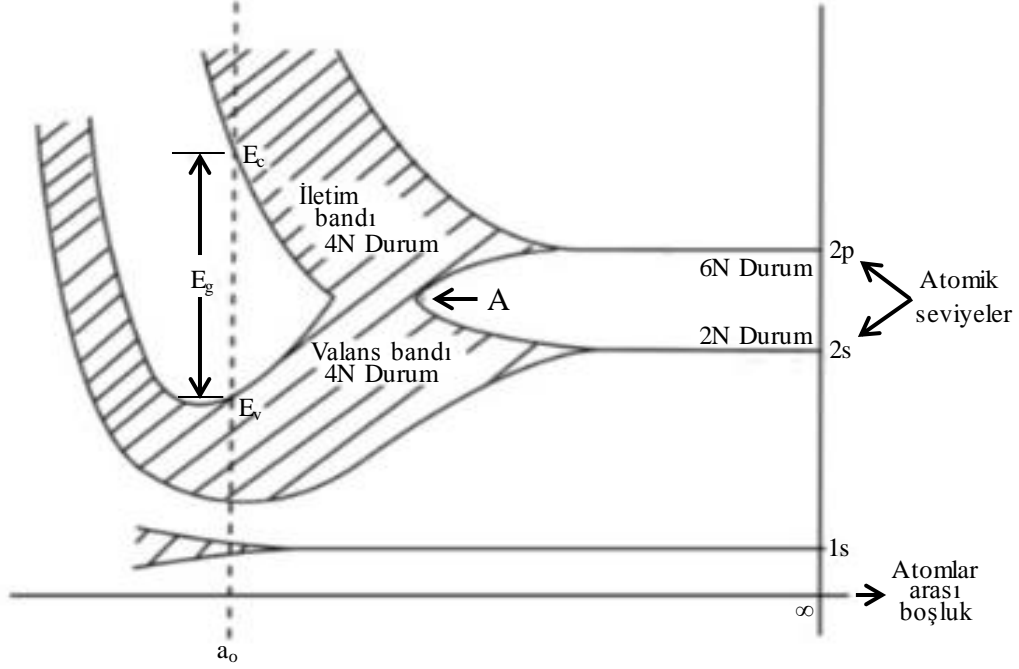
Yarıiletkenlerin özdirençleri çok düşük sıcaklıklarda veya çok saf halde yalıtkanların özdirençleri ile kıyas yapılabilecek değerlerde olurlar. İletkenlerin özdirençleri $1,6 \times 10^{-6}$ - 150×10^{-6} ohm.cm (gümüş, bakır, bazı alaşımlar) arasında değişirken, yarıiletkenlerin özdirençleri 10^{-2} - 10^9 ve yalıtkanların ise özdirençleri (mika, yağlar, plastik maddeler) 10^{12} - 10^{18} ohm.cm değerleri arasında değişmektedir [34].

2.2. Katıların Bant Oluşumu

Katılar, sıvılar ve gazlara göre atomların birbirleriyle daha sıkı bağlanması ile meydana gelirler. Atomların son yörüngelerindeki elektronlar, Pauli dışarlama ilkesi gereği aynı enerji seviyesinde değil, enerji seviyelerinin yarılması sonucu ortaya çıkan enerji bantlarında yer alırlar. Bu durumda bağ yaparak katıyı oluşturan atomların son yörüngelerindeki elektronların bulunabileceği bantlar meydana gelir.

Bir atom içerisinde elektronlar kuantum koşullarına uygun kesikli seviyelerde Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler. Örnek verilecek olursa karbon atomunun elektronunun elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Karbon atomu en dış yörüngesinde 2 tanesi s seviyesinde, 2 tanesi de p kabuğu seviyesinde olmak üzere 4 elektrona sahiptir. Serbest haldeki atomlar kristal yapıyı meydana getirirken karşılıklı bağlanma kuvvetleri ile etkili hale gelirler. Atomların birbirlerine giderek yaklaşmalarından dolayı atomların dış yörüngelerindeki elektronlarının dalga fonksiyonları birbirlerini kuvvetli bir şekilde etkiler. Atomların dış yörüngesindeki elektronların etkileşmesi sonucu, atomların enerji seviyeleri yarılmalara uğrar ve enerji bantlarını oluştururlar. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark neredeyse ayırt edilemeyecek kadar küçük olduğundan (yaklaşık olarak 10^{-19} eV'luk bir enerji farkı)

bu enerji seviyelerine sürekli bant da denebilir. Şekil 2.1’de karbon atomunun enerji-atomlar arası mesafeye göre bant yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bant oluşumu
Kaynak: [35]

Atomların enerji durumları, atomlar arası mesafeye kuvvetli bir şekilde bağlılık gösterir. Silisyum, karbon (elmas) ve germanyum gibi elmas yapıda kristallenme gösteren kovalent bağlı yarıiletkenlerin enerji-bant diyagramları birbirine oldukça benzerdir. Şekil 2.1’de elmasın enerji bant yapısının atom uzaklığı ile değişim diyagramı verilmiştir. Örneğin elmas yapısı içerisinde aralarındaki uzaklıkların eşit olduğu N tane karbon (C) atomu düşünelim. Atomlar arasındaki uzaklıkların büyük olduğu durumlarda, her atom bireysel olarak izole durumundaki farklı alt kabuk enerji seviyelerine sahip bir şekilde görüntü verir. Ancak atomlar arası mesafeler azaldıkça 2s durumunda 2N tane, 2p kabuğunda ise 6N tane durumda enerji seviyesi yarılmaya olur ve bunlar farklı bantlar oluşturarak birbirlerinden ayrılmış olurlar. Atomlar arası mesafe daha da azaldığında üst bantta 6N ve alt bantta 2N durum, toplamda 8N durumlu ve 4N elektrona sahip daha da geniş bir bant oluşturacak şekilde birleşirler. Elmastaki atomlar arasındaki mesafe azalmasıyla 2s kabuğundaki 2N durumlar 4N durumlu enerji seviyesine yarılarak daha geniş bir bant meydana getirirler. Bu bantta tüm durumlar elektronlar tarafından işgal edilmiştir ve tamamen doludur. Bu bant

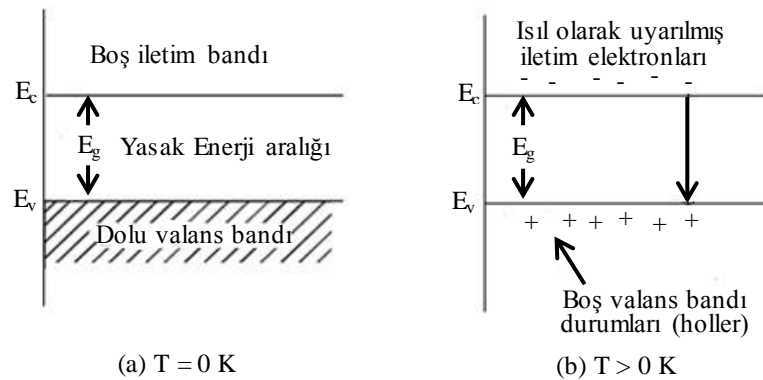
“valans bandı” adını alır. Kristalin enerji durumlarında elektrondan yoksun olan üstteki bant ise “iletim bandı”dır. İletim bandı ile valans bandı yasak enerji aralığı (E_g : Energy gap) ile ayrılmıştır. Son duruma bakılırsa; karbon atomlarının farklı elektronlarının dalga fonksiyonları üst üste binmiştir ve artık tüm spin-çiftlenimli elektronlar izole durumdaki atomların elektronlarından farklı değerler alır [35, 36]. Bu ifadeden de anlaşılacağı üzere yasak enerji aralığında hareketli elektron bulunmaz. Yasak enerji aralığı, hareketli elektronlara yasak bölge olarak değerlendirilir.

2.3. Yarıiletken Türleri

Yarıiletkenler uygun koşullarda katkı atomları ile katkıldıklarında elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerinde önemli ölçülerde değişiklikler olmaktadır. Bundan dolayı, yarıiletkenler, katkı durumlarına göre has (intrinsic) ve katkılı (impurity) yarıiletkenler olarak iki gruba ayrılmaktadır.

2.3.1. Has yarıiletkenler

Bir has yarıiletkende enerji-bant yapısı mutlak sıfır sıcaklığında ($T=0K$) valans bandındaki tüm elektronik durumlar dolu, iletim bandındaki tüm elektronik durumlar boş ve bu iki bant elektronun bulunamayacağı yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. (Şekil 2.2.(a)).



Şekil 2.2. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) (b) oda sıcaklığında (300 K) iletim ve valans bantlarının durumu

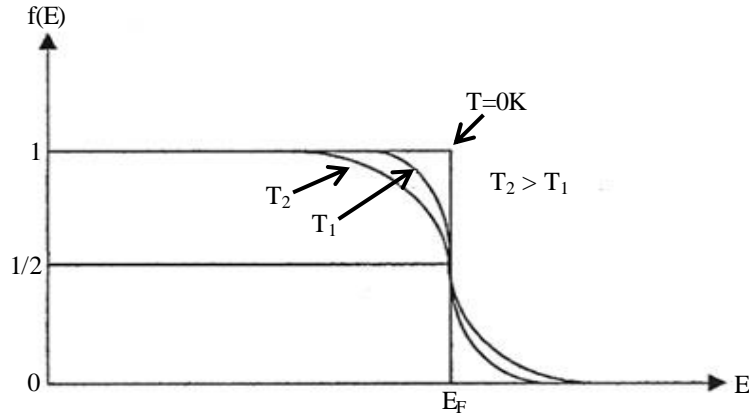
$T=0K$ sıcaklığında yarıiletkene bir elektrik alan uygulandığında elektriksel iletim gözlenmez ve mutlak sıfır sıcaklığında iletim bandının boş olması sebebiyle

yariletkenler aynı zamanda çok iyi birer yalıtkandırlar. Sıcaklık arttırıldığında ($T>0K$) valans bandından birkaç elektron ısıl enerji ile uyarılır ve yeterli ısıl enerjiyi alan elektronlar yasak enerji aralığını aşarak iletim bandına geçerler. Böylelikle iletim bandında birkaç elektron bulunurken valans bandında, iletim bandına geçiş yapan elektronların yarattığı boşluklar oluşmuş olur. Elektronların iletim bandına geçerken valans bandındaki bıraktığı pozitif boşluklara “hol” adı verilir. Holler de tıpkı elektronlar gibi Şekil 2.2.(b)’de görüldüğü üzere elektriksel iletme katkıda bulunurlar. Artan sıcaklıkla elektron ve hol yoğunluklarında artış gözlenir ve bunun sonucu olarak elektriksel iletkenlik artmış olur [35]. Yariletkenlerde elektronlar ve holler “taşıyıcı yükler” olarak adlandırılır. Taşıyıcı yoğunluğunu bilmek, yariletkenin elektriksel özelliklerini belirleme açısından çok önemlidir.

Taşıyıcı yoğunluklarını belirlemek için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan faydalanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu;

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

ile verilir. Burada E_F Fermi enerji seviyesi, k Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu elektronun T sıcaklığında E enerjisinde bulunma olasılığını ifade eder. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun E enerjisine göre değişimi Şekil 2.3’te verilmiştir.



Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

Kaynak: [37]

Fermi-Dirac fonksiyonunda $T \rightarrow 0$ iken, $E < E_F$ için $(E-E_F) / k_B T \rightarrow -\infty$ ve böylece $f(E < E_F) = 1$ olur. $E > E_F$ için de $(E-E_F) / k_B T \rightarrow \infty$ ve $f(E > E_F) = 0$ elde edilir. Bu verilere göre $T = 0$ K sıcaklığında, Fermi enerji seviyesinin (E_F) altındaki tüm enerji seviyeleri

dolu, E_F 'nin üstündeki tüm enerji seviyeleri ise boştur. O halde 0 K sıcaklıkta elektronların bulunduğu en üst enerji seviyesi Fermi enerji seviyesi olarak adlandırılır. $T > 0$ K sıcaklıklarında $E = E_F$ için $f(E) = 1/2$ olur ve Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı $1/2$ 'dir (Has yarıiletkeninde).

$(E - E_F) \gg k_B T$ olması durumunda ise $e^{\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}$ değeri 1 den çok büyük olur ve 1 sayısı ihmal edilebilir. Denklem (2.1)'deki $f(E)$ fonksiyonu Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür ve;

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

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntı ile yarıiletkenin iletim bandındaki elektron yoğunluğu hesaplanabilir. E ile $(E + dE)$ enerji aralığındaki durumların sayısı $g_c(E)dE$ ile verilir. Burada $g_c(E)$ iletim bandındaki durumların yoğunluğunu ifade eder. Bu durumların herbirinin işgal edilme olasılığı $f(E)$ ise, bu enerji aralığındaki elektronların yoğunluğu $f(E)g_c(E)dE$ olur. Tüm iletim bandındaki elektron yoğunluğu ise n olarak,

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

şeklinde verilir. Bu bağıntıda E_{c1} iletim bandının alt enerji seviyesini, E_{c2} ise iletim bandının üst enerji seviyesini ifade eder. Şekil 2.4'te dağılım fonksiyonu ve durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimi verilmiştir. İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu;

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

bağıntısı ile verilir. Burada; m_e^* iletim bandındaki elektronların etkin kütlesi ve \hbar planck sabitidir.

E enerji değeri $E < E_c$ ise $g_c(E)$ belirsiz olur. $E > E_c$ durumunda ise $g_c(E)$ sonlu bir ifade olur.

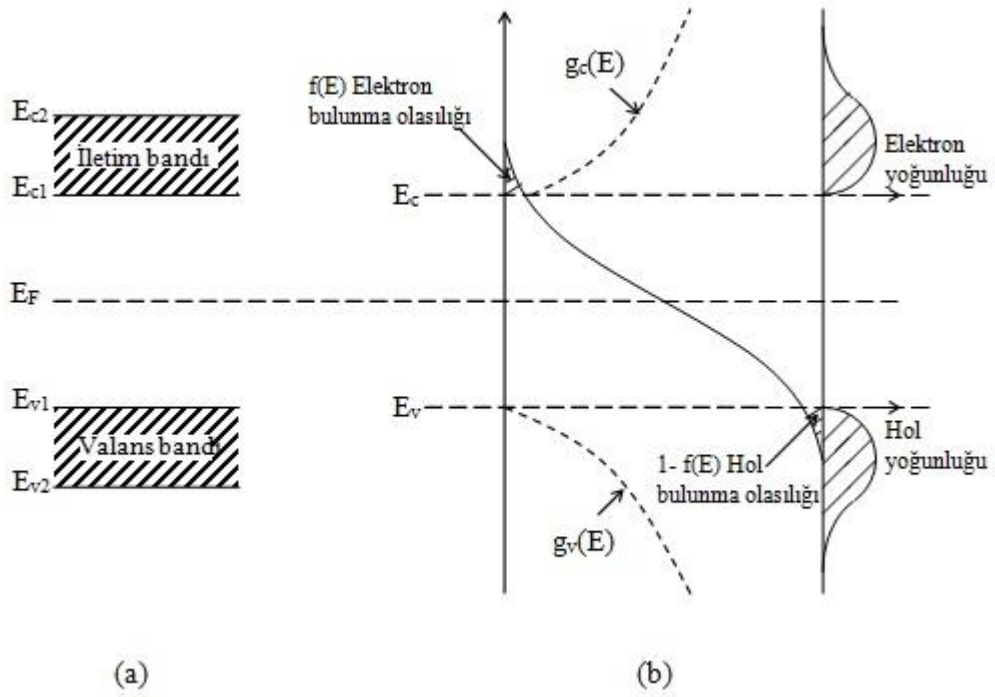
Valans bandının üst sınır enerji değerini kabul ederek (2.3) denklemindeki E_{c1} ve E_{c2} sınır değerleri yerine E_g ve ∞ kullanarak, (2.4)'ü de (2.3)'teki yerine yazarsak;

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

ifadesi elde edilir. (2.5)'teki denklemde sınır değerleri yerine konur ve integral işlemi uygulandığında elektron yoğunluğu;

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

olarak bulunur.



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

Kaynak: [38]

(2.7) denklemindeki N_c terimi iletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğudur ve N_c ;

$N_c = 2 \left(\frac{m_e^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$ ile verilir ve denklem (2.7)'de yerine yazarsak;

$$n = N_c e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{k\beta T} \right)} \quad (2.7)$$

ifadesine dönüşür.

Valans bandındaki hol yoğunluğu ise p olarak;

$$p = \int_{E_{v1}}^{E_{v2}} (1 - f(E)) g_v(E) dE \quad (2.8)$$

bağıntısı ile gösterilir. Bu bağıntıdaki E_{v1} ve E_{v2} integral sınır değerleri valans bandının alt ve üst sınırlarını, $g_v(E)$ valans bandındaki hol durum yoğunluğunu ve $g_v(E)dE$ terimi ise holler için $(E, E+dE)$ aralığındaki enerji bölgesindeki durumların sayısını ifade eder. Enerji durumlarının her birinin işgal edilme olasılığı $(1-f(E))$ 'dir. Bu enerji bölgesi aralığındaki durumların yoğunluğu ise $(1-f(E))g_v(E)dE$ ifadesine eşit olur. Buradan hareketle valans bandındaki hol yoğunluğu p ;

$$p = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_F - E_v}{k_B T} \right)} \quad (2.9)$$

olur ve N_v ;

$$N_v = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} \text{ olarak alınırsa;} \quad (2.10)$$

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

ifadesi elde edilir.

Burada N_v valans bandındaki hollerin durum yoğunluğunu, m_h^* ise holün etkin kütesini göstermektedir [35, 38].

Has bir yarıiletkende ısı uyarılma ile bir elektron iletim bandına çıkarken valans bandında bir hol oluşturduğu için, iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n) valans bandındaki hol yoğunluğuna (p) eşittir ve çarpımları sabit olup,

$$n = p = n_i(T) \quad (2.11)$$

$$np = n_i^2(T) \quad (2.12)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe “mass-action yasası” denir. Burada n_i , has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğunu ifade eder ve sıcaklığa bağlıdır. Denklem (2.12) herhangi bir yarıiletken için belirli bir sıcaklıkta, elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit olduğunu, ancak toplamlarının farklı değerler alabileceğini ifade eder.

Bulunan elektron ve hol yoğunluklarını (2.12) denkleminde yerine yazarsak taşıyıcı yoğunluğu $n_i(T)$;

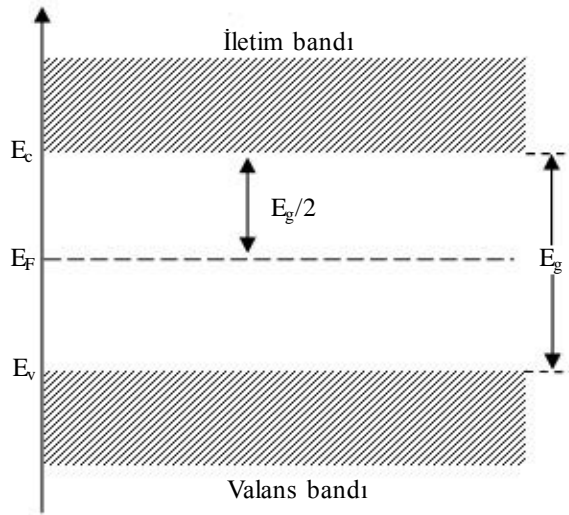
$$n_i(T) = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-E_g/2k_B T} \quad (2.13)$$

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıya göre incelenen herhangi bir yarıiletken için yasak enerji aralığı ve etkin kütleler biliniyorsa, taşıyıcı yoğunluğu yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonu olarak karşımıza çıkacaktır.

Has yarıiletkende elektron ve hol konsantrasyonları birbirine eşit olduğuna göre (2.7) ve (2.10) denklemleri (2.12) denkleminde yerine yazılırsa has yarıiletken için Fermi enerji seviyesi E_F ,

$$E_F = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}kT \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (2.14)$$

şeklinde verilir. Bu bağıntıdaki ikinci terim mutlak sıfır sıcaklığında sıfır olacağından $E_F = \frac{1}{2}E_g$ ifadesi kalır. Kalan bu ifade, mutlak sıfır sıcaklığında Fermi enerji seviyesinin, Şekil 2.5'te görüldüğü üzere yasak enerji aralığının tam orta noktasında yer aldığı anlamına gelmektedir.



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

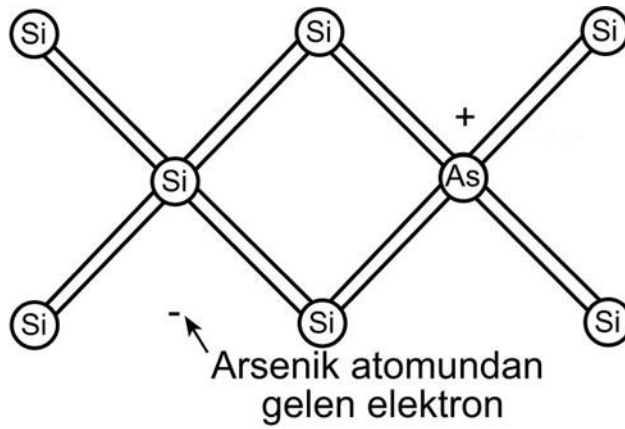
2.3.2 Katkılı yarıiletkenler

İstenilen özelliklerde yarıiletken elde etmek için bir yarıiletkene farklı element atomları katılarak bir başka yarıiletken oluşturulabilir. Katılama işlemi, farklı oranlarla ve farklı metotlar ile yapılabilir. Katılama sonrası yarıiletkenin optiksel, elektriksel ve yüzeysel özellikleri gibi fiziksel özelliklerinde önemli ölçülerde değişimler meydana gelir. Bir yarıiletkende, katılama sonrası çoğunluk taşıyıcıların elektronlar veya holler olduğu malzemeler elde edilebilir. Bu sebeple katılama yarıiletkenin elektriksel özellikleri açısından da son derece önemlidir. Katkı atomları

yariletken içerisinde ya donör (elektron veren) ya da akseptör (elektron alan) olarak bulunurlar. Katkılama işleminden sonra, n-tipi ya da p-tipi yariletken elde edilir [38, 39].

2.3.3. n-tipi yariletkenler

Çoğunluk taşıyıcılarının elektronlar, azınlık taşıyıcılarının holler olduğu yariletkenlere n-tipi yariletkenler denir. Yani bu tür yariletkenlerde, elektron konsantrasyonu hol konsanstrasyonundan fazladır.



Şekil 2.6. Silisyum atomuna arsenik katkılanması

Kaynak : [39]

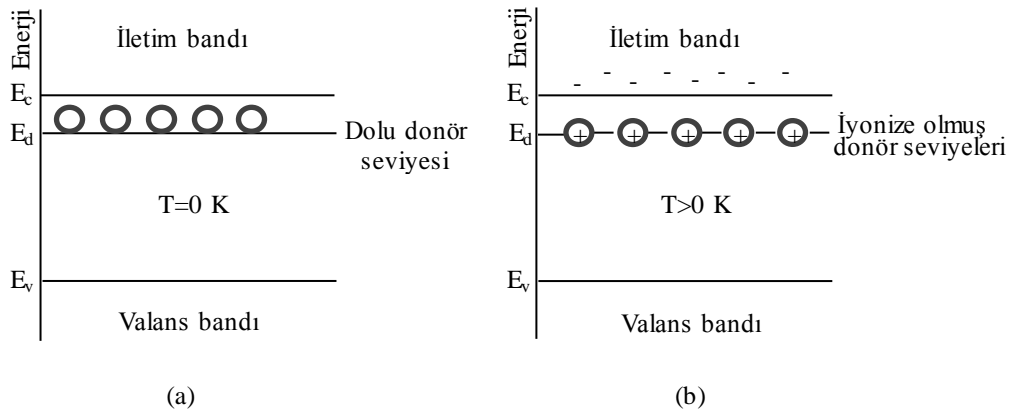
Şekil 2.6'da silisyum kristalinin bir donör atomu ile katkılanma durumu gösterilmektedir. Silisyum periyodik tablonun IV grup elementidir. Komşu atomlarıyla 4 bağ yapar ve değerliği dördür. Yani silisyum atomu dört tane valans elektronuna sahiptir. Silisyum ayrıca germanyum ve karbon gibi elmas yapıda kristallenir. Şekil 2.6'ya tekrar bakıldığında silisyum içerisine arsenik atomu katkılama işlemi söz konusudur. Arsenik elementi, fosfor (P) ve antimon gibi (Sb) periyodik tablonun V.grup elementidir ve beş valans elektronuna sahiptir. Kristal içerisinde arsenik atomunun sahip olduğu beş elektronundan dördü ile silisyumun sahip olduğu dört elektron birbirleriyle kovalent bağ yapar. Arsenik atomunun beşinci elektronu ise arsenik atomuna zayıf bir kuvvetle bağlıdır ve kristal örgü ortamından elde edebileceği küçük bir miktar ısı enerjisiyle bile iyonlaşabilir. Böylece ortamda bir fazla serbest iletim elektronu oluşur. Arsenik atomu ortama elektron verdiği için donör görevindedir. Donör atomu ile katkılanan silisyum kristali de n-tipi özellik gösterir.

Katkılanan atomların buldukları enerji seviyelerine donör enerji seviyesi (E_d) denir. Donörün iyonlaşma enerji seviyesi Bohr atom modeli kullanılarak hesaplanır. Hidrojen atomunun birinci iyonizasyon enerjisi $-13,6$ eV'dur. Buna göre katkı yarıiletkeninde donör enerji seviyesi E_d ,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \quad (2.15)$$

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

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomunun iyonlaşması ile donör enerji seviyesinden iletim bandına çıkan elektronlara karşılık valans bandında holler oluşmaz. Donör yoğunluğuna bağlı olarak, n-tipi yarıiletken materyallerde elektron konsantrasyonu hol konsantrasyonundan daha büyük olacağından, doğal olarak elektriksel iletkenliğe elektronlardan gelen katkı daha fazla olacaktır. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenlerde elektronlara çoğunluk taşıyıcıları, hollere ise azınlık taşıyıcıları denir [40]. Şekil 2.7'de görüldüğü üzere donör atomunun enerjisi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının biraz altında bulunur. Has bir yarıiletkenden farklı olarak n-tipi yarıiletkenlerde, Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının tam ortasındaki yerini terk ederek katkılama yoğunluğuna bağlı olarak iletim bandına doğru yaklaşır. Bundan dolayı, küçük bir enerjiyle donör atomlarının iyonlaşmasıyla birlikte donör elektronları iletim bandına geçerler. Bu enerjiye katkılanan atomun iyonlaşma enerjisi denir [38].

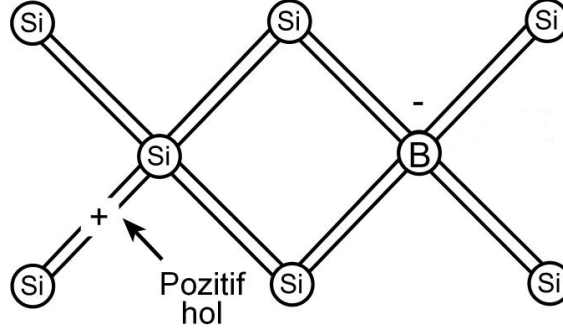


Şekil 2.7. n-tipi bir yarıiletkenin (a) 0 K ve (b) $T>0$ K sıcaklıkta enerji bant diyagramı

Kaynak: [41]

2.3.4. p-tipi yarıiletkenler

Çoğunluk taşıyıcılarının holler, azınlık taşıyıcılarının ise elektronlar olduğu yarıiletkenlere p-tipi yarıiletkenler denir. Bu tür yarıiletkenlerde ise hol yoğunluğu elektron yoğunluğundan fazladır.



Şekil 2.8. Si kristaline B atomu katılanması

Kaynak: [39]

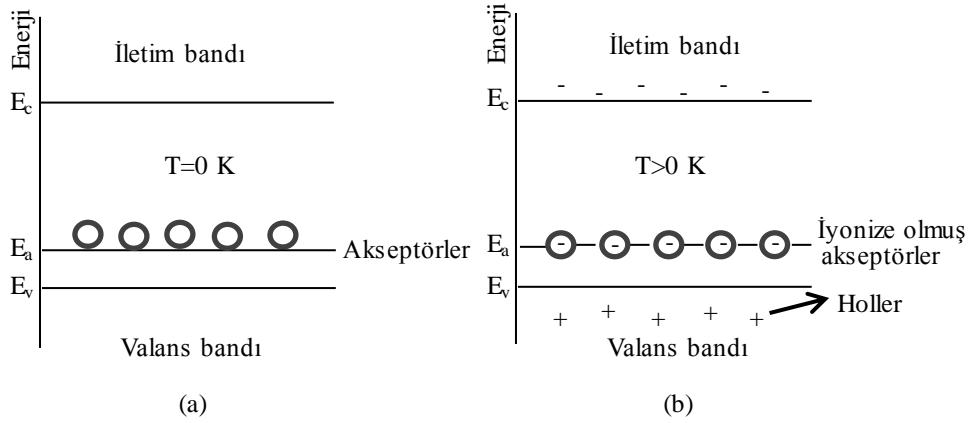
Şekil 2.8’de silisyum kristaline bor atomunun katılanma durumu gösterilmektedir. Bor elementi, In (indiyum) ve Ga (galyum) elementleri gibi periyodik tablonun III.grup elementidir. Bor atomu üç valans elektronuna sahiptir yani üç değerliklidir.

Şekil 2.8’den de anlaşılacağı üzere kristal örgü içerisinde katkı atomu olan bor atomu silisyum atomu yerine geçebilir. Silisyum atomunun üç valans elektronu ile katkı atomu olan bor atomunun üç valans elektronu kovalent bağ yapar. Fakat silisyum atomunun dört valans elektronu olduğu için, bor atomunun bu kovalent bağlanmada bir elektron eksikliği oluşur ve bor atomunun elektron bağlarından biri boş kalır. Bu boşluk, kristal örgü içerisindeki diğer bağlardan temin edilen bir elektronla doldurulur ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece örgü içerisinde sanki hol hareket etmiş gibi olur. Bor, Al, Ga ve In gibi üç değerlikli katkı atomları, komşu atomlarıyla kovalent bağı tamamlayabilmek için komşu atomların valans bantlarındaki elektronları alır ve bu nedenle akseptör (alıcı) olarak adlandırılırlar ve bu atomların buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir. Komşu atomlardan alınan elektronlar sebebiyle komşu atomlarda da holler meydana gelir.

p-tipi yarıiletkenlerde akseptör enerji seviyeleri yasak enerji aralığında yer alır ve valans bandına yakındır. Şekil 2.9’da görüldüğü üzere enerji-bant diyagramından

da anlaşılacağı gibi bir elektron enerji aldığı anda bandın üst tarafına çıkar, boşluk ise enerji aldığı anda aşağı iner.

Akseptör iyonlaşma enerjisi, akseptör atomunun bir elektron yakalaması ile valans bandında bir holün oluşması için gerekli olan enerjidir. Akseptör atomu iyonlaştığında, yani valans bandındaki bir elektron örgü içerisinde oluşan holün yerini dolduracak şekilde uyarıldığında, hol valans bandının en üst enerji seviyesine düşer ve serbest taşıyıcı durumuna gelir.



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

Kaynak: [41]

Bu nedenle iyonlaşma olayı, enerji-bant diyagramında elektronun yukarıya doğru çıkışı, holün ise aşağıya inişi olarak temsil edilebilir [42]. Donör iyonlaşma enerjisine benzer olarak akseptör iyonlaşma enerjisi E_a ,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) E_H \quad (2.16)$$

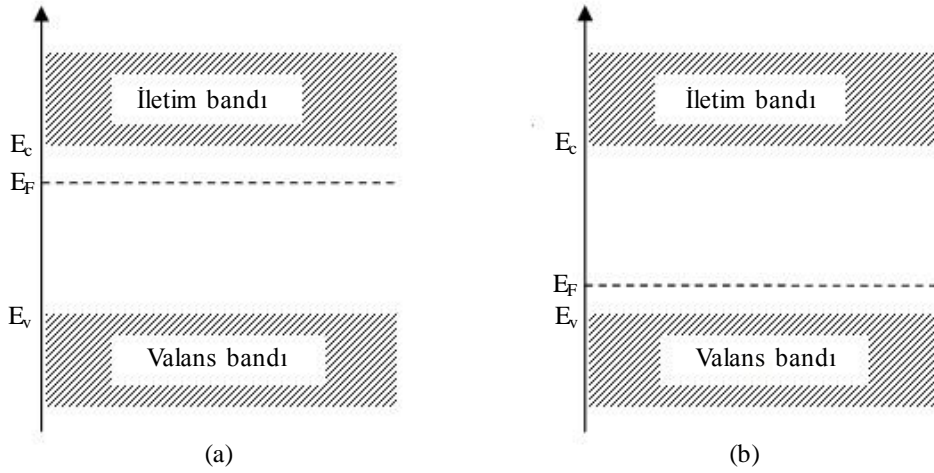
bağıntısı ile verilir.

p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi ise yasak enerji aralığının tam ortasındaki yerini terkederek valans bandına doğru, katkı yoğunluğuna da bağlı olarak yaklaşır.

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi has yarıiletkenlerde olduğundan farklıdır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişim gösterir. Fermi enerji seviyesi, n-tipi yarıiletkenlerde iletim bandına daha yakinken, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına daha yakındır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi;

$$E_F = E_{Fi} + k_B T \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2.17)$$

şeklinde verilir. Burada N_D donör yoğunluğunu, N_A akseptör yoğunluğunu ve E_{Fi} ise has yarıiletkendeki Fermi enerji seviyesini temsil eder. (2.17) denklemindeki $(N_D - N_A)$ katkı yoğunluğuyla ilişkili olarak katkı yarıiletkenlerdeki Fermi enerji seviyesi, n-tipi yarıiletkenlerde iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına daha yakın olur. Şekil 2.10'da katkı yarıiletkenlerdeki Fermi enerji seviyeleri gösterilmektedir.



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

Katkılı yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunlukları arasında;

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2(T) \quad (2.18)$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntı belirli bir sıcaklıkta, elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit, toplamlarının farklı olacağını ifade eder. Taşıyıcıların yoğunluğu uygun katkılama yapılarak birbirlerine göre artırılabilir veya azaltılabilir [38].

2.4. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Yarıiletkenler için en önemli özelliklerden biri elektriksel iletkenliktir ve elektriksel iletme elektronlar ve holler katkıda bulunurlar. Elektrik alan uygulanan bir yarıiletken içerisinde elektronlar elektrik alan ile zıt yönde hareket ederken, holler elektrik alanla aynı yönde hareket eder. Elektrik alan altında bir yarıiletkenin sahip olduğu elektronlar ve hollerin sürüklenme hızları, uygulanan elektrik alanın büyüklüğü ile orantılıdır ve bu orantı katsayısına mobilite denir. Mobilite, birim elektrik alan

başına düşen yüklü parçacıkların sürüklenme hızıdır. Yarıiletkenlerdeki elektron ve hol mobiliteleri denklem (2.19) ve denklem (2.20)'da verilmiştir.

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} = \frac{\vec{v}_e}{\vec{E}} \quad (\text{elektronlar için}) \quad (2.19)$$

$$\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*} = \frac{\vec{v}_h}{\vec{E}} \quad (\text{holler için}) \quad (2.20)$$

Denklem (2.19) ve denklem (2.20) içerisinde yer alan μ_n ; elektronlar için mobilitayı, μ_h ; holler için mobilitayı, e ; elektron yükünü, m_e^* ; elektronlar için etkin kütle, m_h ; holler için etkin kütle, τ_e ; elektronlar için çarpışmalar arasında geçen süreyi, τ_h ; holler için çarpışmalar arasında geçen süreyi, \vec{v}_e ; elektronun sürüklenme hızını, \vec{v}_h ; holün sürüklenme hızını ve \vec{E} ise uygulanan elektrik alanı ifade etmektedir.

Mobilite yarıiletkenin cinsine, saflık derecesine ve sıcaklığa bağlıdır. Yarıiletken içerisinde iyonize katkı atomları ve örgü titreşimlerinin varlığı, yarıiletken içerisindeki serbest yüklerin ortalama alabilecekleri yolları azaltırlar ve çarpışma sayılarını artmasına sebep olarak mobilitenin azalmasında önemli ölçüde etkili olmaktadır.

Elektrik alan altındaki bir yarıiletkendeki elektron ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} ise,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -en\vec{v}_e + en\vec{v}_h \quad (2.21)$$

bağıntısı ile verilir. Denklem (2.21)'deki her iki tarafta bulunan n , yarıiletken içerisindeki elektron ve hollerin yoğunluklarını göstermektedir. Akım yoğunluğu \vec{J} , mobilite cinsinden ifade edilirse;

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2.22)$$

ifadesine dönüşür. Elektriksel iletkenlik σ , birim elektrik alan başına düşen akım yoğunluğu olarak tanımlanmaktadır ve;

$$\sigma = \frac{\vec{J}}{\vec{E}} \quad (2.23)$$

olarak verilir. Denklem (2.22) düzenlenerek σ ifadesi bu denklemde yerine yazıldığında;

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.24)$$

olarak karşımıza çıkar. Denklem (2.24)'ten elektriksel iletkenliğin, yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve mobilitesine bağlı olduğu görülmektedir.

Has yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunlukları birbirine eşit olduğundan ($n=p=n_i$), denklem (2.24) ifadesi has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik;

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2.25)$$

bağıntısına dönüşür. Denklem (2.13)'te verilmiş olan n_i ifadesi denklem (2.25)'te yerine yazıldığında;

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left(\frac{k\beta T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-E_g/k\beta T} \quad (2.26)$$

elde edilir. Denklem (2.26)'da üstel terim hariç olmak üzere diğer terimler σ_{0i} ile temsil edilecek olursa iletkenlik ifadesi;

$$\sigma_i = \sigma_{0i} e^{-\frac{E_g}{2k\beta T}} \quad (2.27)$$

şeklinde yazılır. Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik σ_k ,

$$\sigma_k = \sigma_{0k} e^{-\frac{E_k}{k\beta T}} \quad (2.28)$$

olarak yazılır [38]. Denklem (2.28)'deki E_k , katkı atomlarının enerji seviyesini, σ_{0k} terimi ise katkı yarıiletkene ait bir sabiti temsil etmektedir. Herhangi bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik ifadesi σ_t ise;

$$\sigma_t = \sigma_{0i} e^{-\frac{E_g}{2k\beta T}} + \sigma_{0k} e^{-\frac{E_k}{k\beta T}} \quad (2.29)$$

denklemini ile verilir [43]. Yüksek sıcaklıklarda (2.29) denkleminde birinci terim etkili olur ve yarıiletken has yarıiletken özelliği gösterir. Düşük sıcaklıklarda ise denklem (2.29)'da ikinci terim etkili olur ve yarıiletken katkı yarıiletken özelliğindedir.

3. FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

Yarıiletken ince filmlerin tavlama işleminin filmlerin yapısal, fiziksel ve yüzey özellikleri üzerine etkisi büyüktür. Bu çalışmada CdS filmleri, cam tabanlar üzerine kimyasal banyo depolama (KBD) metodu ile elde edilmiştir. Elde edilen filmlerden yalnızca biri tavlansız diğer filmler 250°C, 300°C, 350°C ve 400°C sıcaklıklar altında azot ortamında tavlansızdır. Tavlansız CdS filmleri bir gün sonra etüv içerisinde alınmıştır. CdS filmlerinin elde edilmesinde tercih edilen kimyasal banyo depolama yönteminin düşük maliyetli oluşu, kolay elde edilmesi ve geniş yüzeylerdeki uygulanabilirliği gibi özellikleri bu yöntemi bir adım öne çıkarmaktadır [44].

3.2. Kimyasal Banyo Depolama Metodu

Kimyasal banyo depolama metodu, metal, sülfür, selenit veya hidroksit iyonların kaynağı olan sulu çözeltiler içerisinde temizlenmiş cam tabanların belirli zaman aralıklarında daldırılarak yarıiletken ince filmlerin bu cam tabanlar üzerine biriktirilmesi ile elde edilen bir metottur. Bu metodun temeli, filmi meydana getiren çözeltideki içeriklerin (iyonların) reaksiyonunun yavaşlatılarak cam taban üzerine düzgün bir biçimde çöktürülmesi esasına dayanmaktadır [45].

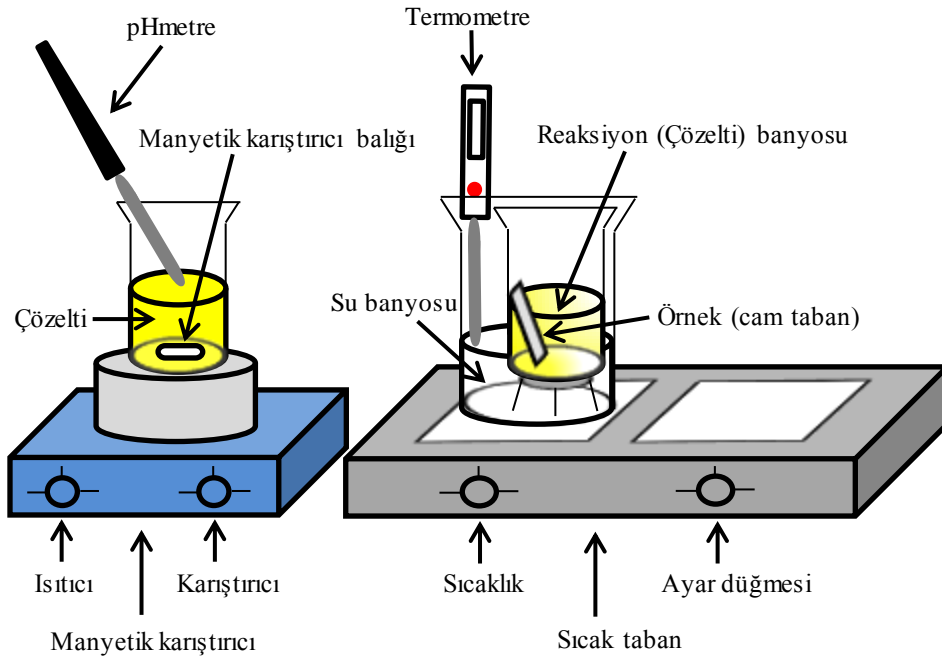
Bir metodun basit ve ekonomik olması gibi nitelikler film depolamada ihtiyaç duyulan deneysel özellikler olduğundan kimyasal banyo depolama metodu, fotovoltaik cihaz uygulamaları için sahip oldukları optimal özelliklerden dolayı düşük maliyetli CdS filmler üretmek için iyi bir metottur [45].

Kimyasal banyo depolama metodu ile büyütülen CdS katmanlarının, diğer büyütme metotlarına göre, fotoiletkenliğinin, yüzey pürüzlülüğünün ve gözenek yoğunluklarının daha az olması gibi morfolojik özelliklerinin daha iyi olduğu söylenebilir. Fakat kimyasal banyo depolama metodunun avantaj sağladığı durumlar olduğu gibi dezavantajları da vardır. Örneğin diğer depolama yöntemlerinin aksine kimyasal banyo depolama süresince büyüme oranı sabit tutulamaz [46].

Belli bir çözünenin, belirli koşullar altında bir çözücü içerisinde çözünmesine çözünürlük denir. Yani çözeltiyi oluşturan iki temel bileşen çözücü ve çözünendir. Çözeltide daha fazla madde çözünemiyorsa bu çözeltiye doymuş çözelti denir. Her maddenin belli bir çözücü madde içerisinde çözünme miktarı farklıdır. Bu ifade her

çözeltinin farklı denge noktasına sahip olması anlamına gelir. Denge noktası çözeltideki çökmenin de meydana geldiği noktadır. Denge noktasında çözünme devam eder. Ancak bu safhada aynı zamanda tersinir bir reaksiyonla çözünen maddenin katı parçacıklar halinde çözeltiden ayrılması ile çökmeler de meydana gelebilir. Katı parçacıkların çözeltiden bu şekilde ayrılarak kristaller oluşturmaya kristallenme denir.

Çözelti içerisinde çözünürlüğe etki eden birçok faktör vardır. Çözücü ve çözünen maddenin cinsi, çözünen ve çözünen maddenin atomları arasındaki kuvvetler, ortak iyon etkisi, yabancı iyonlar, ortamın asitlik derecesi (pH), kompleks oluşumu, ortamın sıcaklığı ve ortamın basıncı çözünürlüğü etkileyen parametrelerdendir. Katı ve sıvılarda basıncın etkisi çok fazla olmasa da, gazlarda basınç etkisi kayda değer bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Çözücü ve çözünen madde arasındaki atom ya da molekül yapısında benzerlik ne kadar fazla ise çözünürlük o kadar fazla olur. Genel olarak bileşiği oluşturan iyonların yarıçapları ne kadar küçük ve iyon yükü ne kadar büyükse bileşik o kadar zor çözünür.



Şekil 3.1. Kimyasal banyo depolama (KBD) deney düzeneği

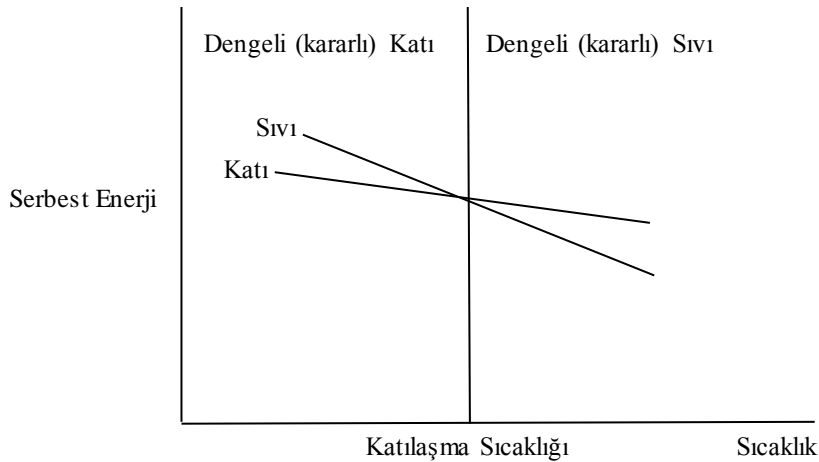
Şekil 3.1’de kimyasal banyo depolama düzeneğinin şematik bir gösterimini yapılmıştır. Kimyasal banyo depolama metodu, sıvı ortam içerisinde kontrol edilebilir sıcaklıklar altında gerçekleştirilen bir film üretme metodudur [47]. Film büyütme süreci, sulu çözelti içerisindeki reaktiflerin kimyasal tepkimeye girerek iyonlaşmasıyla

olur. Sulu çözelti içerisindeki düşük hızlarda oluşan iyonlar ile filmin büyümesi sağlanır [48].

Kimyasal banyo depolama metodunda pahalı ekipmanlara ve çok kompleks bir deney düzeneğine gereksinim duyulmamaktadır. Bunlar da doğrudan metodun maliyetini düşürmekte ve araştırmacılar açısından da cazibesini arttırmaktadır. Bu metot ile sulu çözeltilerde 100°C'den daha düşük sıcaklıklarda film üretimi yapılabilmektedir. Deneyde kullanılan cam tabanlar üzerinde biriktirilen ya da depo edilen filmlerin kalınlıklarını 50 nm'den daha küçük boyutlarda bile elde etmek mümkündür [49]. Ancak bu metot ile depo edilen film kalınlıkları, yalnızca bekleme süreleri değiştirilerek kontrol edilmeye çalışılır. Bu da çok büyük derecede olmasa bile yine de metodun zaaflarından biri olarak değerlendirilebilir. Kimyasal banyo metodunun bir başka olumlu tarafı da filmin üzerine kaplanacağı cam tabanların farklı türlerinin kullanımına izin vermesidir. Film üretim işleminde cam taban olarak kullanılan malzeme yüzeyinin, çözelti içerisindeki elementlerle ya da bileşiklerle tepkimeye girerek çözünme, aşınma vb. gibi olaylara maruz kalmaması gerekir. Bu tür istisna durumlar olmadığı sürece hemen hemen her çeşit malzemeden yapılmış cam taban kimyasal banyo depolama metodunda kullanılabilir.

3.3. Katılaşma

Sıvı, katılaşma sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerine soğutulursa katı hale gelir. Sıvı içerisindeki atomlar düzensizdir. Sıvı soğutulduğunda, atomlar giderek daha kararlı hale gelerek katıyı oluşturur.



Şekil 3.2. Sistemin serbest enerjisinin sıcaklık ile ilişkisi

Kaynak: [50]

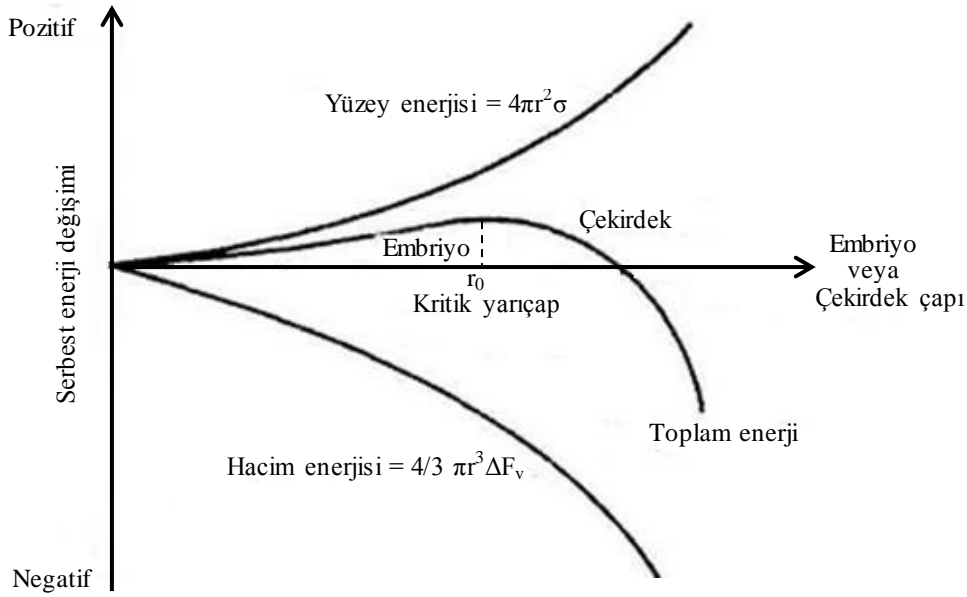
Katı oluşumu iki aşamalı olarak gerçekleşir. Birinci aşamaya çekirdeklenme, ikinci aşamaya ise büyüme (kristal büyümesi) denir. Sıvı daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda daha kararlı bir hale gelir ve kristallenmeler meydana gelir. Katı haldeki madde, sıvı haldeki maddeye göre daha az enerjiye sahip olduğundan kristallenme sırasında ısı enerjisi açığa çıkar. Bu ısı enerjisine serbest enerji adı verilir. Şekil 3.2.'deki grafikte sistemin serbest enerjisinin sıcaklık ile ilişkisi verilmiştir.

3.4. Çekirdeklenme

Sıvının sıcaklığı katılaşma sıcaklığına kadar düştüğünde, sıvı içerisinde yerel olarak küçük katı grupları gibi parçacıklar ortaya çıkmaya başlar. Bu parçacıklara şekil itibari ile benzerliği açısından embriyo ya da çekirdekçik denir. Bu çekirdekçikler ya da embriyolar ancak belirli bir çap değerinde olurlarsa çekirdekçik olarak adlandırılır.

Katının oluşması için, katı ile sıvı arasında bir ara yüzey meydana gelmelidir. Ancak bunun için belli bir enerjiye vardır. Çekirdekler çok küçük boyutlardayken kristalleşme sırasında açığa çıkan enerji bu ara yüzeyin meydana gelmesi için yeterli değildir. Çekirdeklenme esnasında serbest enerji bir taraftan kristalleşme olayından dolayı azalırken diğer taraftan yeni oluşan yüzeyler nedeniyle artmaktadır [51].

Şekil 3.3.'te sistemin toplam enerjisi ile çekirdek yarıçapı arasındaki ilişki verilmiştir.



Şekil 3.3. Sistemin toplam enerjisinin çekirdek yarıçapı ile ilişkisi

Kaynak: [50]

Çekirdek yarıçapı belirli bir kritik yarıçapa (r_0) geldiğinde katı kararlı duruma gelir. Yani çekirdeklenme meydana gelmiştir. Çekirdek parçası artık büyüme için hazırdır. Çekirdeklenme durumları homojen ve heterojen olarak meydana gelir.

3.4.1. Homojen çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme olayı çok düşük sıcaklıklara inildiğinde sıvı madde içerisinde gözlenir. Soğuyan çözelti içerisindeki oluşmaya başlayan çekirdekçiklerin kritik yarıçap değerini geçtiğinde homojen çekirdeklenme başlar. Ancak homojen çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi için katılaşma sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerine soğutma gerekmektedir.

3.4.2 Heterojen çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme durumunda kararlı çekirdek oluşumları için gerekli olan enerji, homojen çekirdeklenmeye göre daha azdır. Çözelti içerisinde büyüme olayının ilk adımı iyonların ya da moleküllerin çarpışmasıdır [48]. Bu çarpışma ile beraber ya moleküller saçılır ya da birbirlerine tutunurlar. Birbirlerine tutunan iyon ya da molekül dizisi cam taban üzerine çökerek büyüme olayı başlamış olur. Heterojen çekirdeklenme de aşırı soğutmaya ihtiyaç yoktur. Çekirdekçiklerin çekirdeklere dönüşebilmesi için gerekli kritik yarıçap değeri, homojen çekirdeklenmeye göre daha küçüktür.

3.5. Büyüme

Kimyasal banyo depolama süresince büyüme 2 farklı şekilde gerçekleşir. Bunlardan birincisi iyon ile iyon mekanizması, ikincisi küme-küme mekanizmasıdır [52]. Reaksiyon öncüllerine bağlı olarak bir mekanizma bir diğerine dönüşebilir (iyon-iyon mekanizmasının küme-küme mekanizmasına dönüşümü).

3.5.1. Küme-küme mekanizması

Küme-küme mekanizması içerisinde ilk olarak cam taban yüzeyinde küçük miktarlarda $Cd(OH)_2$ oluşur ve sonra $Cd(OH)_2$ içerisindeki OH^- grupları S^{2-} iyonlarıyla yer değiştirerek CdS 'yi oluşturur. Bu küme-küme mekanizması denklem (3.1) deki

gibi de olabilir ya da denklem (3.2) deki gibi bir kompleks oluşumuna yol açabilir [22].

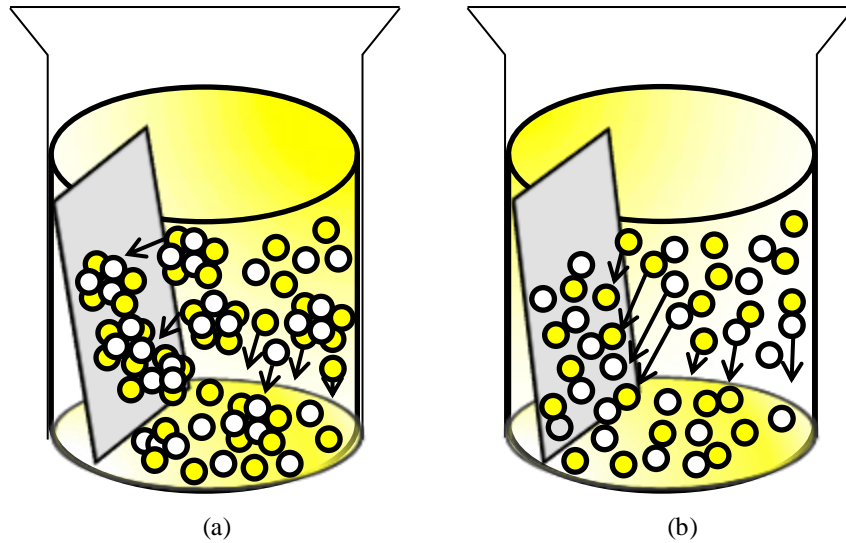


3.5.2. İyon ile iyon mekanizması

İyon ile iyon mekanizmasında bir yüzey varlığı (taban ya da substrat) heterojen nükleasyona olanak sağlar. Bu mekanizma $\text{Cd}(\text{OH})_2$ oluşumu için pek elverişli değildir. İyon ile iyon mekanizması, denklem (3.3)'te verilen "basit iyon ile iyon mekanizması" ve denklem (3.4)' te verilmiş olan "kompleks çözünmesi (a decomposition complex) iyon ile iyon mekanizması" olarak 2 farklı şekilde kategorize edilebilir.



Tiyürenin hızlı hidrolizi ve Cd^{+2} iyonlarının kontrollü salınımı kübik kristal yapıyı öne çıkarır. Bu koşullarda karışık kristal yapıya (kübik-hekzagonal) sebep olan küme-küme mekanizması ve iyon ile iyon mekanizması eş zamanlı olarak meydana gelebilir. Ancak, kübik fazın daha ön plana çıkmasını sağlayan cam taban yüzeyinde oluşan $\text{Cd}(\text{OH})_2^{-2}$ kompleksinden dolayı küme-küme mekanizması daha avantajlı durumdadır. Şekil 3.4'te küme-küme ve iyon-iyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.4. (a) Küme-küme mekanizması (b) İyon-iyon mekanizması

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ oluşum ihtimalinin azalmasına yol açan düşük OH^- konsantrasyonundaki meydana gelen yavaş tiyöüre çözülmesi ya da ayrışması, iyon ile iyon mekanizmasını küme-küme mekanizmasına göre daha avantajlı kılar. Bu koşulda baskın olan faz, hekzagonal fazdır [22]. İyon ile iyon mekanizması ile büyüyen CdS filmleri yavaş bir depolama oranı ile büyüyerek cam taban olarak kullanılan malzemenin üzerine iyi yapışır ve bunun sonucunda baskın olarak hekzagonal yapı elde edilir. Küme-küme mekanizması ile büyüyen filmlerde ise genel olarak baskın olan yapılar kübik veya kübik-hekzagonal karışımına sahip yapılardır [53].

3.6. CdS Filmlerinin Kimyasal Banyo Depolama Metoduyla Elde Edilmesi

Çalışmaya ilk aşamada üzerilerine filmlerin oluşturulacağı cam tabanların uygun ölçütlerde kesilmesi ile başlanmıştır. Daha sonra kesilen bu cam tabanlar aşamalı olarak temizlik işlemlerinden geçmiştir. Deney için hazır olan camlar, daha sonra farklı kimyasal maddeler ile oluşturulan çözelti banyosuna daldırılarak doksan dakika bekletilmiştir. Doksan dakikalık bekleme süresinin ardından reaksiyon banyosundan alınan camlar üzerinde CdS filmlerin oluştuğu gözlenmiştir.

3.6.1. Cam tabanların hazırlanması ve temizlik işlemleri

CdS filmleri elde etmek için 76 mm x 26 mm boyutlarına sahip Objektträger marka mikroskop cam tabanlar kullanılmıştır. Mikroskop camları boyutları 38 mm x 13 mm olacak şekilde bir elmas yardımı ile kesilmiştir. Cam tabanlar çeşitli temizlik aşamalarından geçirilerek üzerlerinde film elde etmek üzere hazır hale getirilmiştir. Camlar ilk etapta içi saf su ile dolu beher içerisinde kaynatılmıştır. Kaynatılan camlar daha sonra HCl/HNO_3 : 1/2 oranına sahip asit karışımından geçirilmiştir. Asit karışımından çıkarılan camlar deiyonize suya sokulmuş ve daha sonra tekrar başka deiyonize su içerisine daldırılmıştır. Sonra camlar deiyonize su içerisinden çıkarılıp 15 dakikalığına ultrasonik temizleyici içerisine atılmıştır. Ultrasonik temizleyiciden çıkarılan camlar basınçlı hava altında kurutulmuştur. Diğer adımda, kurutulan camlar, metanol ile yıkanmıştır (Degrease işlemi). Camların her biri 1 saat boyunca etüv içerisinde 70°C sıcaklık altında kurutmaya bırakılmıştır. Kurutulan camlar üzerine film üretilinceye kadar kaplarda saklanmıştır.

3.6.2. Çözeltinin hazırlanması

CdS filmleri elde etmek için Cd kaynağı olarak $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (kadmiyum klorür) tuzu seçilmiştir. S (sülfür) kaynağı olarak ise $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (tiyüre) kullanılmıştır. Kompleks yapıcı bileşenler ise $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sodyum tri-sitrat) ve KOH (potasyum hidroksit)dir. Reaksiyon çözeltisi oluşturmadan önce; 25 ml içi saf su dolu beher içerisinde 0,05 M $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25 ml içi saf su dolu beher içerisinde 0,5 M $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, 25 ml içi saf su dolu beher içerisinde 0,3 M KOH, 50 ml içi saf su dolu beher içerisinde 0,5 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ manyetik karıştırıcı yardımı ile yarım saat süre altında her biri ayrı ayrı çözülmüştür. Daha sonra reaksiyon çözeltisi oluşturmak için 150 ml'lik bir beher içerisine sırasıyla $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, KOH, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 25 ml deiyonize su döküldükten sonra beherin ağzı alüminyum folyo ile kapatılarak manyetik karıştırıcı ile yirmi dakika boyunca karıştırılmıştır. Çözeltinin başlangıç pH değerini 11'e uyarlamak için ekstra olarak NH_3 (amonyak) ve HCl (hidroklorik asit) kullanılmıştır ve bir pHmetre yardımı ile ölçülmüştür.

3.6.3. CdS filmlerinin oluşumu

Çözelti karışımı ortalama 15-20 dakikalık süre boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan alüminyum folyo ile ağzı kapatılmış olan beherin ağzı açılarak önceden temizlenmiş cam tabanlar çözelti içerisine dikey olarak daldırılmıştır ve tekrar çözeltinin bulunduğu beherin ağzı kapatılmıştır. Daha sonra çözelti karışımının bulunduğu bu beher, içerisinde beherin üzerine oturtulabileceği bir ayağa sahip daha geniş olan bir başka beher içerisine konulmuştur. İki beher arasında kalan boşluğa saf su doldurularak su banyosu oluşturulmuştur. Su banyosu reaksiyon banyosuna sağladığı buhar ısı ile sistemde önemli bir yardımcı bileşendir. Su banyosunun sıcaklığını 90°C 'de sabit tutmak için deney süresince su banyosu içerisine bir piset yardımı ile su ilaveleri yapılmıştır. İçerisinde reaksiyon banyosunun da bulunduğu geniş beher, bir sonraki adımda kimyasal banyo depolama sürecini başlatmak için bir ısıtıcı üzerine oturtulmuştur. Isıtıcının ayarlanabilir taban sıcaklığı sayesinde ısı aktarımı sağlanarak kimyasal banyonun sıcaklığı 90°C sıcaklık altında 1,5 saatlik bir zaman dilimi altında beklemeye bırakılmıştır. Depolama süresince sıcaklık termometre yardımı ile kontrol altında tutulmaya çalışılmıştır. 1,5 saat sonunda reaksiyon

banyosundan çıkarılan cam tabanların limon sarısına sahip bir renkle kaplandığı ve CdS filmlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Banyodan çıkarılan CdS filmler üzerinde çözelti içerisinde kalan küçük kimyasal birikintileri temizlemek için içerisinde deiyonize su bulunan bir behere daldırılmıştır. Filmler daha sonra tekrar başka bir behere daldırılıp çalkalandıktan sonra kurumak üzere etüv içerisine bırakılarak bir gün bekletilmiştir. Cam tabanların her iki yüzeyinde film oluştuğu, ancak cam beher çeperine yakın yüzeyde film oluşumunun homojen olmadığı gözlenmiştir. Filmlerin karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere bu yüzeylerdeki filmler asit yardımı ile sökülmüştür. Böylelikle cam tabanların tek bir yüzeyinde homojen film kaplanmış olarak elde edilmiştir. Elde edilen CdS filmler ayrı ayrı sırasıyla 250°C, 300°C, 350°C ve 400°C sıcaklıklarda tavlansak tavlansak film ile birlikte farklı sıcaklıklarda tavlansak filmler elde edilmiştir. Filmler daha sonraki çalışmalar için ayrı kaplarda saklamaya bırakılmıştır.

3.7. Elde Edilen CdS Filmlerinin Kalınlıklarının Ölçülmesi

3.7.1. Spektroskopik elipsometri tekniği

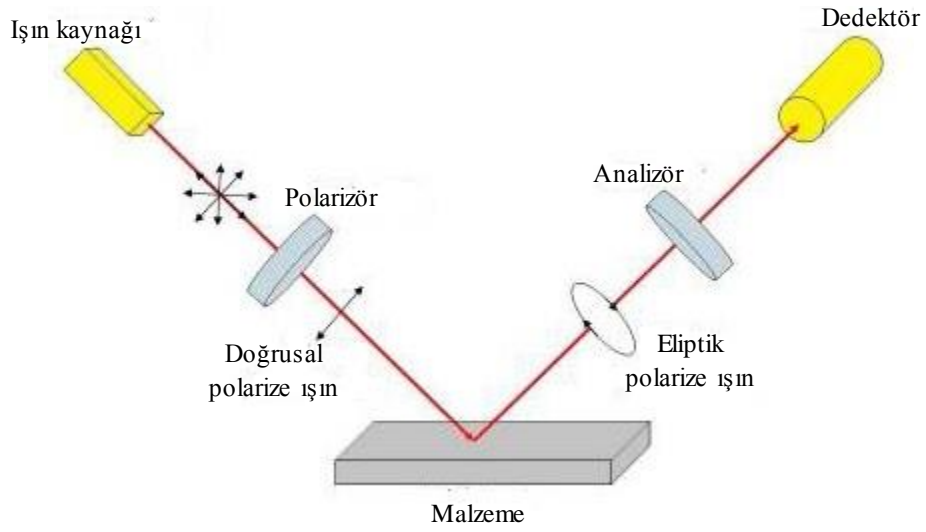
Dairesel polarize ışığın elde edilmesi ile beraber teknolojidaki çalışmalar, 19. yüzyılda Fresnel tarafından ışığın kırılması ile ilgili geliştirilen formüller ile ilerleyerek elipsometre cihazının hayata geçirilmesinde aktif rol oynamıştır. Birbirini takip eden bu ilerlemeler sonucunda, yüzey fizikokimyasının özelliklerinin belirlenmesi ile silikon teknolojisi alanında gelişmeler yaşanmış ve daha küçük elektronik sistemlerin oluşturulması için yararlanılacak alternatif bir teknik doğmuştur.

Elipsometre cihazı, yarıiletkenler endüstrisinde, polimer film endüstrisinde, optik kaplamalarda, biyolojide ve tıpta yaygın olarak kullanılan çok yönlü bir optik teknik olan elipsometri tekniğini içermektedir. Bu teknikte, numune üzerine gönderilen polarize ışık ile o numunenin optik sabitleri (kırılma indisi ve sönüm katsayısı), kimyasal bileşimi, dielektrik özellikleri, kristalleşmesi, tabaka kalınlığı, anizotropisi ve homojenliği gibi özellikleri belirlenebilir [54].

Elipsometri tekniği kendi içerisinde çok önemli avantajlara sahiptir. Ölçüm sırasında numune yüzeyinin zarar görmemesi, ölçüm için herhangi bir referans numuneye ihtiyaç duyulmaması, her dalga boyu için iki değer ölçülmesi ile birlikte numune hakkında detaylı bilgiler elde edilmesi, ölçüm sonucunun yüksek oranda

doğruluk payına sahip olması, tekrarlanabilir olması, tekli veya çoklu katmanlar için çok küçük kalınlık değerlerinin belirlenebilmesi gibi özellikler, elipsometri tekniğinin sağladığı en önemli avantajlar arasında yer alır.

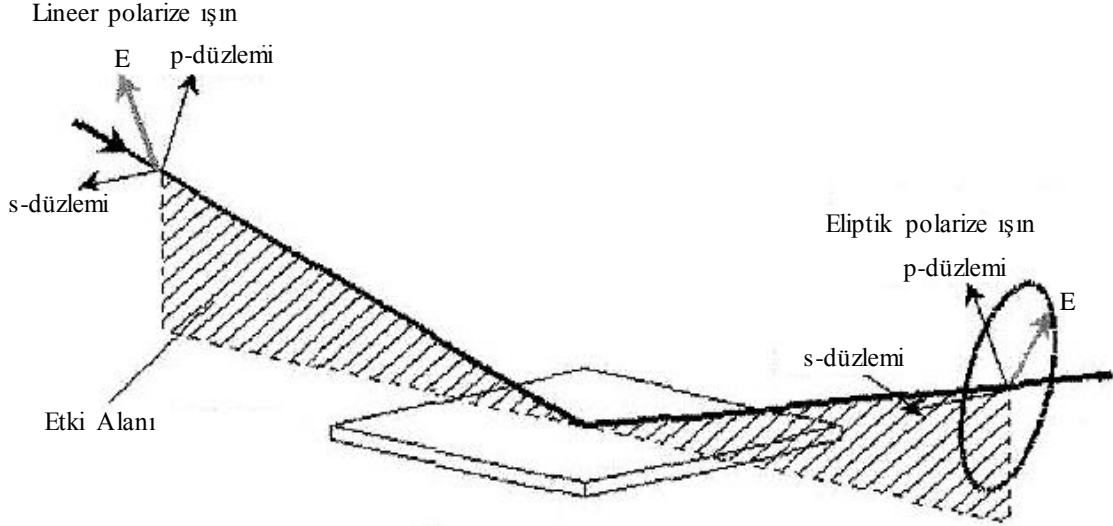
Elipsometre cihazı genel olarak tek dalgaboylu elipsometre ve spektroskopik elipsometre olarak ikiye ayrılmaktadır. Tek dalgaboylu elipsometri cihazlarındaki en önemli özelliklerden biri, eğer numunenin yapısı iyi tanımlanmışsa birkaç angstrom değerine kadar kalınlık değerinin belirlenebilmesidir. Spektroskopik elipsometre cihazlarında ise ışın kaynağının önüne bir monokromatör konularak gelen ışın farklı dalgaboylarına ayrılır ve geniş dalgaboyu spektrumunda spektroskopik ölçümler yapılır. Spektroskopik elipsometre cihazı ile yapılan ölçümün avantajı, çok katmanlı yapıların kalınlıklarının ve numunenin optik sabitlerinin belirlenebilmesine olanak sağlamasıdır. Şekil 3.5'te elipsometre cihazını meydana getiren temel elemanları gösteren bir şematik gösterim verilmiştir.



Şekil 3.5. *Elipsometre cihazının temel bileşenleri*
Kaynak : [54]

Elipsometre cihazları temelde aynı elemanları içerir ve genel olarak yansıma veya geçirme sonrası kutuplanmış bir dalga vektörünün polarizasyon durumunun ölçülmesi sonrası numune hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Lineer polarize ışın numune yüzeyine gönderilir. Numune yüzeyiyle etkileşen ışının bir kısmı numune içinden geçerken diğer kalan kısmı ise yansır. Monokromatik ve polarizasyon durumu belirli olan ve istenilen gelme açısı ile numune yüzeyine gönderilen ışın numune yüzeyiyle etkileşince polarizasyon durumu değişir ve eliptik polarize ışın olarak

yansır. Böylece ışın belirli bir açıyla sınır yüzeyinden yansır ya da geçer. Şekil 3.6'da malzeme yüzeyinden yansıyan polarize ışın gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Polarize ışının yüzeyden yansımaları

Yansıyan ışının polarizasyon durumundaki değişimini ölçme esasına dayanan elipsometri tekniğinde polarizasyonun belirlenebilmesi için yönelme (ψ , psi) ve eliptik derece (Δ , delta) olmak üzere iki sayısal değer ölçülür. Bu değerler gelme düzlemine paralel olan R_p kompleks yansımaya katsayısı ve gelme düzlemine dik polarize olan R_s kompleks yansımaya katsayısı ile denklem (3.5)'daki gibi ilişkilidir.

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{i\Delta} = f(n_f, n_c, \phi, d, \lambda, k) \quad (3.5)$$

ρ kompleks yansımaya katsayısı oranını, n_f ve n_c sırasıyla filmin ve camın kırılma indislerini, ϕ ışının gelme açısını, d malzeme kalınlığını, λ ışının dalgaboyunu ve k sönüm katsayısını temsil etmektedir. Denklem (3.5) ten de görüldüğü üzere R_p değerinin R_s değerine oranı ψ ile ifade edilen elipsometrik parametreyi vermektedir.

R_p ve R_s arasındaki faz farkı ise ikinci elipsometrik değer olan Δ değerini verir.

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \quad (3.6)$$

Verilen (3.6) denkleminde Δ_p ve Δ_s , R_p ve R_s nin fazlarıdır. Elipsometrik parametreler ile Fresnel katsayıları arasında ilişki kurulabilir. Elipsometrik parametreler direkt olarak elipsometreden okunan değerler değildir. Elipsometre

üzerinden okunan R_p ve R_s değerlerinden elipsometrik parametreler olan ψ ve Δ 'ya geçiş yapabilmek için kullanılan çeşitli hesaplama modelleri vardır [55].

Ψ ve Δ parametrelerinden kırılma indisi veya kalınlık gibi fiziksel parametrelerin belirlenebilmesi için incelenen numune hakkında bilgi veren bir optik model tanımlamak gerekir. Tanımlanan bu optik model n , k ve d gibi teorik bilgiler içerir. Optik modeldeki bilinmeyen parametrelerden kalınlık ve model parametreleri değiştirilerek en uygun olan deneysel veriler elde edilmeye çalışılır. Film kalınlığı ve optik sabitleri belirlemek için, deneysel veriler ile teorik model arasında en iyi uyum (fitting) sağlanmalıdır [56].

Elipsometri tekniğinde en çok kullanılmakta olan model, Cauchy modelidir. Cauchy modeli malzemenin geçirgen olduğu bölgede kullanılan optik bir modeldir. Kırılma indisi için Cauchy denklemi;

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (3.7)$$

ile verilir. Denklem (3.7)'de A_n , B_n ve C_n , modeldeki Cauchy parametreleridir. Cauchy modeli, sönüm katsayısının sıfır olduğu bölgelerde sağlıklı sonuçlar verir. Fakat sönüm katsayısının sıfırdan farklı olduğu ve az da olsa soğurmanın olduğu bölgelerde ise Cauchy modeline sönüm katsayısını tanımlayan bir denklem eklemek gerekir ve bu denklem Urbach denklemi olarak bilinir. Urbach denklemi ile beraber k sönüm katsayısı;

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k(E-E_b)} \quad (3.8)$$

şeklinde verilir. Burada A_k ve B_k , Urbach parametreleridir ve;

$$E \approx \frac{1240}{\lambda} \quad \text{ve} \quad E_b \approx \frac{1240}{\lambda_b} \quad (3.9)$$

olarak verilir. Dalgaboyu birimi nm ve enerji birimi olarak eV alınır.

İncelenen numunede depolarizasyon etkisi varsa, elipsometrede kullanılan tamamen polarize olmuş ışın, kısmi polarize olmuş ışına dönüşür. Bu durum sonucunda elipsometre cihazındaki ölçüm hataları artar ve deneysel sapmalar meydana gelir. Bu deneysel sapmalara, incelenen ince film kalınlığının yüzeyde homojen dağılmaması, incelenen numunenin yüksek pürüzlülük değerine sahip olması nedeniyle meydana gelen saçılmalar ve kullanılan tabanın ışığı soğurmasının oldukça düşük olması sonucu oluşan yüzey geri yansımaları gibi birçok fiziksel durum sebep

olabilir. Bazı durumlarda teorik ve deneysel elipsometrik ölçümler arasında tam bir uyum yakalanamayabilir. Elipsometrik ölçümde MSE (Mean Square Error) ile tanımlanmış bir değer vardır ve düşük MSE değeri teorik ve deneysel veriler arasındaki uyumun iyi derecede olduğunun bir ifadesidir. Dolayısıyla yüksek MSE değeri de, teorik ve deneysel veriler arasındaki uyumun iyi olmadığını bir göstergesidir. incelenen numunede depolarizasyon etkisinin olması, MSE değerinin yüksek çıkmasına sebep olabilir. Düşük MSE değerinin elde edilememesi, her zaman incelenen numuneden kaynaklanmıyor olabilir. Ölçülen elipsometrik verilerin yanlışlığı, veri analizinde uygun modelin seçilmemiş olması gibi durumlardan dolayı da düşük bir MSE değeri elde edilemeyebilir.

Cam taban üzerine üretilen filmlerin kalınlık değerlerini belirlemek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletken Analiz Laboratuvarında bulunan PHE 102 Spektroskopik Elipsometre cihazı kullanılmıştır.

3.7.2. CdS filmlerinin kalınlık değerleri

Elde edilen CdS filmlerinin kalınlıkları PHE 102 Spektroskopik Elipsometre cihazı ile belirlenmiştir. Bu cihazda katı malzemenin kalınlık ölçümleri değişen dalgaboylu ışınlar kullanılarak optik metot ile belirlenmiştir. Kalınlık değerlerinin belirlenmesi için Cauchy modeli seçilmiştir. Deneysel veriler ile model arasındaki uyum MSE değeri ile kontrol edilir. MSE değerinin en küçük olduğu değer deneysel verilerle denklemin en uygun olduğu değer olarak kabul edilir. Bu durumda cihazla yapılan kalınlık ölçümlerinde MSE değerlerinin en küçük olduğu değerlere karşılık gelen kalınlık değerleri numunenin en uygun kalınlık değeri olarak belirlenmiştir. Kalınlık değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Cam taban üzerine elde edilen CdS filmlerinin kalınlık değerleri

Tavlama Sıcaklığı (°C)	d (nm)	MSE
Ham	201	2,51
250	198	0,33
300	45	0,14
350	197	0,57
400	74	0,55

Çizelge 3.1 incelendiğinde kalınlık değerlerinde iki film hariç diğerlerinde kalınlıkların birbirine yakın değerde olduğu görülmektedir. CdS filmleri cam taban

üzerine 13x76x1 mm³ boyutlarında üretilmiş ve cam taban üzerine üretilen bu film 5 parçaya kesilerek parçaların 4'üne 250°C, 300°C, 350°C ve 400°C sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanmıştır. Başka bir deyişle filmlerin hepsi tek bir banyoda elde edilmiştir. Tek bir banyoda elde edilen bu filmlerden ikisinin kalınlıklarının bu kadar farklı çıkması ilginçtir. Bu farklılığın aynı banyo içinde bulunan tabanın farklı bölgelerinde farklı film oluşumlarının gerçekleşmesi ile meydana geldiği düşünülmektedir.

4. CdS FİLMLERİNİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

4.1. Giriş

Bir kristal, yapıda belirli bir düzen içerisinde yerleşmiş olan atomların üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarı ile oluşan katıdır. Katıların kristal yapısı, materyali oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesi ile oluşur [57].

1912 yılında, kristali x-ışınları altında inceleyen ilk kişi Max Van Laue olmuştur. Dalgaboyu x-ışınının dalgaboyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Fakat en fazla kullanılan yöntem x-ışını kırınım desenleridir [58, 59].

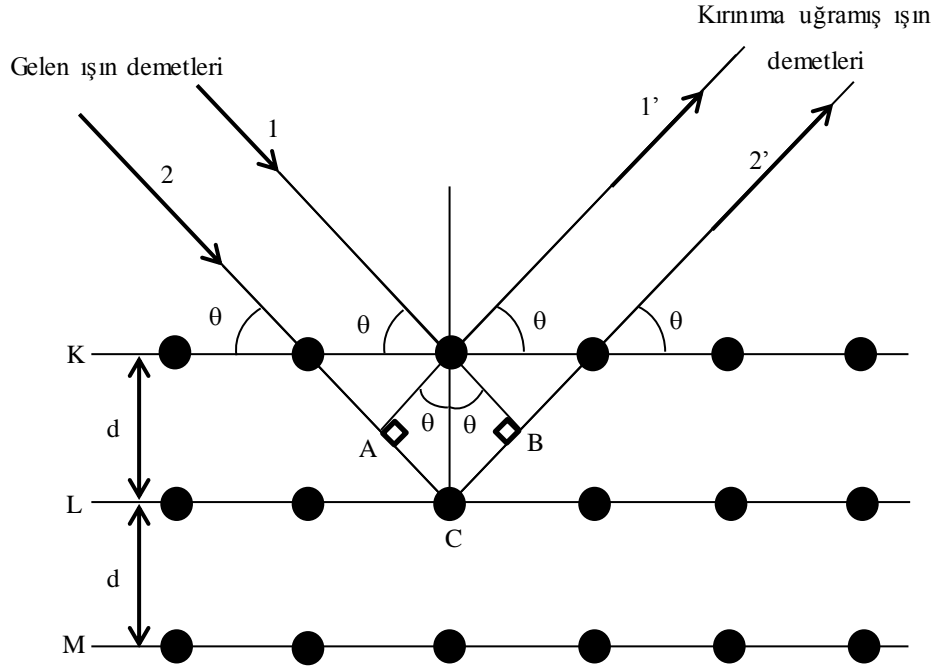
4.2. X-Işını Kırınım Deseni

X-ışınları kırınımı tekniği, katıların kristal yapılarının incelenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisidir. Bir x-ışının enerjisi $E=hc/\lambda$ eşitliği ile ifade edilir. X-ışınlarının dalgaboyları 0,1 Å ile 100 Å arasında değişmektedir. Katı kristal yapıdaki birim hücre boyutları da bu büyüklüktedir. Kristal yapıların analizinde 0,2 Å ile 2,5 Å arasındaki dalgaboyu değerlerine sahip x-ışınları kullanılmaktadır.

Kristal üzerine x-ışınları gönderildiğinde, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Böylece kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyunda ışın yayarlar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Bundan dolayıdır ki, aynı frekansta ışına yapan kristal içerisindeki örgü noktalarında bulunan atomlar sanki birer kaynakmışçasına davranış sergilerler. Bu ışınlar bazı doğrultularda birbirlerini kuvvetlendirir, bazı doğrultularda ise birbirlerini zayıflatır. Birbirlerini kuvvetlendiren ışınlara yapıcı, birbirlerini zayıflatan ışınlara yıkıcı girişim denir. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar fotoğraf filmi üzerinde desen oluştururlar. Yapıcı ve yıkıcı girişim konusunu biraz daha açmak gerekirse; malzeme içerisindeki atomların tümü, yalnızca bulunması gereken örgü noktalarında değil de yapının genelinde düzensiz bir dağılım içinde bulunuyorsa, yapı içine nüfus ederek atomların paralel düzlemleri tarafından saçılan ışınlar arasında faz farkı meydana gelir. Bu da şu demektir ki, saçılan herhangi iki ışın arasındaki faz farkının sıfır ile bir dalgaboyu arasındaki değerleri alma olasılığı her zaman birbirine

eşit olacaktır. Bu durumda ne yapıcı ne de yıkıcı girişim oluşacaktır. Yani herhangi bir doğrultuda saçılan ışınların sayısı η ve genlikleri A ise, saçılan ışınların şiddeti ηA^2 ile değişecektir. Diğer taraftan malzeme kristal yapıda ise ve saçılan ışınlar “Bragg yansması” koşulunu sağlıyorsa bu ışınlar aynı fazda saçılacaktır. Saçılan ışınların genliği ηA ve şiddeti $\eta^2 A^2$ ile değişecektir. Bu ifadeden de anlaşılacağı üzere saçılan ışınların şiddeti, saçılmadan önceki şiddetten daha büyük olacaktır. Kristal yapıda meydana gelen bu saçılmalar “difraksiyon” olarak adlandırılır [57].

Kristal yapıların incelenmesinde Bragg yasasından faydalanılmıştır. Bragg yasasına göre; atomlarının paralel düzlemleri arasındaki uzaklığı d olan kristale θ açısı ile gelen monokromatik (tek dalgaboylu) x-ışınlarının kırılmadığı varsayılırsa, bu ışınlar Şekil 4.1’deki gibi düzlemlerden θ açısı ile yansır.



Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınma uğratılması

Kristale gelen ışınlar, örgüdeki atomların konumlarından kaynaklı oluşan yol farkından dolayı yapıcı veya yıkıcı girişim yaparlar. Eğer girişim yapıcı ise, 1’no lu ve 2’no lu ışınlar arasında oluşan yol farkının, dalgaboylarının tam katlarına eşit olma şartı vardır.

$$\text{yol farkı} = \overline{AC} + \overline{CB} = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (4.1)$$

ile yazılır.

Bu da;

kırınım desenleri malzemenin karakteristik bir özelliğidir. Bu özellik aynen insanda parmak izinin belirleyici bir özellik olmasına benzer [57].

XRD analizinin sağladığı pek çok avantaj vardır. Bu analizle beraber, katı kristal içerisinde atomların nasıl bir araya geldiği, herhangi bir bileşiğin birim hücrenin boyutu, şekli ve simetrisi, düzlemler arası uzaklık, kristalleşme seviyeleri, yapısı bilinmeyen bir malzemenin elemental oluşumunun belirlenmesi gibi özellikler hakkında fikir sahibi olmak mümkün olmuştur. Örneğin düzlemler arası mesafenin belirlenmesi için, hekzagonal yapıya sahip bir kristalde;

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

bağıntısı kullanılır. Burada d_{hkl} kristal düzlemler arası mesafeyi, hkl Miller indislerini, a ve c örgü parametrelerini temsil etmektedir. Şayet hekzagonal birim hücre için kırınım deseninden düzlemler arası mesafe belirlenmişse, denklem (4.3) kullanılarak yine bu formül içerisinde yer alan a ve c örgü parametreleri bulunabilir.

Ölçüm sonrası elde edilen kırınım desenlerindeki pik şiddetleri ve yarı pik genişlikleri göz önünde bulundurularak filmlerin ne seviyede kristalleştikleri hakkında bilgi sahibi olunabilir. Örneğin kırınım desenlerindeki piklerin dar ve keskin oluşu yapı içerisindeki kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelmektedir [60].

Kristallenme hakkında bilgiye, yalnızca piklerin dar ve keskin oluşundan değil, yarı pik genişliğinden yola çıkılarak da ulaşılabilir. Yarı pik genişliğinden faydalanılarak da ortalama tanecik boyutu (D) hesabı yapmak mümkün hale gelir. Kırınım piklerinin dar ya da geniş olması, ortalama tanecik boyutuyla doğrudan bağlantılı durumlardır. Ortalama tanecik boyutu, Debye-Scherrer bağıntısı;

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta\beta} \quad (4.4)$$

ile verilir [61].

Bir materyal için ölçülen a ve c örgü parametreleri değeri JCPDS kartındaki standart değerleriyle karşılaştırıldığında, arada fark olması materyal içerisinde deformasyonun meydana geldiğine işarettir.

Bir malzemedeki deformasyon iki tip kırınım etkisine neden olabilir. Eğer deformasyon düzgün ise makrogerilme olarak adlandırılır ve makrogerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalara neden olur. Bu durumda birim hücre mesafeleri daha büyük ya da daha küçük olacaktır. [62].

Mikro gerilmeler çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve pik pozisyonlarını etkilemeden kırınım piklerinde genişlemeye neden olur [54]. Mikrogerilmeler, tanecik sınırlarının aşırı büyümesi, boşluklar, boşluk kümeleri ve dislokasyonlar gibi kristal kusurlarından kaynaklanabilir. Nanoboyuttaki materyallerdeki küçük tanecik boyutları ve mikrogerilmeler XRD piklerinin genişlemesine katkıda bulunurlar. Tanecik boyutu nanokristal materyallerin mikrogerilmelerindeki en önemli parametrelerdendir [63].

Dislokasyonlar çizgisel kusurlardır ve atomların bir çizgisel hat boyunca buldukları yerleri terk etmeleri ile oluşur. Kayan ve kaymayan bölge arasında bir sınır olarak yer alan çizgi kusuru, kayan düzlem üzerinde yer alır ve bu dislokasyon olarak adlandırılır. Dislokasyonlar gerilmenin söz konusu olduğu durumlarda oluşur ve hareket ederler. Materyallerin gücü ve esnekliği dislokasyonlar tarafından kontrol edilir [63].

Dislokasyon çizgisel bir kusur olduğu için, birim hacimdeki dislokasyonların (dislokasyon yoğunluğu) toplam uzunluğu olarak da ifade edilir. Yani, birim alanı kesen dislokasyon çizgilerinin sayısıdır [62]. Kristalin birim hacmindeki dislokasyon çizgilerinin uzunluğunu temsil eden dislokasyon yoğunluğu (δ) değerine bakılarak da kristalleşme seviyesi hakkında fikir edinilebilir. Küçük δ değeri filmlerin kristalleşmelerinin iyi olduğu anlamına gelir. Dislokasyon yoğunluğu Williamson ve Smallman tarafından verilen

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (4.5)$$

ifadesi ile hesaplanabilir. Burada δ dislokasyon yoğunluğunu, D tane boyutunu göstermektedir. n birim dislokasyon yoğunluğuna karşılık gelen bir katsayıdır [64]. Minimum dislokasyon değeri için $n=1$ alınır.

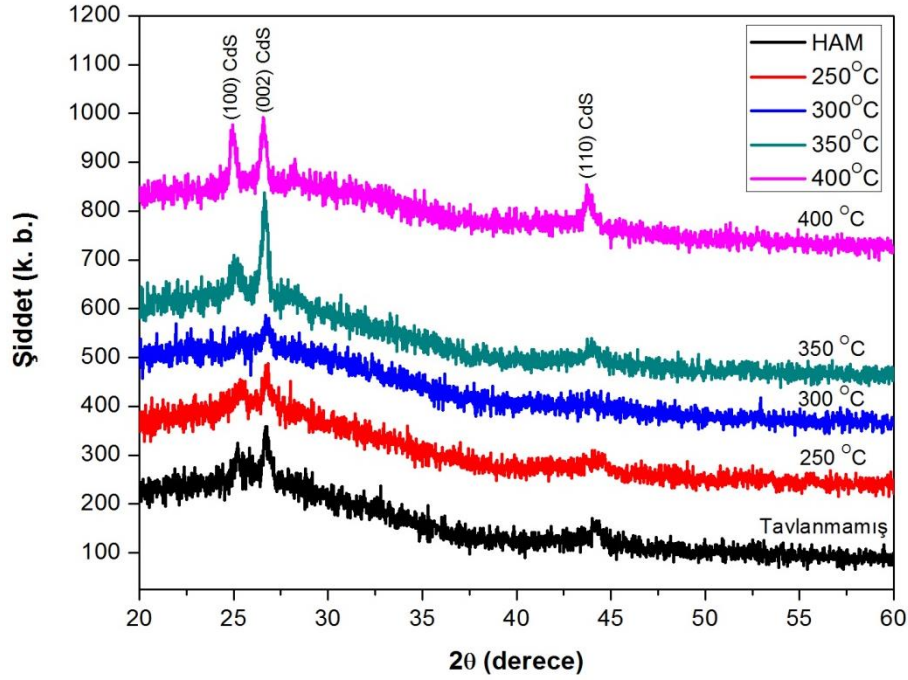
Piklerin pozisyonlarındaki meydana gelen kaymalar, materyal içerisindeki kristal örgü düzlemlerinde gerilmelerin olduğunun göstergesidir ve bu durum;

$$\langle e \rangle = \frac{\Delta d}{d} \times 10^{-3} = \frac{d_1 - d}{d} \times 10^{-3} \quad (4.6)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\langle e \rangle$ makrogerilmeyi, d_1 herhangi bir andaki düzlemler arası mesafeyi ve d ise deformasyona uğramamış durumdaki düzlemler arası mesafeyi temsil etmektedir [65].

4.4. CdS Filmlerinin X-Işınları Kırınım Desenleri

CdS yarıiletken filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Bruker D8 Advance difraktrometresinde toz yöntemi ile $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ dalga boylu CuK_α ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında 0.1 derecelik adımlarla elde edilmiştir. Bu desenlerin incelenmesiyle CdS filmlerinin yapıları hakkında bazı bilgilere ulaşılmıştır.



Şekil 4.3. Farklı tavlama sıcaklarında elde edilmiş CdS yarıiletken filmlerinin XRD kırınım desenleri

Şekil 4.3'te cam üzerine elde edilen CdS filmlerin x-ışınları kırınım desenleri verilmiştir. X-ışını kırınım piklerinin üzerinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri gösterilmiştir. Yarıiletken CdS filmlerinin polikristal yapıda ve hekzagonal formda oldukları belirlenmiştir. Kırınım desenlerinden, CdS filmlerinin (100), (002) ve (110) düzlemlerinden yansımaların olduğu belirlenmiştir (JCPDS: 00-041-1049). Kırınım desenleri incelendiğinde, tavlınmamış, 250°C ve 300°C sıcaklıklarda tavlanan filmlerin 350°C ve 400°C sıcaklık değerlerinde tavlanan filmlere göre daha zayıf olduğu söylenebilir. Bu filmlere ait kırınım desenlerindeki piklerin şiddetlerinin küçük ve piklerin nispeten geniş olduğu gözlenmektedir. Diğer taraftan 350°C ve 400°C 'de tavlınmış filmlerde kristallenmenin biraz daha iyi olduğu söylenebilir. Pikler daha belirgin hale gelmiş durumdadır. Ayrıca 350°C ile 400°C 'de tavlanan filmlerin kırınım desenleri arasındaki fark 400°C 'deki (100) piki (002) piki ile yaklaşık aynı şiddet değerine geldiği görülmektedir. Bir kristal deseninde birden fazla pik hemen hemen

aynı şiddet değerlerine ulaşıyorsa bu filmdeki kristallenme “rastgele” kristal yönelimlerine sahip filmler olarak isimlendirilir. Bu durumda tavlama sıcaklığının artmasıyla filmlerde iyi bir kristallenme meydana gelmekte ve 350°C’den sonra kristal yönelimleri rastgele (randomly) dağılımlara sahip olmaktadır.

Çizelge 4.1. Cam taban üzerine üretilen CdS yarıiletken filmlerinin kristal yapılarına ait standart, gözlenen d_{hkl} değerleri

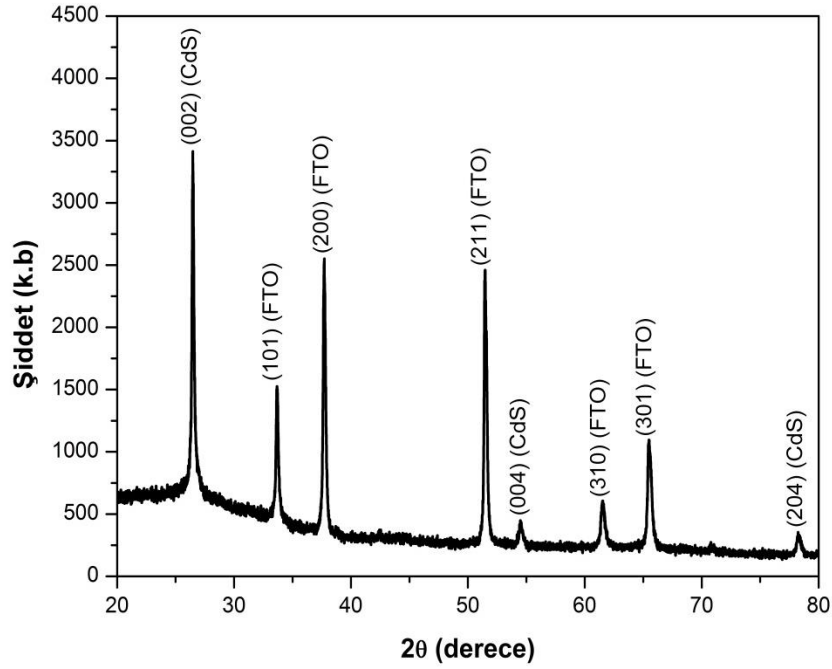
CdS		Tavlammamış	250°C	300 °C	350 °C	400 °C	(hkl)	
d (Å)	Standart	Gözlenen						
		3,5846	3,5386	3,5191	---	3,5500	3,5681	(100)
		3,3586	3,3376	3,3362	3,3175	3,3463	3,3434	(002)
		2,0697	2,0456	2,0354	---	2,0571	2,0693	(110)

Çizelge 4.1’de CdS yarıiletken filmlerinin düzlemleri arasındaki mesafeler ile standart CdS düzlemleri arasındaki mesafelerin karşılaştırılması ve bu düzlemlere ait hkl Miller indisleri verilmiştir. Çizelgedeki standart ve gözlenen d_{hkl} değerleri karşılaştırıldığında bütün filmlerin d_{hkl} değerlerinde kaymalar olduğu görülmektedir. Bu sapmalar kristal yapısında makro veya mikrogerilmelerin varlığını gösterir. Mikrogerilme ya da makrogerilme etkisi, çizgisel dislokasyonlar olarak adlandırılan kusur tiplerini yaratmaktadır. Çizgisel dislokasyonlar da direkt olarak kristal örgü düzlemlerindeki periyodikliği bozmaktadır. Örgü noktalarındaki atomların kendi yerlerinden çıkması, bu atomların etrafındaki atomlarla olan kimyasal bağlarını zayıflatmaktadır. Bu da yapıdaki oluşumların ömrünü kısaltabileceği fikrini doğurmakta ve artan tavlama sıcaklıkları ile belki de yapıda zamanla çökmelerin oluşabileceği ihtimalini arttırmaktadır. Denklem (4.3), (4.4), (4.5) ve (4.6) kullanılarak Çizelge 4.2’deki verilen yapısal parametreler hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2. Cam taban üzerine üretilen CdS filmlerinin (002) düzlemi için a, c, D, δ ve $\langle e \rangle$ değerleri.

CdS	a (Å)	c (Å)	D (Å)	$\delta \times 10^{-3}$ (çizgi/nm ²)	$\langle e \rangle \times 10^{-3}$
Tavlammamış	4,0860	6,6753	295	1,14	-5,5
250°C	4,0636	6,6724	217	2,12	-8,5
300°C	---	6,6350	219	2,08	-11,4
350°C	4,0992	6,6927	314	1,01	-2,5
400°C	4,1143	6,6869	322	0,96	-5,5

Çizelge 4.2 incelendiğinde filmlerin kristal tane boyutlarının tavlama sıcaklığının artmasıyla 300°C tavlama sıcaklığına kadar azaldığı, bu tavlama sıcaklığından sonra arttığı görülmektedir. Bu durum filmlerdeki kristallenmenin 350°C tavlama sıcaklığından daha büyük sıcaklıklarda daha iyi olduğunun bir kanıtıdır. δ değerinin de yüksek tavlama sıcaklıklarında azalması kristal kusurlarının azaldığının bir göstergesidir. Bütün filmlerde $\langle e \rangle$ katsayısının negatif değerde olması yapı içindeki makrogerilmelerin baskın olduğunun bir ifadesidir.



Şekil 4.4. FTO cam taban üzerine elde edilen CdS filmlerinin XRD kırınım desenleri

Şekil 4.4'te FTO taban üzerine üretilmiş CdS filmlerinin kırınım deseni verilmiştir. Kırınım deseni incelendiğinde CdS pikinin (002) yönünde iyi derecede kristallendiği görülmektedir. (002) CdS pikinin yanı sıra (004) ve (204) piklerinin varlığı belirlenmiştir. FTO cam tabanı piklerinin CdS filminin piklerinden daha baskın olduğu söylenebilir. Kırınım deseninde FTO tabana ait pikler de görülmektedir. FTO tabanın tetragonal yapıda kristallendiği belirlenmiştir (JCPDS: 01-079-3167). FTO cam tabanı üzerinde de mikroskop cam tabanları üzerinde olduğu gibi CdS filminin hekzagonal formda ve polikristal yapıda kristallendiği belirlenmiştir. Hekzagonal yapıda kristallenen CdS filmi için belirlenen örgü sabitleri (a ve c) değerleri, mikroskop cam tabanlar üzerine üretilen CdS filmlerinin örgü sabiti değerlerine göre

farklılık göstermiştir. (Çizelge 4.3). Bu farklılık FTO tabanının kristal yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.3. Cam ve FTO taban üzerine elde edilmiş CdS filmlerinin örgü sabitleri

	CdS			
	a(Å)		c(Å)	
	Standart	Gözlenen	Standart	Gözlenen
Cam	4,1409	4,0860	6,7198	6,6753
FTO		4,0947		6,7278

5. CdS FİLMLERİNİN OPTİKSEL VE YÜZEYSEL KARAKTERİZASYONU

5.1. Giriş

Yarıiletkenlerin bant yapısının incelenmesinde ve belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri optik absorpsiyon yöntemidir. Bu yöntem incelenen yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verirken bunların yanı sıra yapı içerisindeki elektron ve hollerin hareket ve davranışlarıyla ilgili de bilgiler elde etmede yardımcı olmaktadır. Optik absorpsiyon, materyal üzerine gelen elektromanyetik dalganın ya da ışınının, materyal içerisindeki elektrik yükleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan bir enerji kaybı olarak tanımlanabilir. Bir absorpsiyon ya da soğurma olayında, enerjisi bilinen bir foton bir elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyesine uyarır. Böylelikle absorpsiyon süresince meydana gelen elektron geçişleri ve izinli elektronik enerji seviyelerinin dağılımları hakkında bilgi edinilerek, materyalin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bir şey söylemek mümkün hale gelir. Yarıiletken materyaldeki kristal kusurları dikkate almazsak, ışığın absorplanmasının en belirgin nedenleri şunlardır;

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

Yarıiletken malzemelerin farklı bant yapılarına sahip olması sebebiyle absorpsiyon olayı farklı şekillerde gözlemlenebilmektedir ve karşılaşılabileceğimiz çeşitli absorpsiyon çeşitleri şunlardır:

- a) temel absorpsiyon olayı,
- b) serbest taşıyıcıların absorpsiyonu,
- c) katkı atomlarının (impurity) absorpsiyonu,
- d) eksitonların absorpsiyonu,
- e) sıcak elektron (hot-electron) yardımıyla absorpsiyon,
- f) bant içi (intra-band) geçişler,
- g) akseptör-donör arası geçişler
- h) örgü absorpsiyonu

i) eş elektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı absorpsiyondur.

Bir yarıiletken malzeme içerisinde bu çeşitli absorpsiyon olaylarından bazıları aynı anda birlikte meydana gelebilir.

λ dalgaboylu I_0 şiddetine sahip bir ışığın soğurucu özellikte bir yarıiletken malzeme üzerine düşürüldüğünü varsayalım. Malzeme üzerine gelen ışığın ise malzemeye nüfus ettiği ilk yüzeyden ve malzemeyi terk ettiği noktadaki yansımalarını ihmal edelim. Böylelikle elimizde üzerinde konuşabileceğimiz I_0 (gelen ışığın şiddeti), I_T (ortamdan geçen ışığın şiddeti) değerleri ve x kalınlığında bir numunemiz vardır. Işın demetleri, x kalınlığındaki malzeme üzerine geldiğinde malzemenin kalınlığı x boyutunda değil de çok daha küçük birimler halinde numuneye nüfus ederler. Gelen ışın demetlerinin tek dalga boyulu olduğunu düşünecek olursak, bu ışın demetlerinin her birinin malzeme içerisindeki işgal ettiği bölgesel yerler Δx kalınlığındadır deriz. Gelen ışık malzemenin Δx kalınlığındaki bölgesinden girip ilerlemeye başladığında gelen ışığın şiddetinde zamanla $-\Delta I$ kadar azalma olur. Bu azalma gelen ışığın şiddetine ve Δx 'e bağlıdır.

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

Denklem (5.1)'de α sabiti soğurma katsayısını temsil eder ve soğurucu malzemenin ya da ortamın karakteristiğidir. Bu denklemde α yalnız bırakılacak olursa;

$$\alpha = \frac{1}{I_0} \frac{-\Delta I}{\Delta x} \quad (5.2)$$

ifadesi elde edilecektir. Bu ifade ya da başka bir deyişle buradaki α absorpsiyon (soğurma) katsayısı, ışığın şiddetinin her bir birim kalınlıktan (Δx) geçerek yol alırken azalma oranı ya da materyalin soğuruculuğu anlamına gelmektedir. Işığın materyal içerisinde bir hat boyunca ilerlediğini düşünüp ve bu hat boyunun kalınlıklarını dx ifadesiyle tanımlayıp çok küçük kalınlıklara indirirsek, ışık her hattı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan $\frac{dI}{I_0}$ ifadesi,

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

olarak elde edilir. Bütün materyalden yani toplam x kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı hesaplamak için (5.3) deki denklem; ışık materyale girmeden

hemen önceki ışık şiddeti $x = 0$ da I_0 , ışığın materyalden çıkışındaki şiddeti de $x = x$ teki I_T olacak şekilde integrale edilirse I_T ,

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

olarak karşımıza çıkar. Denklem (5.4)'ün integrali alınır ve gerekli düzenleme yapılacak olursa;

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

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

haline gelir. Bu denklem “soğurma yasası”nı ifade eder ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.

Geçirgenlik katsayısı (T), materyal içerisinden geçen ışığın şiddetinin materyal üzerine gelen ışığın şiddetine oranı olarak I/I_0 şeklinde ifade edilir. Yine x kalınlığında bir ince filmi ele alıp, bu filmin α absorpsiyon katsayısına ve R yansıtma katsayısına sahip olduğunu düşünelim. İnce filmin I_0 şiddetindeki tek renkli ışığa maruziyeti sonucu yapı içerisinde meydana gelen girişim desenleri ihmal edilirse; ince film içerisine yani birinci ara yüzeye geçen ışık şiddeti I ,

$$I = (1 - R)I_0 \quad (5.7)$$

şeklinde ifade edilir. İkinci ara yüzeye geçen radyasyonun şiddeti ise;

$$I = I_0 (1 - R)e^{-\alpha x} \quad (5.8)$$

olur. Film içerisinden geçen toplam ışık şiddeti;

$$I = R(1 - R)I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.9)$$

Ancak (5.9) denkleminde ifade edilen toplam ışık şiddetinin,

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.10)$$

kadarlık bir kısmı yayınlanır ya da geçiş yapar. Materyal içerisinde iç yansımalar sonucunda da bir miktar ışık geçişi meydana gelebilir. Ancak film içerisinden geçerek çıkan ışığın, filmin atomlarıyla etkileşerek yansımalara maruz kalması sonucu şiddeti azalır. Tüm bu faktörleri göz önünde bulundurduğumuzda toplam geçirgenlik katsayısı;

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha x}}{(1-R)^2 e^{-2\alpha x}} \quad (5.11)$$

denklemini olarak bulunur. Denklemdaki $\alpha \cdot x$ çarpımının sonucu çok büyük olursa, bu durumda paydadaki ikinci terim ihmal edilebilir ve denklem yaklaşık olarak;

$$T \cong (1 - R)^2 e^{-\alpha x} \quad (5.12)$$

formülü ile ifade edilir.

5.2. Temel Absorpsiyon

Temel absorpsiyon olayı, materyale gelen ışığın, materyal içerisindeki bir elektron tarafından soğurulması ile elektronun valans bandından iletim bandına geçmesi olarak açıklanır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için de yarıiletken materyal üzerine düşen fotonun enerjisinin en az yasak enerji aralığına eşit ya da yasak enerji aralığından büyük olması gerekmektedir. Yasak enerji aralığı E_g ,

$$E_g \leq h\nu \quad (5.13)$$

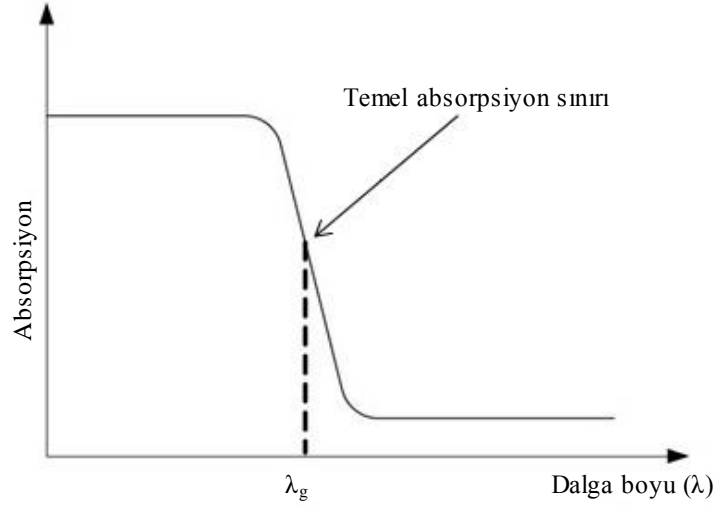
ya da;

$$E_g \leq \frac{hc}{\lambda_g} \quad (5.14)$$

şeklinde ifade edilir. (5.13) ve (5.14) denklemlerindeki h planck sabitini, c ışık hızını, ν ışığın frekansını ve λ_g ise gelen materyal üzerine gelen ışığın dalgaboyunu temsil eder.

Şekil 5.1’de bir yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumu grafiği verilmiştir. Materyal üzerine düşürülen ışığın dalgaboyunun büyük değerlerden küçük değerlere değişirken, λ_g dalgaboyuna kadar ışığın küçük absorpsiyon değerlerinde materyal tarafından absorplandığı görülmektedir. λ_g değerinden daha küçük dalgaboyu değerlerinde ise ışığın kuvvetli bir şekilde absorplandığı görülmektedir. bu iki bölgeyi ayıran sınıra “Temel Absorpsiyon Sınırı” adı verilir. Büyük dalgaboyu değerlerinde materyal tarafından ışığın hemen hemen absorplanmadığı, küçük dalga boyu değerlerindeki bölgede ise ışığın kuvvetli bir şekilde absorplandığı sonucuna ulaşılır. Işığın λ_g veya daha küçük dalgaboylarındaki kuvvetli bir şekilde absorplanması, ışığın enerjisini valans bandındaki bir elektrona aktararak elektronun valans bandından

iletim bandına geçişini sağlar. Bu geçiş yarıiletkenlerde iki farklı yol ile meydana gelir. Bunlar doğrudan (direkt) veya dolaylı (indirekt) geçişler olarak tanımlanır.

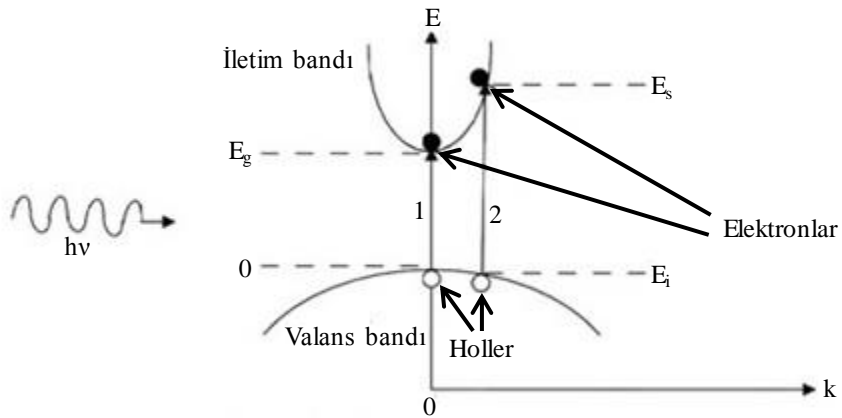


Şekil 5.1. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu

5.2.1 Direkt bant geçişi

Yarıiletken materyalin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde ise ($\Delta\vec{k}=0$) bu tür bantlara direkt bant denir. Böyle bir yarıiletken malzeme içerisinde bir elektronun, momentumunda değişim olmaksızın valans bandından iletim bandına geçmesi direkt bant geçişi olarak tanımlanır.

Direkt bant geçişinde valans bandındaki bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük enerjiye sahip ($h\nu \geq E_g$) bir foton soğurarak iletim bandına geçerken valans bandında bir hol oluşturur. Bu geçiş sırasında elektronun dalga vektörü ya da momentumunda herhangi bir değişiklik olmaz.



Şekil 5.2. Valans ve iletim bantlarının enerji-momentum grafiği

Şekil 5.2'deki 1 numaralı durum, valans bandında maksimum enerjili elektronun iletim bandında minimum duruma geçişini göstermektedir. Yarıiletken üzerine, yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerine eşit bir foton düştüğünde, fotonun enerjisi yarıiletken tarafından soğurularak 1 numaralı geçiş meydana gelir. Elektron valans bandından iletim bandına geçerken momentumunda bir değişiklik meydana gelmez. Bu nedenle 1 numaralı geçiş “direkt geçiş” olarak tanımlanır. 2 numaralı geçiş karşılık gelen enerji değeri yasak enerji aralığı değerinden daha büyüktür. Yasak enerji aralığı değerinden büyük enerji değerine sahip bir foton yarıiletken üzerine düştüğünde 2 numaralı geçiş meydana gelir. Bu durumda;

$$E_s = hv - E_i \quad (5.15)$$

olarak ifade edilir. Burada E_s ve E_i sırasıyla elektronun son ve ilk durum enerjileri, hv fotonun enerjisidir.

Parabolik bantlarda, son durum enerji seviyesi ile yasak enerji aralığı arasındaki fark alınarak iletim bandındaki elektronlar için,

$$E_s - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5.16)$$

holler için;

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.17)$$

ifadeleri geçerli olur. (5.16) ve (5.17) denklemlerindeki m_e^* elektronun etkin kütesini, m_h^* ise holün etkin kütesini göstermektedir. E_s ve E_i değerleri (5.15) denkleminde yerine konulursa;

$$hv - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.18)$$

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

$$\alpha(hv) = A^*(hv - E_g)^n \quad (5.19)$$

eşitliğiyle bağlıdır. Burada A^* ,

$$A^* \cong \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (5.20)$$

ifadesi ile verilen bir sabittir. Direkt bant geçişinde absorpsiyon katsayısı ile foton arasındaki bağıntı;

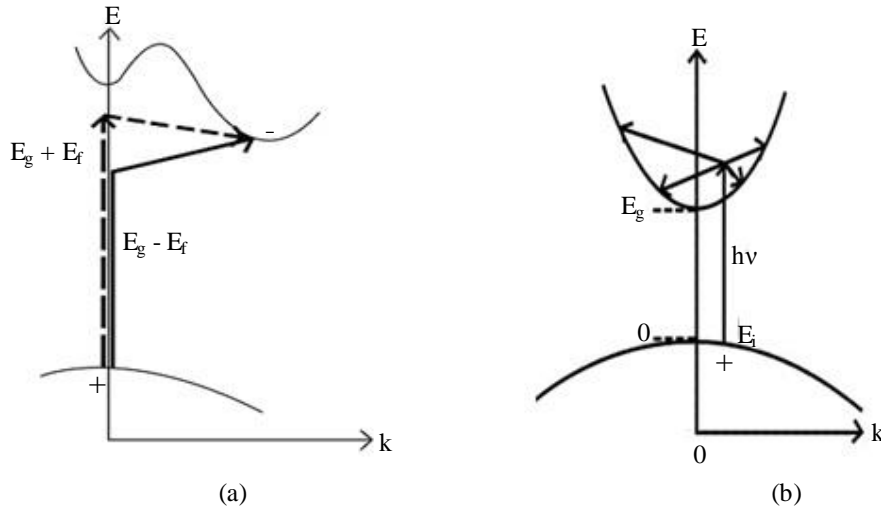
$$n_0 \alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (5.21)$$

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

5.2.2. İndirekt bant geçişi

Yarıiletken materyalin valans bandı ile iletim bandı enerji-momentum uzayında aynı momentum değerine sahip değilse ($\Delta\vec{k} \neq 0$) bu tür bantlar indirekt bant olarak adlandırılır. Bu tür bantlar arasındaki geçişlere de indirekt geçiş denir. Şekil 5.3'te yarıiletken materyal içerisinde gerçekleşen indirekt bant geçişlerinin temsili gösterimi yapılmıştır.

İndirekt bant geçişte iki adım söz konusudur. Bu tür geçişte enerji korunur fakat bu geçiş esnasında elektronun momentumunun korunumu için bir fononun emisyonu ya da absorpsiyonu gerekmektedir. Elektron valans bandından iletim bandına geçerken yasak enerji aralığı kadarlık ya da yasak enerji aralığından daha büyük bir enerji foton tarafından karşılanır, momentum korunumu için gerekli enerji ise fonon absorblanması veya fonon emisyonu ile sağlanır.



Şekil 5.3. (a) Bir yarıiletkende indirekt vadiler arası indirekt bant geçişi (b) Direkt bantlarda bir İlk ilk enerji seviyesinden iletim bandına mümkün indirekt bant geçişlerinden dördü

Kaynak: [36]

Bu geçişler;

$$h\nu_e = E_s - E_i + E_f \quad (\text{fonon emisyonu}) \quad (5.22)$$

$$h\nu_a = E_s - E_i - E_f \quad (\text{foton absorpsiyonu}) \quad (5.23)$$

denklemleriyle ifade edilir. Denklemlerdeki E_f fononun sahip olduğu enerjidir.

Fonon absorpsiyonlu geçişte ($h\nu > E_g - E_f$) absorpsiyon katsayısı;

$$\alpha_a = \frac{A(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{kT}\right) - 1} \quad (5.24)$$

ile verilir.

Foton emisyonlu geçişte ($h\nu > E_g + E_f$) absorpsiyon katsayısı;

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)} \quad (5.25)$$

şeklinde gösterilir.

(5.24) ve (5.25) denklemlerindeki n değeri; indirekt bantlar arası indirekt geçişler (Şekil 5.3.(a)) için $n=2$, direkt bantlar arası indirekt geçişler (Şekil 5.3.(b)) için ise $n=3$ değerlerini alan bir sabittir [36].

Hem fonon emisyonunun hem de fonon absorpsiyonunun gerçekleştiği durumda absorpsiyon katsayısı (α) ile frekans (ν) arasındaki bağıntı;

$$n_o \alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)} \quad (5.26)$$

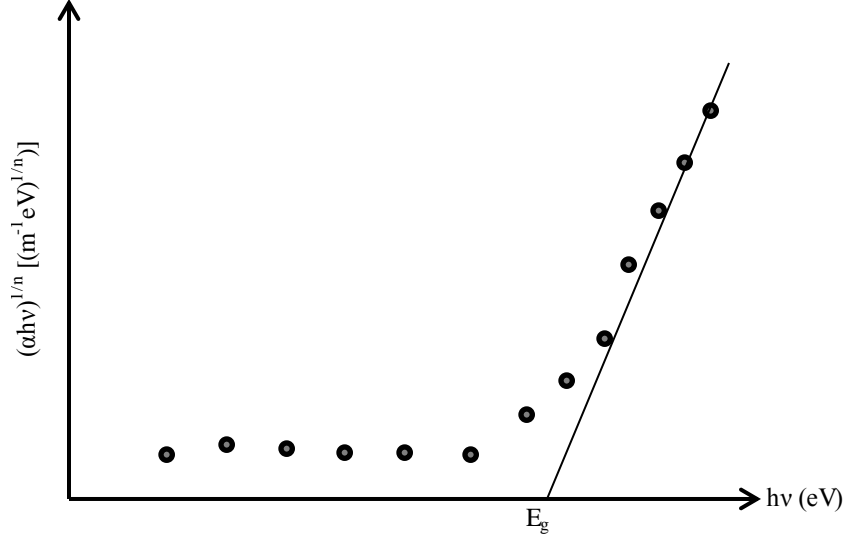
ile verilir.

5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

Geniş yasak enerji aralığına sahip CdS yarıiletken filmlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde optik yöntem kullanılmıştır. Optik absorpsiyon yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarını belirlemede kullanılmasının yanı sıra yarıiletkenlerin bant yapıları hakkında bilgi verir.

Absorpsiyon yöntemiyle yarıiletken materyalin yasak enerji aralığını belirlemek için $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ 'ye göre değişiminin grafiği çizdirilir (Şekil 5.4). Değişimin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği

$((\alpha hv)^{1/n} = 0$ 'da) noktadaki enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığını verir. Bu işlemler kimyasal banyo depolama yöntemiyle elde edilen CdS filmleri için de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden yasak enerji aralığının belirlenmesi

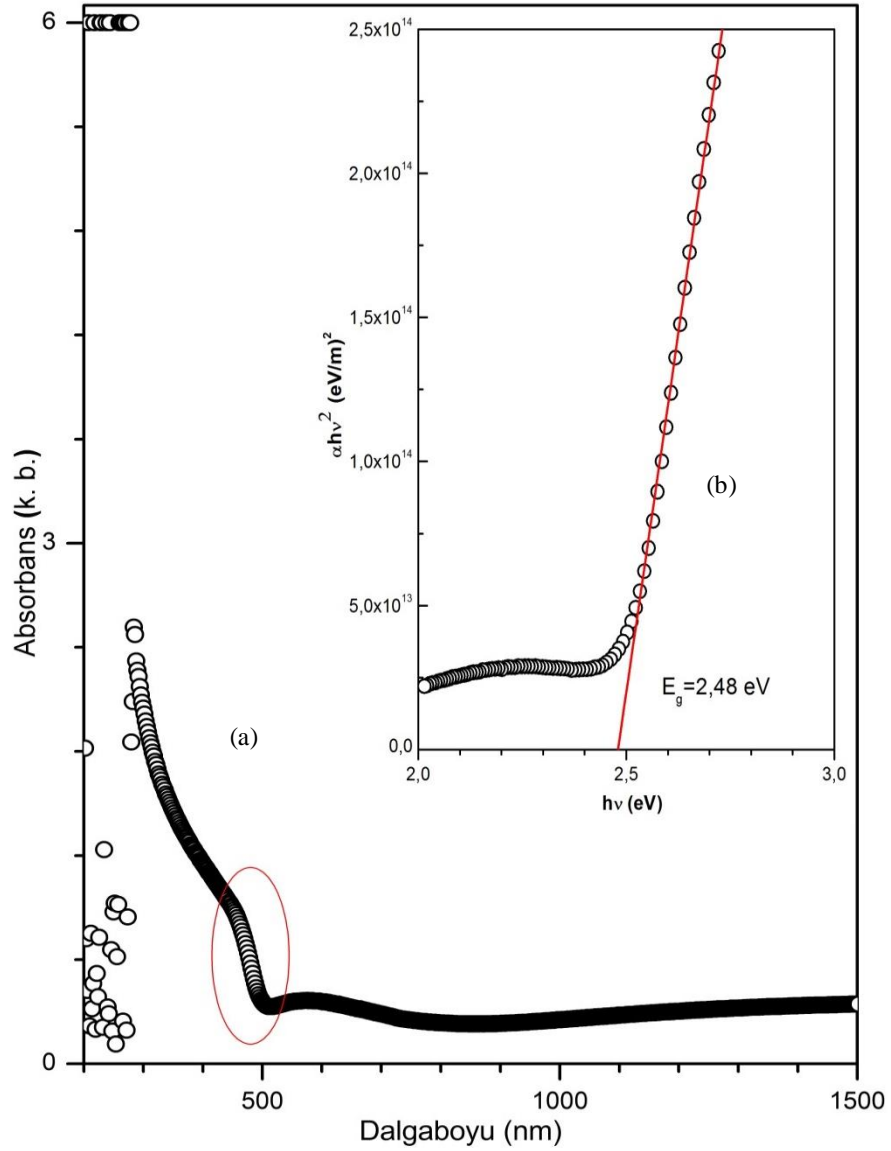
5.4. CdS Filmlerinin Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

Kimyasal banyo yöntemiyle elde edilen CdS yarıiletken filmlerin temel absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Shimadzu SolidSpec DUV 3700 UV-VIS-NIR Spectrophotometer cihazı ile 200-3300 nm dalgaboyu aralıklarında elde edilmiştir. Oda sıcaklığında sistem içerisinde film kaplı cam numuneler üzerine dik olarak gönderilen UV ışık kaynağı normalize edilmiştir. Bu sayede ölçüm sonrası numuneler hakkında elde edilecek optik geçirgenlik spektrumu verileri cam taban soğurmasından bağımsız hale getirilmiştir.

CdS yarıiletken filmlerinin, elde edilen temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanılarak çizdirilen $n=1/2$, $3/2$, 2 ve 3 değerleri için $(\alpha hv)^{1/n} \sim hv$ 'ye göre değişim grafikleri çizdirilmiştir. Çizdirilen grafiklerde doğrusal bölgelere bakılarak en iyi doğrusallığın $n=1/2$ değeri için elde edildiği görülmüştür. Doğrusal değişimin $n=1/2$ değeri için gözlenmesi, CdS yarıiletken filmlerinin direkt bant aralığına sahip olduklarının bir göstergesidir.

Şekil 5.5'te 90°C banyo sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi

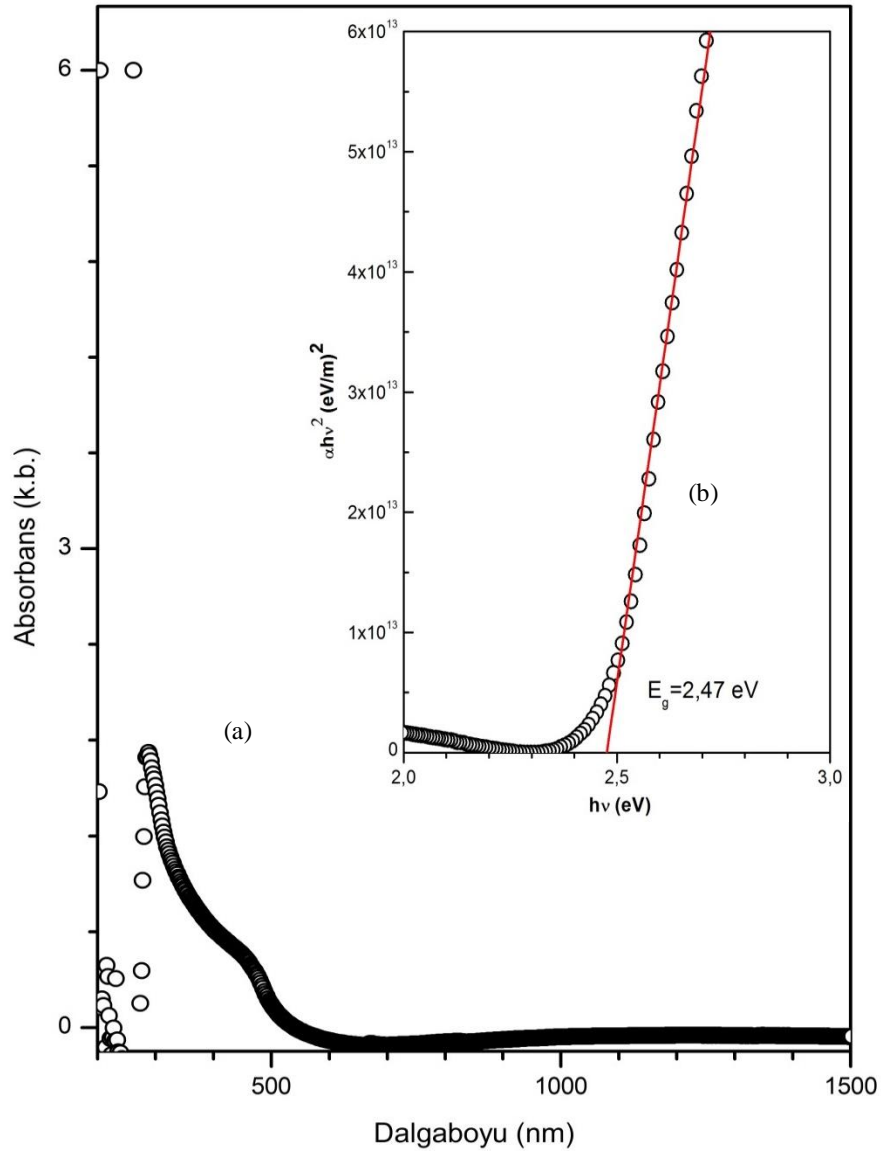
(b)'de görülmektedir. Absorbans değeri 500 nm dalgaboyundan başlayarak 300 nm dalgaboyuna doğru hızlı bir artış göstermektedir. Yarıiletken materyal 500 nm dalgaboyundan yaklaşık 400 nm dalgaboyuna kadar absorpsiyonda hızlı bir artış olduğu görülmektedir. 400 nm den daha küçük dalgaboylarında ise absorpsiyonda yeni bir artış olduğu görülmektedir. 400 nm ile 500 nm dalgaboyu aralığındaki absorpsiyondaki bu artış CdS filminin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelmektedir. 400 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarındaki absorpsiyondaki artış CdS'nin yasak enerji aralığı değerinden daha büyük enerji değerine (3 eV'tan daha büyük) karşılık gelmektedir. Bu kadar büyük bir enerji değeri CdS filmindeki olası geçişlerle tanımlanamamaktadır.



Şekil 5.5. (a) 90°C banyo sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (b) $(ahv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi

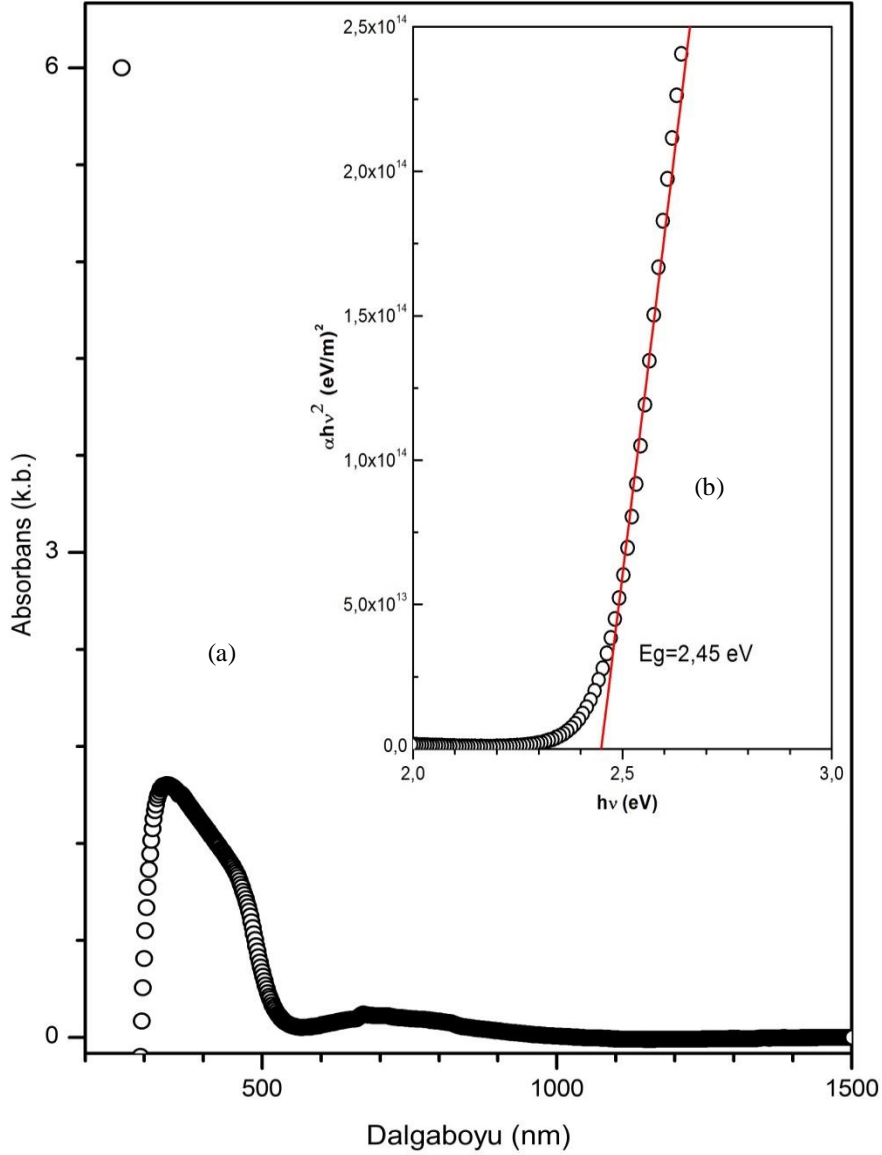
Bu nedenle 400 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında meydana gelen absorpsiyondaki artış cam tabanın absorpsiyona olan etkisi olarak düşünülmektedir. Şekil 5.5'te tavlammamış CdS filminin yasak enerji aralığını belirlemede kullanılacak $(\alpha hv)^2 \sim hv$ grafiği verilmiştir. Grafikteki eğrinin lineer kısmının hv eksenini $(\alpha hv)^2 = 0$ 'da kestiği nokta 2,48 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.6'da 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 250°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi (b)'de görülmektedir.



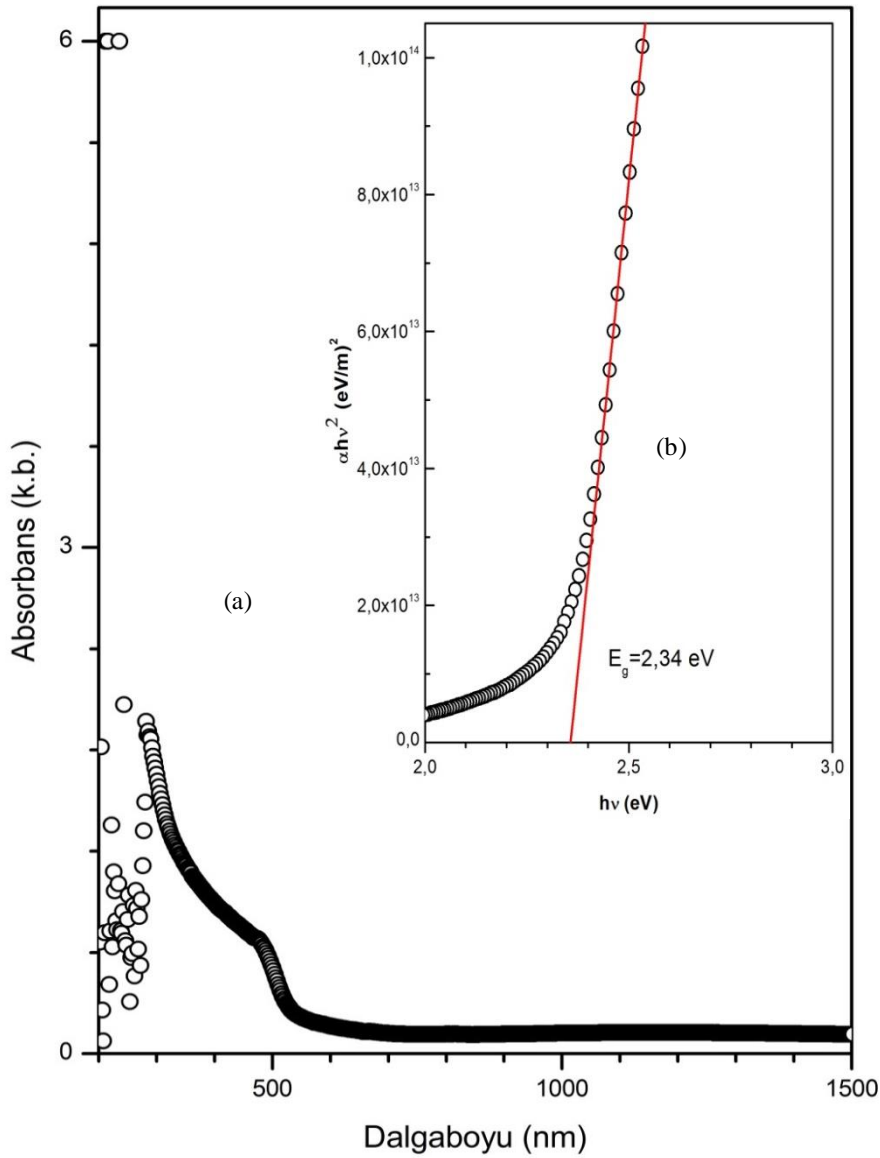
Şekil 5.6. (a) 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 250°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi

Absorbans~dalgalıbyu eğrisinde yaklaşık 500 nm'de temel geğişi gösteren absorpsiyonda hızlı artış görülmektedir. Yarıiletken materyal 500 nm dalgalıbyundan daha büyük dalgalıbylarında hemen hemen geçirgen, daha kk dalgalıbylarında ise kuvvetli bir absorplayıcı gibi davranmaktadır. Şekil 5.6.(b)'deki grafikte eğrinin lineer kısmından yasak enerji aralığı 2,47eV olarak belirlenmiştir.



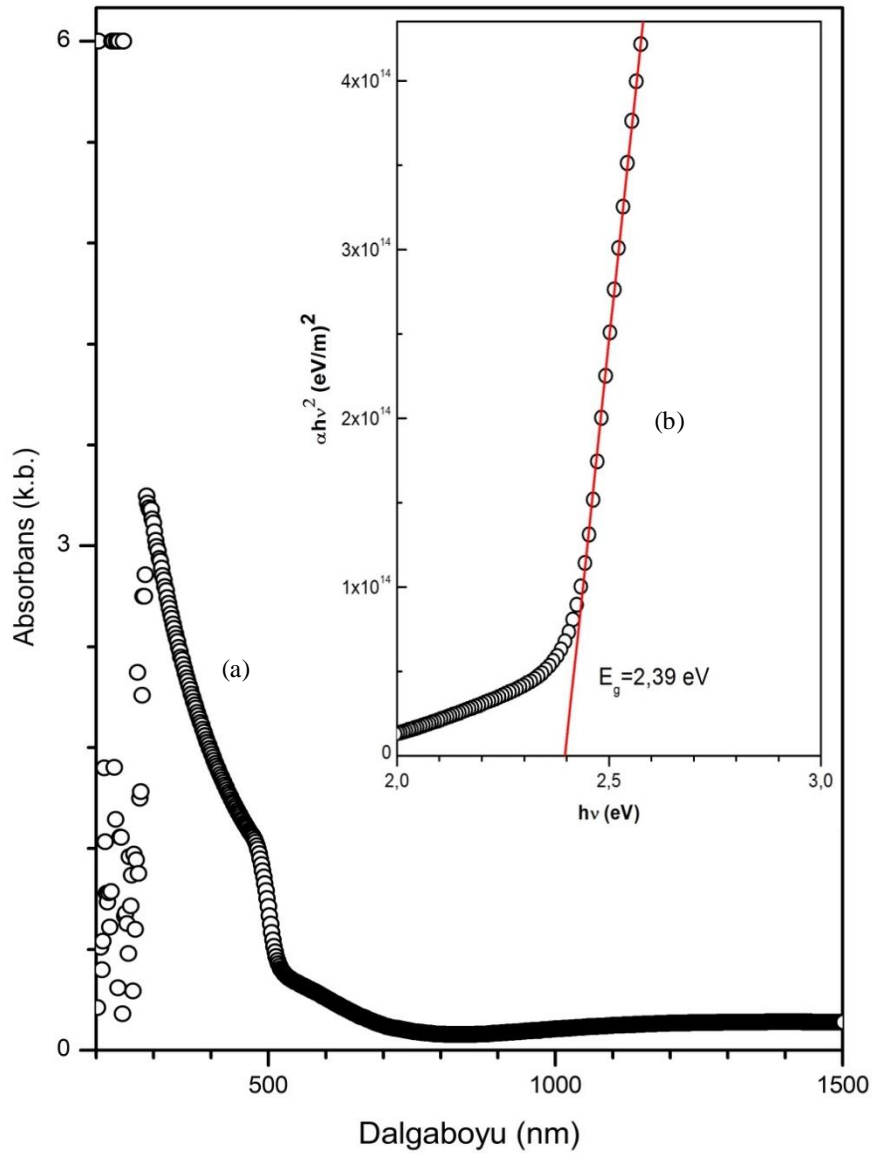
Şekil 5.7. (a) 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 300°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi.

Şekil 5.7'de 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 300°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi (b)'de görülmektedir. Absorbans~dalga boyu eğrisinde yaklaşık 500 nm'de temel geçişi gösteren absorpsiyonda hızlı artış görülmektedir. Yarıiletken materyal 500 nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen, daha küçük dalga boylarında ise kuvvetli bir absorplayıcı gibi davranmaktadır. Şekil 5.7.(b)'deki grafikte eğrinin lineer kısmından yasak enerji aralığı 2,45 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.8. (a) 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 350°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi

Şekil 5.8'de 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 350°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi (b)'de görülmektedir. Absorbans~dalga boyu eğrisinde yaklaşık 500 nm'de temel geçişi gösteren absorpsiyonda hızlı artış görülmektedir. Yarıiletken materyal 500 nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen, daha küçük dalga boylarında ise kuvvetli bir absorplayıcı gibi davranmaktadır. Şekil 5.8.(b)'deki grafikteki eğrinin lineer kısmından yasak enerji aralığı değeri 2,34 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.9. (a) 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 400°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi

Şekil 5.9'da 90°C banyo sıcaklığında elde edildikten sonra 400°C azot ortamında tavlanan CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi (b)'de görülmektedir. Absorbans~dalga boyu eğrisinde yaklaşık 500 nm'de temel geçişi gösteren absorpsiyonda hızlı artış görülmektedir. Yarıiletken materyal 500 nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen, daha küçük dalga boylarında ise kuvvetli bir absorplayıcı gibi davranmaktadır. Şekil 5.9.(b)'deki grafikte eğrinin lineer kısmından 2,39 eV olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.1. CdS Filmlerinin Farklı Tavlama Sıcaklıklarına Göre Yasak Enerji Aralıkları

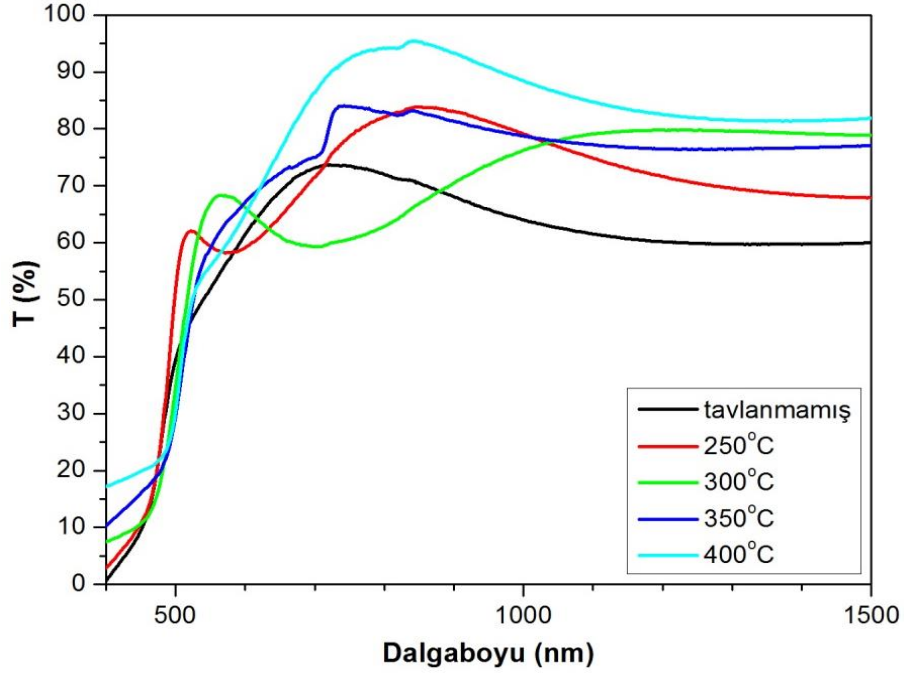
Tavlama Sıcaklığı (°C)	Yasak Enerji Aralığı (eV)
Tavlansız	2,48 eV
250 °C	2,47 eV
300 °C	2,45 eV
350 °C	2,34 eV
400 °C	2,39 eV

Çizelge 5.1'de farklı sıcaklarda tavlansız CdS filmleri için hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri verilmiştir. Çizelgede verilen yasak enerji aralığı değerleri incelendiğinde tavlama sıcaklığının artmasıyla yasak enerji aralığı değerlerinde çok küçük de olsa azalma olduğu görülmektedir. Literatürde daha önceleri yapılmış olan çalışmalarda, CdS yarıiletken filmleri için bulunan yasak enerji aralığı değerleri (2,34-2,44 eV [66] ve 2,46-2,52 eV [67] göz önüne alındığında, bu çalışmada elde edilen filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinin tavlama sıcaklığına göre çok değişmediği söylenebilir.

5.5. CdS Filmlerinin Geçirgenlik Spektrumları

Şekil 5.10'da kimyasal banyo depolama yöntemiyle elde edilen CdS yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığında alınmış geçirgenlik (transmittance) spektrumları verilmiştir.

Şekil 5.10'da geçirgenlik~dalga boyu değişimleri incelendiğinde filmlerin tavlama sıcaklıklarının geçirgenlik eğrilerini etkilediği söylenebilir. Özellikle görünür bölge (400-700 nm) dikkate alınarak yaklaşık geçirgenlik değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.10. Farklı sıcaklarda tavlanan CdS yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığındaki geçirgenlik spektrumları

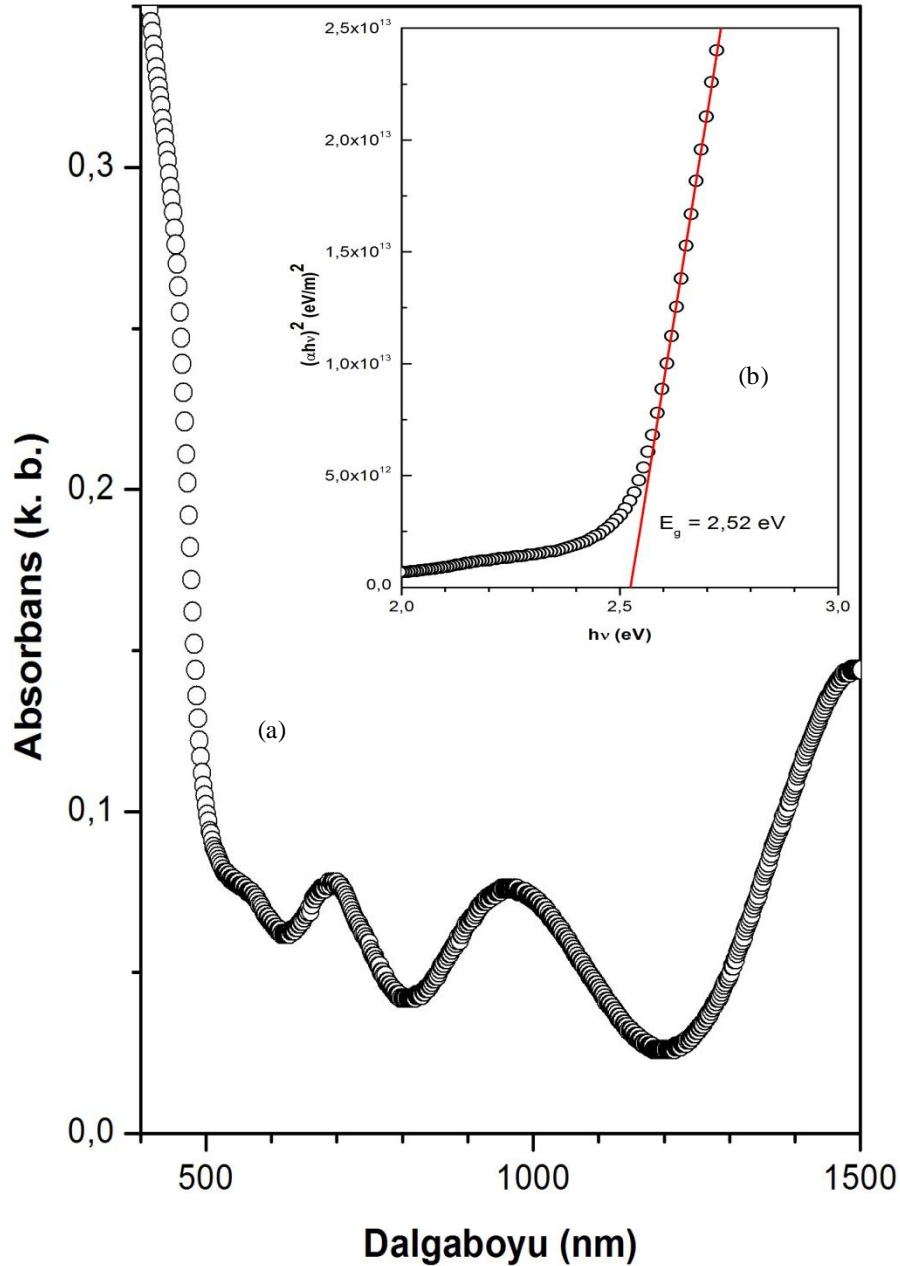
Çizelge 5.2. CdS filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarına göre geçirgenlik değerleri

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Geçirgenlik Değerleri
Tavlansmamış	%73
250°C	%62
300°C	%68
350°C	%75
400°C	%86

Çizelge 5.2'deki geçirgenlik değerleri incelendiğinde filmlerin geçirgenliklerinin tavlansmamış filmde 400°C'de tavlansmış filmin geçirgenlik değerlerine doğru %73'ten %86 değerine doğru değişirken, 250°C'de %62, 300°C'de ise %68 değerine ulaştığı görülmektedir. Başka bir deyişle filmlerin geçirgenlikleri %73'ten (tavlanmamış) %62'ye azalmış sonra tekrar %86 (400°C'de tavlansmış) arttığı görülmektedir. Bu değişim CdS filmleri için beklenen bir durumdur. 250°C-300°C sıcaklık bu filmler için kritik sıcaklık değeridir. Yaklaşık 300°C sıcaklıkta yapıya zayıf bağlanmış S atomları buharlaşmaktadır [66]. 250°C sıcaklıktan itibaren zayıf bağlı sülfür atomlarının buharlaşmasıyla sülfür atomunun yeri ya boş kalır ya da çok muhtemeldir ki bu boşluk oksijen atomu tarafından doldurulabilir. Havadaki az da olsa (tavlama ortamında azot gazı bulunmaktadır) oksijenin varlığı, sülfürden kalan boşluğun oksijen atomu tarafından doldurulabileceği düşüncesini temellendirmektedir.

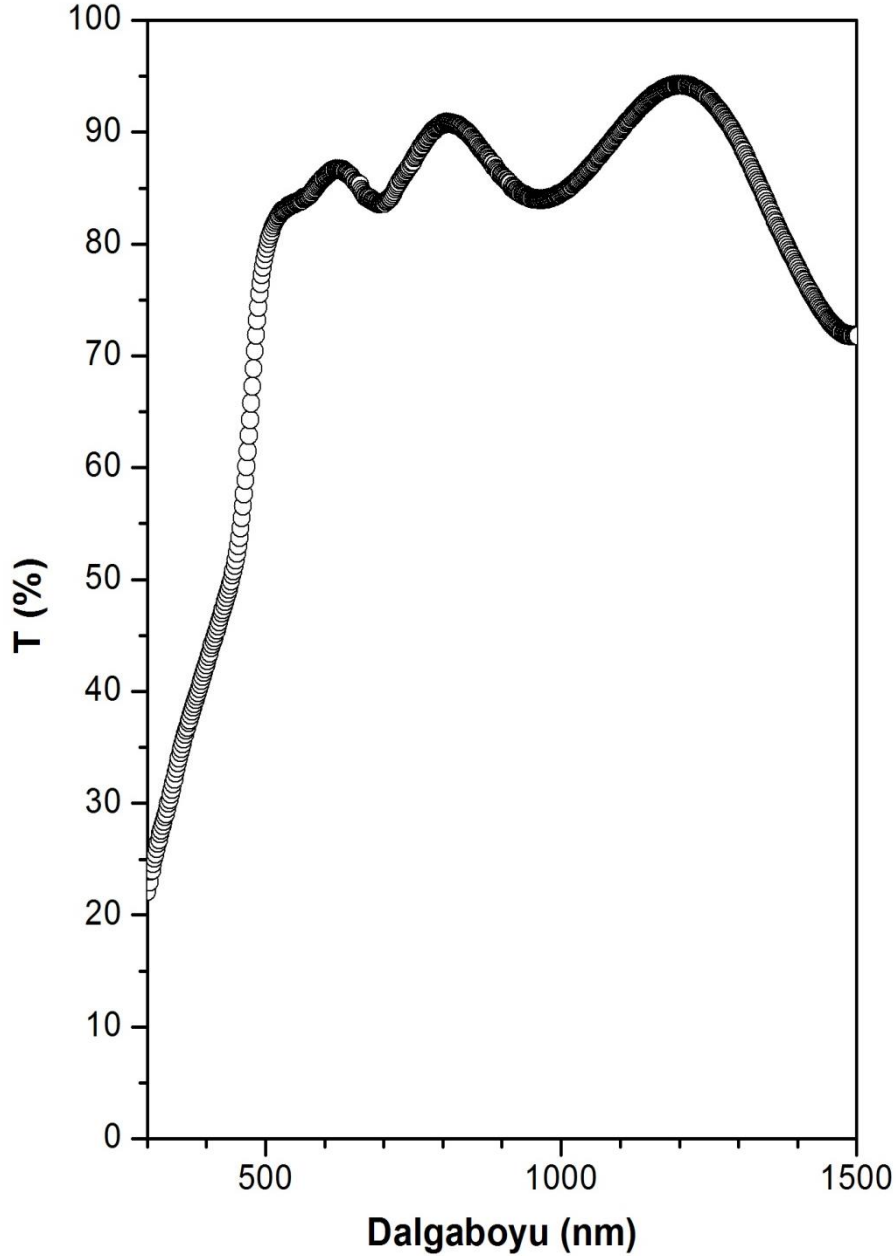
Diğer taraftan sülfürün iyonik yarıçapı 1,84 Å, oksijen iyonunun yarıçapı 1,32 Å olarak literatürde [46] verilmektedir. Bu durumda büyük bir boşluk (sülfür boşluğu) kuvvetle muhtemeldir ki daha küçük iyonik yarıçapa sahip oksijen tarafından rahatlıkla doldurulabilir.

FTO camlar elektriksel iletkenliği iyi olan, optoelektronik ve fotovoltaik cihazlar gibi alanlarda kullanılabilen, teknolojiye geniş kullanıma sahip camlardır. İhtiyaca göre çeşitli kalınlıklarda ve boyutlarda üretilebilirler.



Şekil 5.11. (a) FTO cam üzerine üretilen CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığında alınmış temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi

FTO camların elektriksel iletkenliğinin iyi olması, korozyona karşı dayanıklılığı, sıcaklığa karşı direnci, katman direncinin düşük olması, yüksek kimyasal kararlılığı [68], görünür bölgede ışık geçirgenliğinin fazla dolayısıyla absorbanasının düşük olması [69] ve kızıl ötesi bölgede yansıtıcı olması [70] gibi özelliklere sahip olması bu camları tercih sırasında öne geçirmektedir.



Şekil 5.12. *FTO cam üzerine üretilen CdS yariletken filminin oda sıcaklığında alınmış geçirgenlik spektrumu*

Bu çalışmada kullanılan FTO cam taban üzerindeki iletken kaplama 250 nm ve elektriksel direnci 6-8 ohm/alan özelliklerine sahiptir.

FTO cam üzerine üretilen CdS filminin absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları incelenmiş, CdS/FTO'nun yasak enerji aralığı hesaplanmıştır.

Şekil 5.11.(a)'da FTO cam üzerine üretilen CdS temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 5.11.(b)'de ise bu filmin yasak enerji aralığı verilmiştir. Yapılan hesaba göre CdS filminin yasak enerji aralığı 2,52 eV olarak bulunmuştur. Burada CdS filminin üzerine üretildiği cam tabanın değişmesi, yasak enerji aralığındaki değişime neden olmuştur. Çünkü cam taban olarak kullanılan malzemenin yapısındaki atomların dağılımı, kristal düzeni ve kimyasal bileşimi gibi özelliklerinin farklı olması yasak enerji aralığındaki değişimi meydana getirmiştir.

Şekil 5.12'de CdS/FTO filminin oda sıcaklığında geçirgenlik spektrumu grafiği verilmiştir. Görünür bölgede CdS/FTO filmin geçirgenlik spektrumu oranı %86 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın da CdS/FTO filmi için verimli bir sonuç olduğu söylenebilir.

5.6. CdS Filmlerinin AFM Görüntüleri

5.6.1. Giriş

Son yıllarda ilerleyen teknolojiyle beraber nano boyutta malzeme üretimine yönelim de artmıştır. Bu da beraberinde üretilen malzemeleri istenilen hassasiyet derecesinde analiz edebilme ihtiyacını doğurmuştur. Makroskobik boyutta yapılan ölçümler, nano boyutta görüntüleme ve analiz yapmakta yetersiz kalmıştır. Bu yüzden nano boyuttaki büyüklükler için birçok ölçüm ve görüntüleme teknikleri geliştirilmiştir. Bunların arasında kullanılan en yaygın tekniklerden biri atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscope) tekniğidir.

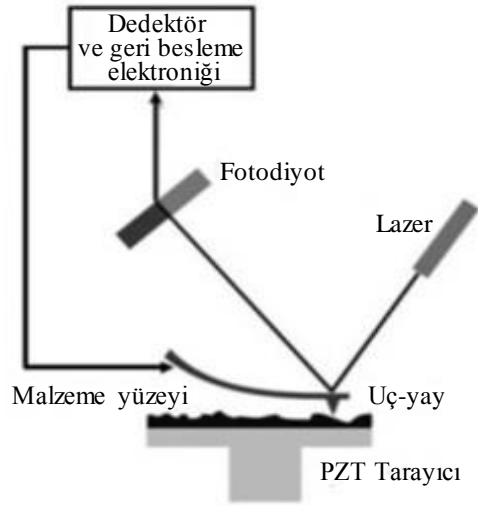
AFM atomik boyutta yüzey görüntüleme tekniğidir. Yüzey, madde ile çevresi arasındaki ara birim olarak ifade edilir. İdeal bir katı, atomik boyutta düz bir yüzeye sahiptir. Ama gerçekte böyle bir ideal yapı yoktur. Tüm gerçek katı yüzeyleri değişik oranlarda yüzey pürüzlülüklerine sahiptir. AFM ile incelenen malzemenin yüzey pürüzlülüğü, yüzeyindeki atomik yığılmalar ve yüzeyindeki boşluk kusurları, atomik boyutta büyüme yönü ve büyüme şekli hakkında bilgiler elde edilebilir.

AFM, aşındırma, pürüzlendirme, temizleme, cilalama, yapışma (tutunma) ve kayganlaştırma gibi birçok yüzey işlemlerinden sonraki incelemeler için de kullanım alanı olarak kendisine yer bulmaktadır. AFM ile metaller, camlar, seramikler,

kompozitler, polimerler, ince-kalın film kaplamaları ve yarıiletken gibi birçok malzeme üzerinde inceleme yapılabilmektedir [71].

5.6.2. AFM

AFM'nin tarihi 1980'li yıllara dayanmaktadır. AFM, birkaç mikrondan angstrom (\AA) seviyesi gibi küçük boyutlara inerek yüzey görüntüleri alır. AFM'nin temel çalışma prensibi, bir kola (esnek bir manivela) tutturulmuş sivri bir ucun mekanik hareketlerle bir yüzeyi taraması, taradığı yüzeyin morfolojisini ve özelliklerini sayısal verilerle 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntülerle belirleme esasına dayanır. Şekil 5.13'te AFM cihazının şematik olarak gösterimi yapılmıştır.



Şekil 5.13. AFM cihazının şematik gösterimi

Şekil 5.13'te görülen uç-yay sistemindeki uç, incelenen malzeme yüzeyi üzerinde hareket ettirilir. Bu hareket esnasında ucun yüzeye uyguladığı kuvvet nanonewton mertebesinde dir. Yay ucundaki malzeme yüzeyini tarayan sivri uç, genellikle 1-2 μ uzunluğuna ve 100 \AA 'dan daha küçük yarıçapa sahiptir. Yayın uzunluğu 100-200 μm civarındadır ve nm boyutunda eğrilik yarıçapı vardır. Uç ve yay ikilisi piezoelektrik malzeme sayesinde yüzey taraması yapar. Ucun yüzeyi taraması piezoelektrik malzemeye verilen voltaj ile olur.

Tarama işlemi sırasında uç ile malzeme yüzeyi arasında atomlar arasında kuvvetler (10^{-8} - 10^{-6}) Hooke yasasına göre yayda sapsmalara neden olur. Yayıdaki sapma optik bir düzenele (genellikle bir lazer kaynağı ve yay yüzeyinden yansıyan

lazerleri algılayan foto-diyot dedektörlerle) belirlenir. Elde edilen veriler bilgisayar ortamında 2 boyutlu ya da 3 boyutlu görüntüye dönüştürülerek malzeme yüzeyinin yapısı ile ilgili bilgilere ulaşılmış olur. Geri besleme (feedback) mekanizması ise uç ile yüzey arasında sabit bir kuvvet sağlamak adına uç-yüzey arasındaki mesafeyi ayarlamak için kullanılmaktadır. Malzeme sabit bir kuvvet sağlamak için z-yönünde hareket edebilen, malzeme yüzey taraması için de x ve y yönünde hareket edebilen bir piezoelektrik tüp üzerine yerleştirilir [55].

Bu yöntemde en önemli faktör kullanılan ucun malzemesi ve yapısıdır. Uç malzeme yüzeyinde birçok atomla etkileştiği için, tek atom ölçüsünde görüntü elde etmek zordur. Bu teknikte görüntüler elde etmek için, özel bir ortam önlemi almaya gerek duyulmaz. İster açık havada ister sıvı içerisinde yüzey görüntüleri elde edilebilir. Ayrıca ölçüm öncesinde numune hazırlama aşamasında da özel bir hazırlığa ihtiyaç yoktur [72].

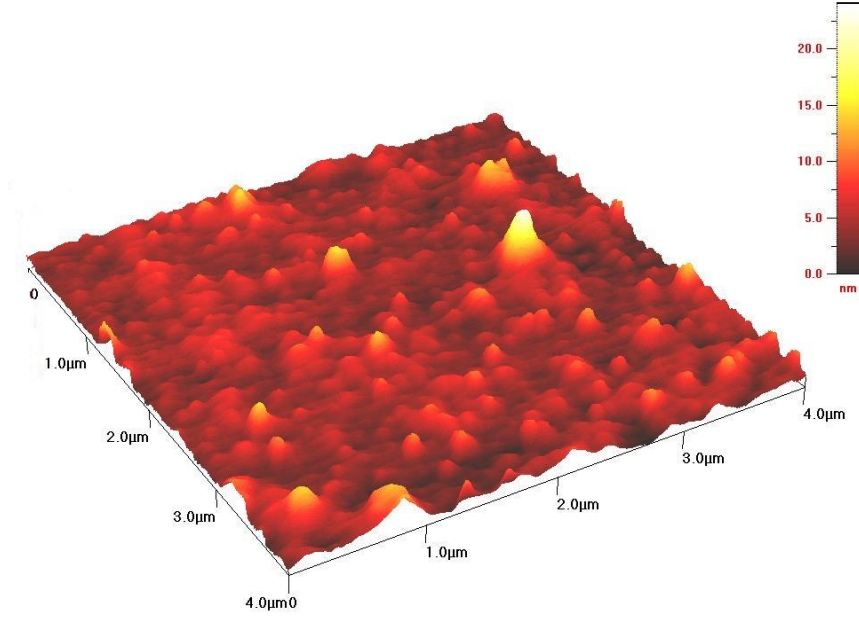
5.6.3. CdS filmlerinin AFM görüntüleri

Elde edilen CdS filmlerinin AFM görüntüleri Scan Atomic SPM software- 2009 AFM cihazı kullanılarak alınmıştır. CdS filmlerinin AFM görüntüleri Şekil 5.14-5.18'de verilmiştir. Görüntüler $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ lik birim alandan alınmıştır.

İncelenen numune yüzeylerinde var olan beyaz bölgeler, atomların üst üste yığılmaları sonucu kümelenmeleriyle meydana gelmektedir. Siyah bölgeler ise yüzeye gelen atomların bu bölgeyi büyüme merkezi olarak tercih etmemesinden kaynaklanır. Bu bölgeler, boşlukların var olduğu ya da film oluşumunun az olduğu kısımlardır [73]. AFM görüntülerine bakıldığında hem beyaz hem de siyah bölgelerin varlığına rastlanmaktadır. Görüntülerden, değişen sıcaklık değerlerinde farklı büyüklüklere ve yüksekliklere sahip tanelerin oluştuğu söylenebilir. Beyaz bölgelerdeki tanelerin diğer bölgelerdeki tanelere göre büyük olması, film oluşumu sırasında tanelerin bir araya gelip kümelenmesiyle de açıklanabilir. Film oluşumu sırasında farklı bölgelerdeki yığılmalar, farklı tavlama sıcaklıkları altında yapılan işlemlerin etkilerine ilave olarak, kullanılan cam tabanın yüzey özelliği (pürüzlülüğü vb.) ve taban ile cam yüzey arasındaki ısı farkının oluşması bazlı olabilir [74]. Tüm bu faktörler filmlerin yüzey homojenliği üzerinde etkili olmaktadır. Tüm görüntüler göz önüne alındığında bazı

film oluşumlarında ada tipi büyüme baskın iken bazı durumlarda ise tabaka tabaka büyümenin hakim olduğu söylenebilir.

Şekil 5.14'de tavlınmamış CdS filminin AFM görüntüsü verilmiştir. Filmin taban üzerinde hemen hemen düzgün bir dağılıma sahip olduğu tepe yüksekliğinin yaklaşık 20 nm olduğu ada tipi dağılımlarının da varlığı görülmektedir.

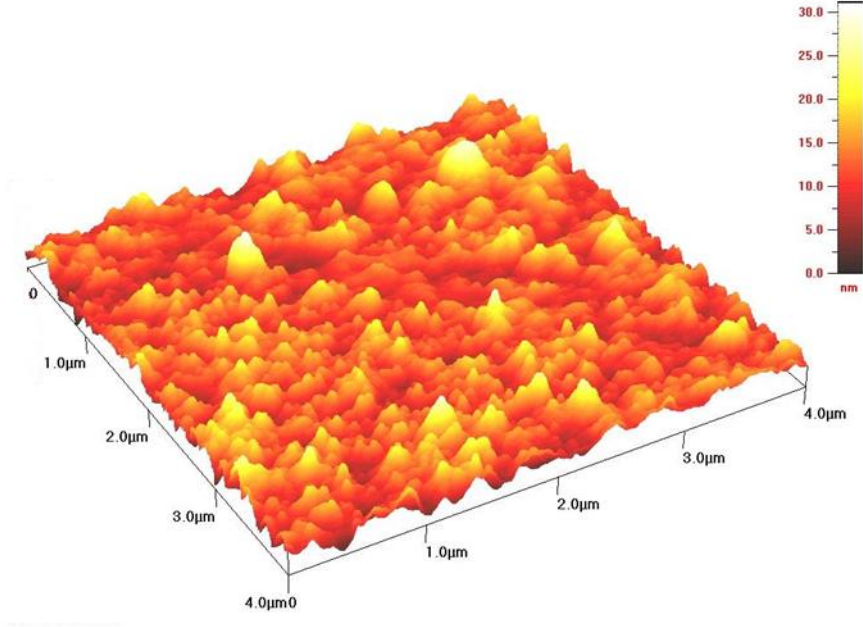


Şekil 5.14. Tavlınmamış CdS filminin AFM görüntüsü

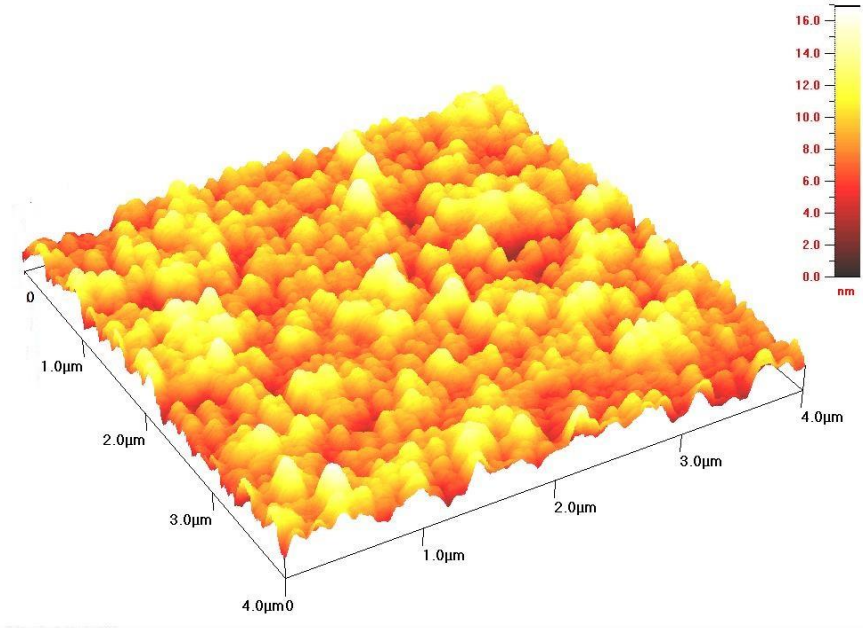
Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da sırasıyla 250°C ve 300°C'de tavlınan CdS filmlerinin AFM görüntüleri verilmiştir. CdS filmlerinin AFM görüntüleri verilmiştir. Tavlınmamış filme göre bu filmlerde beyaz kümelerin arttığı, 300°C'de tavlınan filmin görüntüsünde beyaz kümelerin yüksekliklerinin de arttığı görülmektedir. bu filmde yaklaşık 20 nm yükseklikteki kümelerin film yüzeyinin hemen hemen tamamına dağıldığı belirlenmiştir.

Şekil 5.17'de 350°C tavlama sıcaklığındaki CdS filminin AFM görüntüsü verilmiştir. 350°C sıcaklığa kadar ki olan AFM görüntülerinde, CdS filmlerinin yüzeyinde beyaz kümelerin genişliklerinin arttığı, ancak 350°C'de tavlınmış olan CdS filminin yüzeyindeki beyaz kümelerin genişliklerinin ve yüksekliklerinin azaldığı görülmektedir. Bu ilgi çekici bir durumdur. Benzer bir durum da xrd kırınım desenlerinde ortaya çıkmıştı. Kırınım desenlerinden, 350°C ve 400°C'de tavlınan CdS

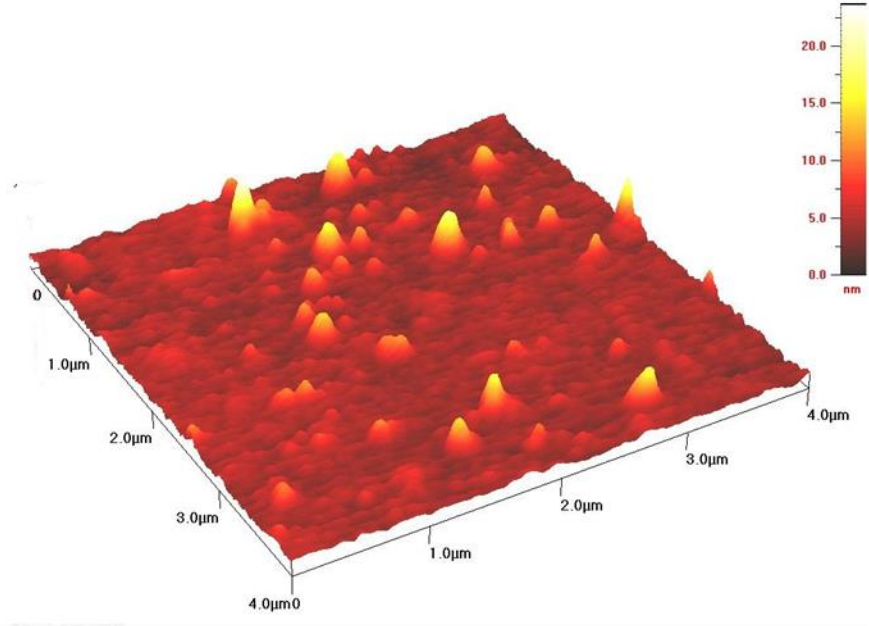
filmlerinin kristallenmelerinin 300°C’de tavlanan CdS filmine göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu durumda 300°C’den sonra yeniden kristallenme (re-crystallization) gerçekleştiği ifade edilebilir.



Şekil 5.15. 250°C sıcaklık altında tavllanmış CdS filminin AFM görüntüsü

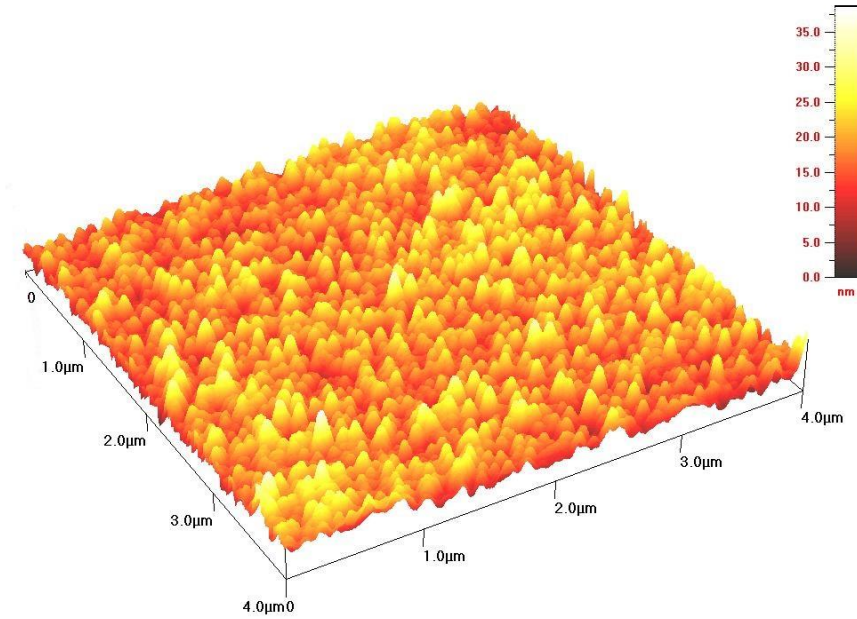


Şekil 5.16. 300°C sıcaklık altında tavllanmış CdS filminin AFM görüntüsü



Şekil 5.17. 350°C sıcaklık altında tavllanmış CdS filminin AFM görüntüsü

Şekil 5.18’de 400°C’de tavlanan CdS filminin AFM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde 300°C’de tavlanan CdS filminin görüntüsünde yer alan beyaz kümelenmelerden daha fazla beyaz kümelenme olduğu ve bu kümelerin genişliklerinin önceki tavlama sıcaklıktakilerine göre daha dar ve yüksek (yaklaşık 35 nm) olduğu görülmektedir. Bu durumda 400°C tavlama sıcaklığında yeniden kristallenmenin devam ettiği söylenebilir.



Şekil 5.18. 400°C sıcaklık altında tavllanmış CdS filminin AFM görüntüsü

AFM görüntülerinden yararlanılarak elde edilen R_a , R_q ve R_t değerleri malzemenin oluşumu hakkında bilgi veren değerlerdir.

R_a : Malzemenin ortalama pürüzlülük değeri

R_q : Root Mean Square pürüzlülük değeri

R_t : Numune yüzeyindeki en yüksek tepe ile en derin çukur arasındaki yükseklik farkı

Çizelge 5.3'te CdS filmlerinin AFM görüntü çekimlerinden elde edilen R_a , R_q ve R_t değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.3. CdS filmlerinin R_a , R_q ve R_t pürüzlülük değerleri

NUMUNE	R_a (nm)	R_q (nm)	R_t (nm)
Tavlınmamış CdS	1,24	1,52	7,29
CdS 250°C	2,19	2,86	14,1
CdS 300°C	1,37	1,70	8,57
CdS 350°C	1,82	3,22	20,1
CdS 400°C	2,48	3,02	14,0

5.7. CdS Filmlerinin SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri

5.7.1. Giriş

Günümüzde malzemeleri atomik boyutlarda görüntülemek ve analiz etmek, malzemenin yapısal ve yüzeysel özellikleri hakkında bilgi edinebilmek adına çok büyük önem taşır. Çünkü yüzeysel özellikler, bir malzemenin hem optiksel hem de elektriksel özelliklerine önemli derecede etki yapmaktadır. Malzemelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en yaygın tekniklerden biri de taramalı elektron mikroskopu (SEM) tekniğidir. SEM incelemeleri sonucunda, üretilen filmlerin tabana tutunması, homojenliği, pürüzlülüğü ve yüzey kusurları ile ilgili bilgiler elde edilebilir.

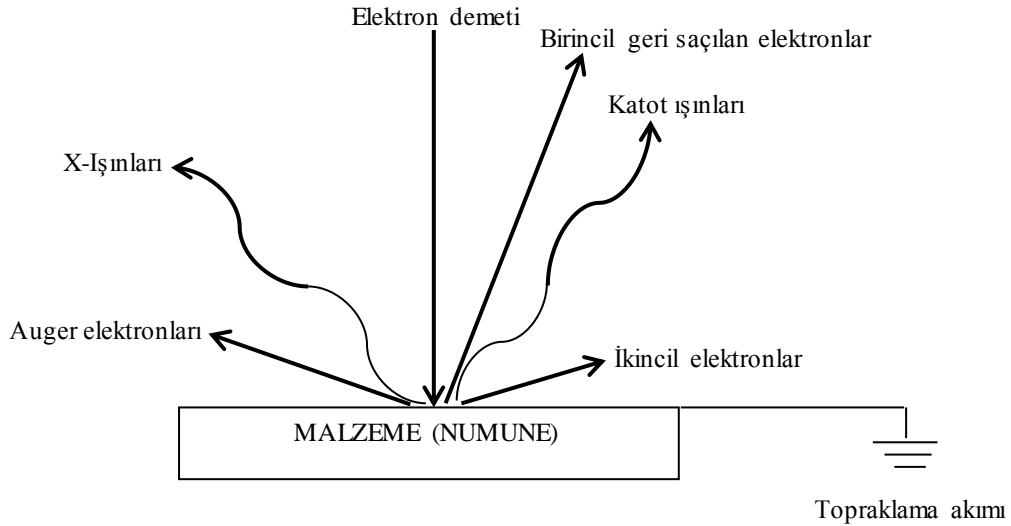
SEM ile elde edilen yüzey görüntüleriyle numunenin istenilen herhangi bir bölgesi için elemental analiz yapılabilir. Bu analiz için kullanılan tekniklerden birisi de enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisidir (EDS veya EDX). EDS analizinde üretilen filmlerin içerisinde var olan elementlerin yanı sıra, filmin üzerine kaplanmış olduğu cam tabanları meydana getiren diğer elementler de belirlenebilmektedir.

5.7.2 SEM ve EDS

İlk elektron mikroskobu prototipi 1931 yılında Alman fizikçi Ernst Ruska ve Max Knoll tarafından oluşturulmuştur. İlk elektron mikroskobu ise yine Max Knoll tarafından 1935 yılında üretilmiş ancak ilk ticari üretim 1965 yılında gerçekleştirilmiştir.

SEM tekniğini daha iyi anlamak için, öncesinde elektron-malzeme etkileşmesi sırasında gerçekleşen fiziksel olayları ayrı bir şekilde ele almak bize ön bilgi sağlar. Şekil 5.19'da görüldüğü üzere elektron demeti malzeme yüzeyine gönderildiğinde, çeşitli elektron ve radyasyon (ışın) grupları saçılmaktadır.

Birincil geri saçılan elektronlar, elektron demeti kaynağına ait elektronlardır. Bu elektronlar, üzerine gönderildiği malzemenin atomlarıyla etkileşerek geri saçılmaları sonucu oluşurlar. Birincil geri saçılan elektronlar malzeme atomları ve malzeme yüzeyi hakkında bilgi sağlar. İkincil elektronlar, elektron demeti kaynağından çıkan yüksek enerjili elektronlar ile malzemedeki atomların çarpışması sonucu oluşan düşük enerjili elektronlardır. Bu elektronlar malzemeye aittir ve malzemenin yüzey yapısı ile bilgi vermektedir.

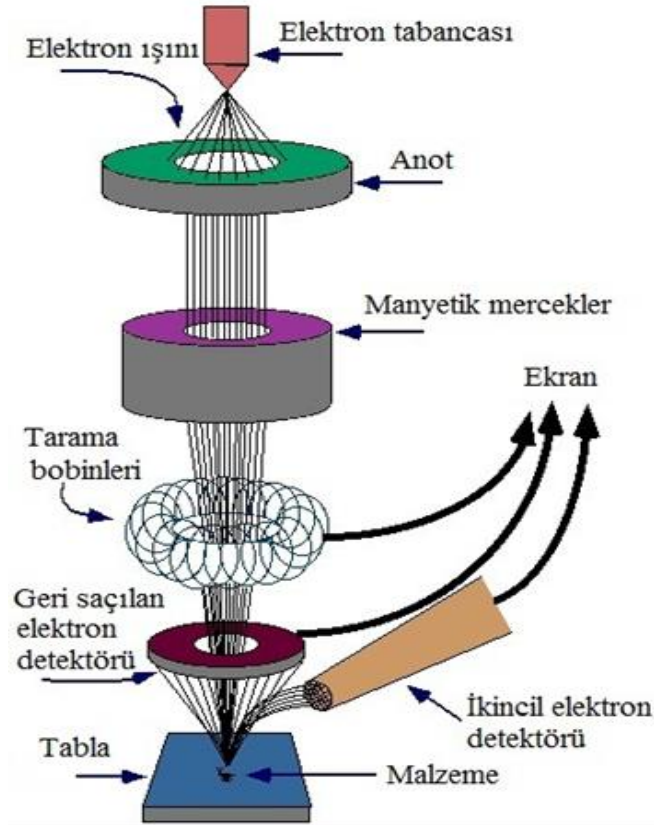


Şekil 5.19. Elektron-malzeme çarpışmasının şematik gösterimi

X-ışınları, malzeme atomlarının iç kabuk elektronlarının başka bir seviyedeki kabuğa geçişi sırasında yayılan ışınlardır ve karakteristiktir. Karakteristik x-ışınları sayesinde malzeme atomlarının cinsleri ya da bileşimleri hakkında bilgi sahibi olmak

mümkün olur. Auger elektronları, malzeme üzerine gönderilen elektronların malzeme atomlarının iç kabuk elektronlarıyla etkileşmesi sonucu oluşurlar. Auger elektronları malzeme atomlarının iç kabuklarından gelen elektronlar olduğu için, malzeme atomlarının bileşimi hakkında bilgi sağlar. Katot ışınları ise malzeme atomlarının dış kabuk (valans) elektronlarının geçişleriyle oluşan ışınlardır ve malzeme atomlarının elektronik yapılarıyla ilgili bilgi vermektedirler [72].

SEM'de inceleme yapılabilmesi için, malzemenin biraz iletken olması ya da iletken olmayan numunelerin iletken metaller ile kaplanması gerekmektedir. Yük fazlalığının oluşması ihtimaline karşı da malzeme topraklanması yapılmalıdır. Ayrıca incelenecek malzeme yüzeyinin temiz olması da çok önemlidir.



Şekil 5.20. Taramalı elektron mikroskopunun şematiğin gösterimi
Kaynak: [75]

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) sistemi 3 temel kısımdan meydana gelmektedir. Bunlar optik kolon, malzeme haznesi ve görüntüleme sistemidir. Yüksek vakum altındaki optik kolon bileşenleri; 1-40 kV arasında değişebilen enerjilerde elektronlar üreten elektron tabancası, malzeme üzerine elektronları hızlandıran yüksek

gerilimli anot plakası, elektron demetini toplayan ve yönlendiren manyetik mercekler, elektron demeti çapını sınırlayan açıklıklar ve odaklanan elektron demetini malzeme yüzeylerini bir baştan bir başa taraması için elektron demetini saptırma amaçlı kullanılan tarama bobinlerinden meydana gelmektedir. Numune haznesi optik kolonun altında yer almaktadır. Görüntüleme sistemi de, elektron tabancasından çıkan elektronlar ile malzeme atomları arasındaki çarpışmalar sonucu meydana gelen elektronlar ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve malzeme yüzeyindeki elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize bir şekilde tarayan bobinlerden oluşmaktadır. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görüntüsü Şekil 5.20’de verilmiştir.

Elektron kaynağı olan elektron tabancasından çıkan elektron demeti, yüksek gerilimli anot plaka yardımıyla hızlandırılıp manyetik mercek içerisinde geçtikten sonra malzeme üzerine odaklanarak gönderilir. Malzeme yüzeyine gelen elektronların, malzeme atomlarıyla yapmış olduğu esnek olmayan çarpışmalar sonucunda malzemedeki elektronlar çıkar. Malzemedeki bu elektronlar ikincil elektronlar olarak isimlendirilir. İkincil elektronlar Şekil 5.20’de görüldüğü gibi dedektör yardımı ile algılanır. Dedektöre gelen elektronların meydana getirdiği sinyaller görüntüye dönüştürülerek malzeme yüzeyi hakkında bilgi sahibi olunur.

SEM ile üç boyutlu, detaylı ve yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilebilir. Görüntü hassasiyeti, üretilen elektron demetinin hassasiyetiyle orantılı olarak değişmektedir. Elektron demeti ne kadar dar bölgede toplanabilirse, o derecede hassasiyeti yüksek olan görüntüler elde edilebilir.

Elektron tabancasından çıkan elektronların enerjisi de görüntü kalitesini etkileyen faktörlerdendir. Çünkü elektronların enerjisi arttıkça, malzeme atomlarıyla etkileşim daha da artacak, dolayısıyla malzemedeki gelen ikincil elektronların sayısında artış olacaktır. Daha fazla elektron ise, malzeme yüzeyi hakkında daha fazla bilgi edinme anlamına gelmektedir.

Günümüzde neredeyse bütün SEM cihazlarında EDS sistemi bulunur. SEM cihazındaki elektron tabancasından çıkan elektron demeti, incelenen malzemenin atomlarıyla etkileşir. Gönderilen elektronlar, malzemenin atomları içerisinde seviye geçişlerine neden olur ve bunun sonucu olarak x-ışınları yayımlanır. Elektronlar SEM cihazının özelliğinden dolayı tüm malzeme yüzeyini taradığı için, işlem sonunda farklı bölgelerden yayımlanan farklı enerjide x-ışınları elde edilecektir. Elde edilen x-ışınları

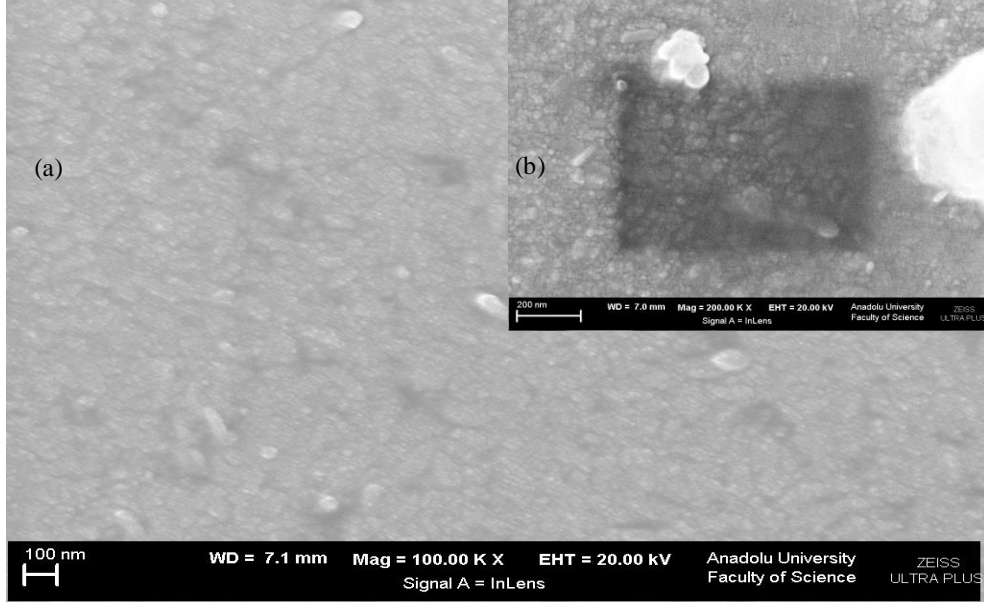
karakteristiktir yani malzeme bileşiminde bulunan her bir element için farklı enerjilere sahiptir. EDS mikroanaliz sistemi x-ışınlarını toplar, enerjilerine göre sınıflandırır, grafiklerini çizer ve bu enerji dağılımındaki piklerin ait olduğu elementleri belirleyerek isimlendirir. EDS ile elde edilen veriler, tam anlamıyla bir kantitatif analiz yapabilmek adına ya daha önceden bilinen ya da bilgisayarlarda oluşturulmuş standart değerlerle karşılaştırılır. Veri çıkışı ya bu element analizidir (her bir enerjide toplanan x-ışınlarının sayısını gösteren orijinal spektrum) ya da ilgili alanlardaki elementlerin dağılımının haritasıdır. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi ile malzeme bileşenleri, malzeme içerisindeki elemental dağılımlar, kirlilikler ve bilinmeyenlerin tespiti yapılabilir.

5.7.3. CdS filmlerinin FESEM görüntüleri

CdS yarıiletken filmlerinin yüzey görüntüleri, Carl Zeiss Ultra Plus alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) ile alınmıştır. Numunelerin görüntüleri alınmadan önce numune yüzeyinde yük birikimini önlemek amacıyla Electron Microscopy Sciences marka kaplama cihazı ile bütün örnekler altın (Au) kaplanmıştır. Cihazın çalışma voltajı aralığı 0,02 kV – 30 kV'dur. 1000 kX oranında büyütme yapılabilir. 4×10^{-10} mbar değerinde gun (elektron tabancası) vakumuna ve $1,8 \times 10^{-5}$ mbar sistem vakumuna sahiptir. Cihazda SE2 ve InLens ikincil elektron dedektörleri, enerji seçimli geri saçılan elektron EsB ve açılı seçimli geri saçılan elektron dedektörleri taramalı geçirmeli elektron mikroskobu (STEM) dedektörü ve enerji dağılımlı x-ışını (EDX) dedektörü olmak üzere beş adet dedektör mevcuttur. Ayrıca, schottky-emitter alan emisyonlu elektron kaynağı kullanılmaktadır. Yüzeyin katı halde, temiz ve iletken yüzeyli olması gerekmektedir. Bu sebeple elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamak amacıyla filmlerin yüzeyleri 50 mA akım şiddeti altında 1 dakika boyunca altın (Au) ile kaplanmıştır.

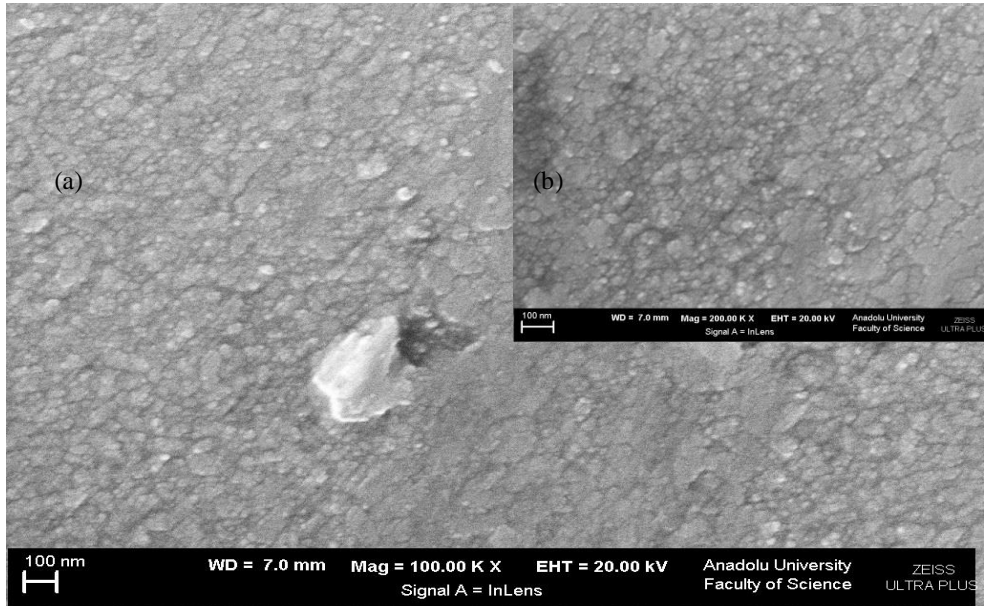
CdS yarıiletken filmlerin FESEM görüntüleri farklı büyütme altında alınmıştır. Görüntülerde farklı tavlama sıcaklıklarında CdS tanelerinin farklı dağılımlar içerisinde olduğu görülmektedir. Filmlerin yüzey oluşumları için tam bir homojenliğin olduğu söylenemez. Bazı sıcaklıklar altında düzgün büyümeler olduğu gibi bazı sıcaklık değerlerinde ise tanelerin gelişigüzel dağılımından ve yapı bozulmalarından bahsetmek mümkündür. Fakat en genel haliyle bahsetmek gerekirse,

CdS kristal taneciklerinin farklı yönelimlere sahip olduğu ve CdS yarıiletken filmlerinin polikristal yapıda olduğu söylenebilir.



Şekil 5.21. Tavlansız CdS yarıiletken filmin (a) 100 kX büyütme FESEM görüntüsü (b) 200 kX büyütme FESEM görüntüsü

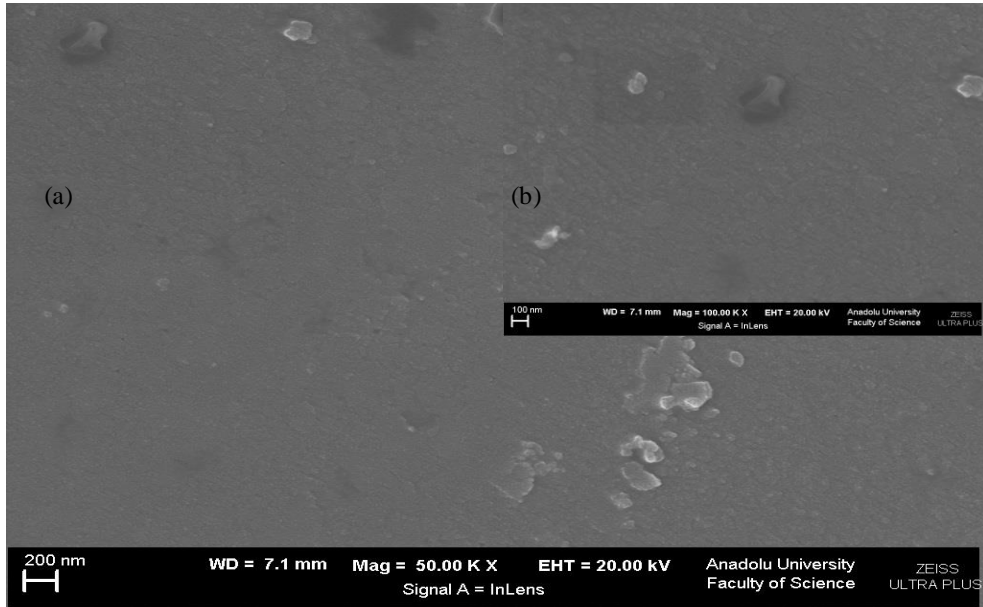
Tavlansız CdS yarıiletken filminin FESEM görüntüleri Şekil 5.21.(a)'da ve Şekil 5.21.(b)'de görülmektedir. Görüntüler 100 kX ve 200 kX oranında büyütülerek alınmıştır.



Şekil 5.22. 250°C'de tavlansız CdS yarıiletken filmin (a) 100 kX büyütme FESEM görüntüsü (b) 200 kX büyütme FESEM görüntüsü

Şekildeki numune yüzeyi küçük kristal büyüklüklerine sahip taneciklerden meydana gelmiştir ve bu taneler cam taban üzerini hetero çekirdeklenmeler şeklinde birikerek örtmüştür. Cam taban üzerini örten tanelerin bir araya gelmesiyle oluşturduğu bölümü birinci katman olarak isimlendirebiliriz. Daha sonra görüntüde birincil katman üzerinde tanelerin kümelenerek meydana getirdiği parlak daha büyük kristal taneleri görülmektedir ve bunlarda filmin büyümeye başladığı ikincil katmanı oluşturmaktadır. Bölgesel parlaklıkların oluşmasının kaynağı ise, farklı elektron seviyelerinden gelen sinyallerdir.

250°C'de tavllanmış olan CdS yarıiletken filminin FESEM görüntüleri Şekil 5.22.(a)'da ve 5.22.(b)'de verilmiştir. Numunenin yüzey görüntüleri 100 kX ve 200 kX büyütme yapılarak alınmıştır. Yüzeyde farklı yönelimlere sahip tanecikler kendini göstermektedir. Her iki görüntüde de yükseklik farkları tavlınmamış numuneye göre artmıştır. Özellikle Şekil 5.22.(a)'da ikincil katmanı oluşturan CdS kristallerinin tanelerinin daha da küçüldüğü ve yapıda oluşan çukurlar belirgin bir biçimde görülmektedir.

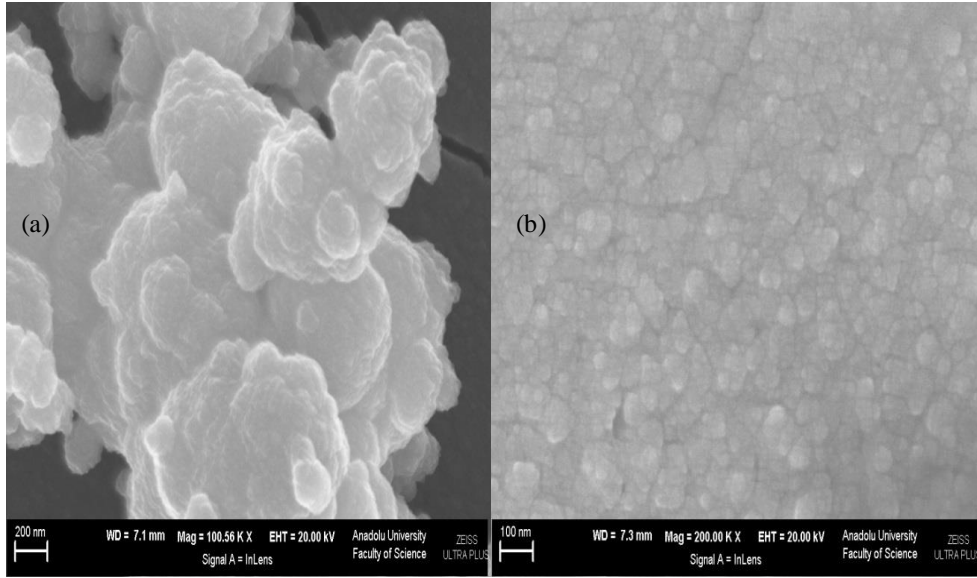


Şekil 5.23. 300°C'de tavllanmış CdS yarıiletken filmin (a) 50 kX büyütmeli FESEM görüntüsü (b) 100 kX büyütmeli FESEM görüntüsü

300°C'de tavllanmış olan CdS yarıiletken filminin FESEM görüntüleri Şekil 5.23.(a)'da ve Şekil 5.23.(b)'de verilmiştir. Görüntüler 50 kX ve 100 kX büyütme oranlarında alınmıştır. Görüntülere bakıldığında film yapısının giderek zayıfladığı görülmektedir. Ayrıca yapıda boşlukların daha da derinleştiği, ikincil katmanların yanı

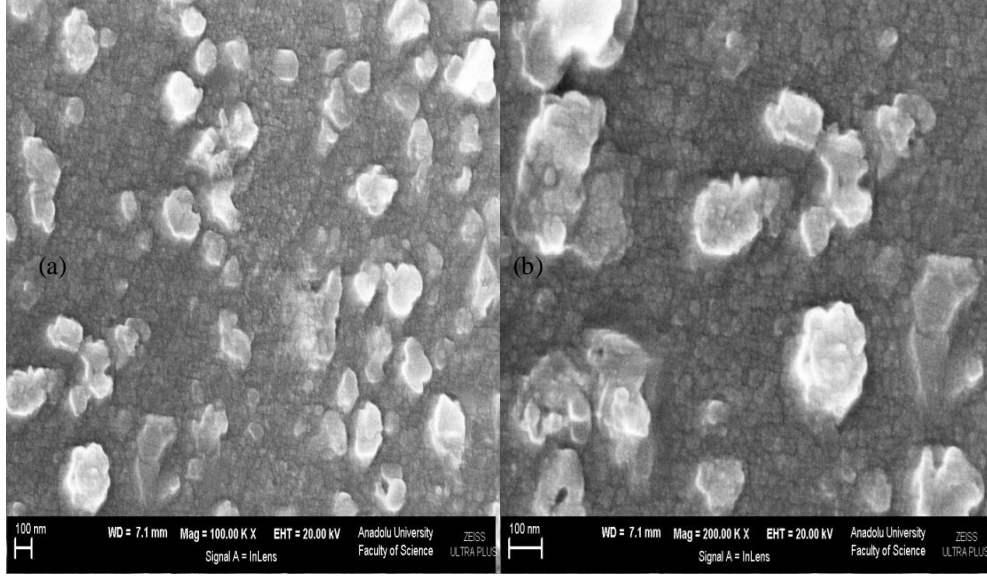
sıra birincil katmanların da yapısal kayıplar içerisinde olduğu şekil 5.23.(a)'da açıkça görülmektedir.

350°C'de tavllanmış olan CdS yarıiletken filminin FESEM görüntüleri Şekil 5.24.(a)'da ve şekil 5.24.(b)'de verilmiştir. Görüntüler 100 kX ve 200 kX büyütme oranlarında alınmıştır. 350°C sıcaklık değerinden itibaren yarıiletken filmler daha ileri seviye bir yapılanma içerisine girmiştir. Şekil 5.24.(a)'da görüldüğü üzere CdS kristalleri kümelenerek çiçeksi yapılar meydana getirmiştir. Şekil 5.24.(b)'de irili ufaklı pek çok CdS kristal tanelerinin yüzeyi kapladığı görülmektedir.



Şekil 5.24. 350°C'de tavllanmış CdS yarıiletken filmin (a) 100 kX büyütmeli FESEM görüntüsü (b) 200 kX büyütmeli FESEM görüntüsü

400°C'de tavllanmış olan CdS yarıiletken filmin FESEM görüntüleri Şekil 5.25.(a) ve Şekil 5.25.(b)'de verilmiştir. Görüntüler 100 kX ve 200 kX büyütme oranlarında alınmıştır. Cam tabanların üzerine neredeyse homojen olarak dağılan CdS kristal taneciklerinin birincil katman görevi görürken, diğer CdS kristal tanelerinin boyutunun bu katman üzerinde artarak film oluşumunun büyümesi gerçekleşmiştir. Kristal taneciklerinin boyutunun arttığı kısım olan ikincil katmanda çiçeksi yapılar ile birçok taneciğin yığılma ve kümelenme şeklinde oluşturduğu gruplar meydana gelmiştir. 400°C'deki tavllanmış CdS filmlerinin XRD piklerinde zayıf olan düzlemlerden gelen piklerin artması ve AFM görüntülerinde kristal oluşumlarının tüm yüzeye dağılması da SEM görüntülerini desteklemektedir. Şekil 5.25.(a) ve Şekil 5.25.(b)'de bu kompleks oluşumlar açıkça görülmektedir.

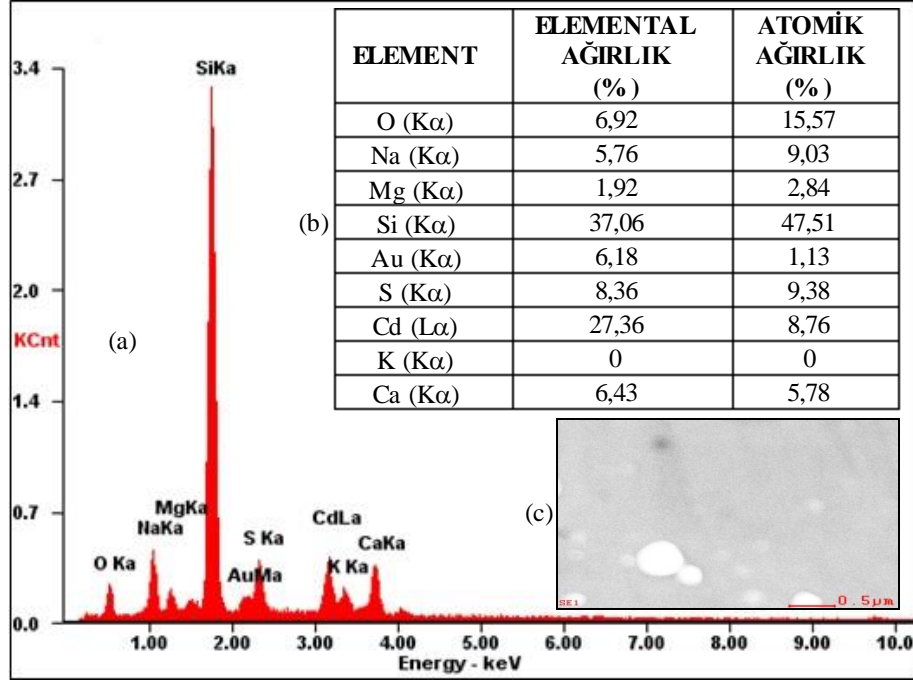


Şekil 5.25. *400°C'de tavllanmış CdS yarıiletken filmin (a) 100 kX büyütme FESEM görüntüsü (b) 200 kX büyütme FESEM görüntüsü*

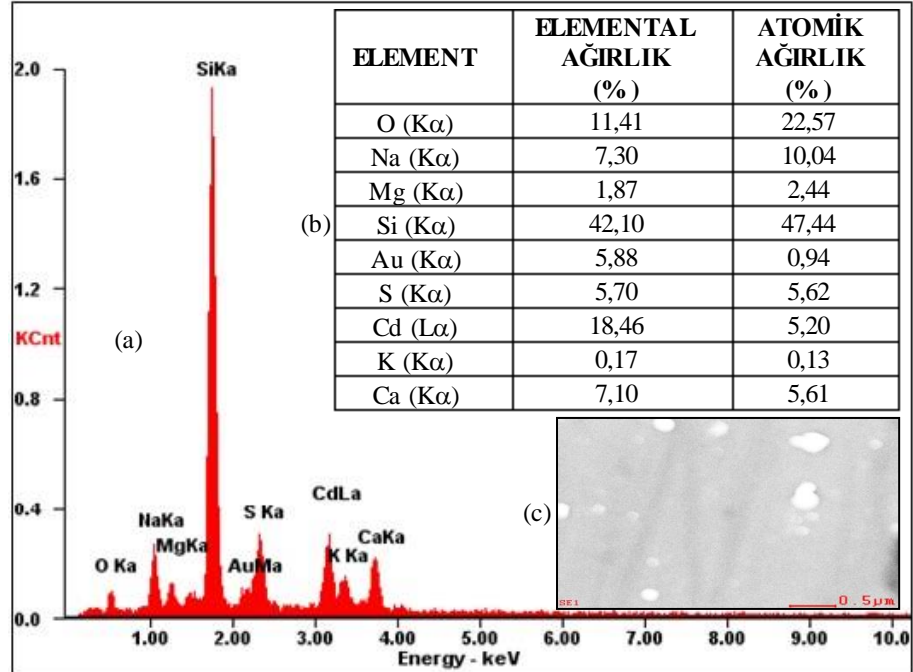
CdS yarıiletken filmlerin mikroanalizleri EDS ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda oluşum içerisinde farklı enerji seviyelerinden gelen elektron sinyallerinin grafiksel gösterimi, yarıiletken filmler içerisinde seçilmiş bir kesit alanı içerisinde var olan elementlerin ve atomların yüzdelik dağılımları verilmiştir (Şekil 5.26-5.30).

EDS analiz şekillerinde, numuneleri oluşturan farklı atomların farklı enerji seviyelerindeki kabuklarından sökülen elektronlar sonucu yayımlanan karakteristik x-ışınlarında en baskın olanının silisyum pikleri olduğu görülmektedir. Silisyum piklerinin kaynağı, üzerine yarıiletken filmin oluşturulduğu cam tabanların bileşimindeki SiO_2 (silisyum oksit) varlığıdır. Si ve O atomlarının yanı sıra, Ca (kalsiyum), Mg (magnezyum), Na (sodyum) ve K (potasyum) sinyallerine de rastlanmaktadır. Bu sinyallerin kaynağı ise camı meydana getiren CaO (kalsiyum oksit), MgO (magnezyum oksit), Na_2O (sodyum oksit) ve K_2O (potasyum oksit) gibi yardımcı bileşenlerdir. Oksijen, sodyum ve potasyumun kaynağı başlangıç kimyasal çözeltisindeki bileşiklerden de kaynaklanıyor olabilir. Numuneler üzerine gönderilen elektron demetinin film oluşumunu geçerek cam taban atomlarından elektron sökmesi, filmin çok kalın olmamasına ve filmin oluşumunun ya da kalınlığının her bölgede aynı olmamasına bağlanabilir. Altın sinyalleri de elektron demeti ile numune arasındaki

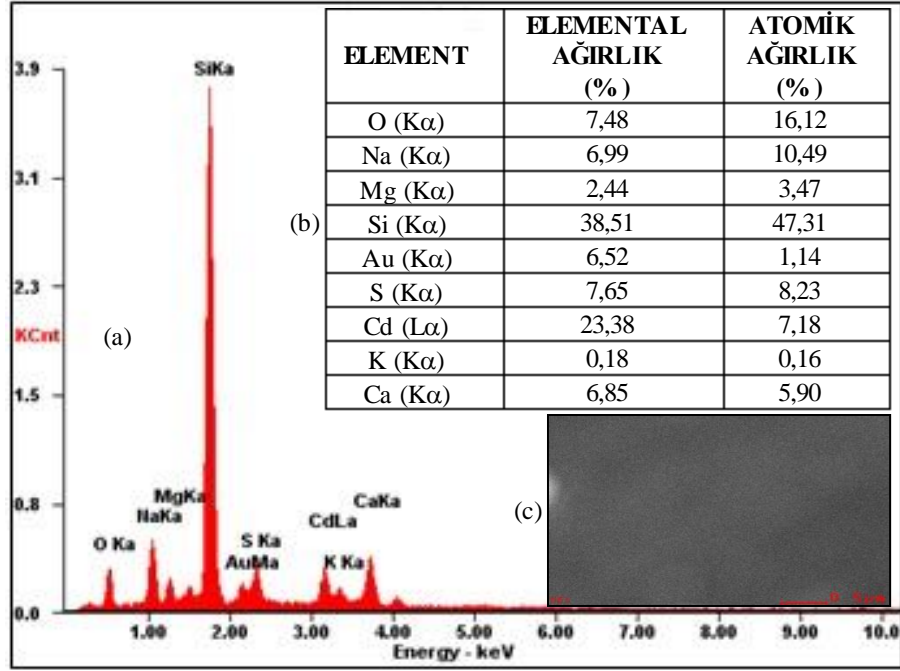
iletim köprüsü oluşturması amacıyla numune yüzeylerinin altın ile kaplanmasından ileri gelmektedir.



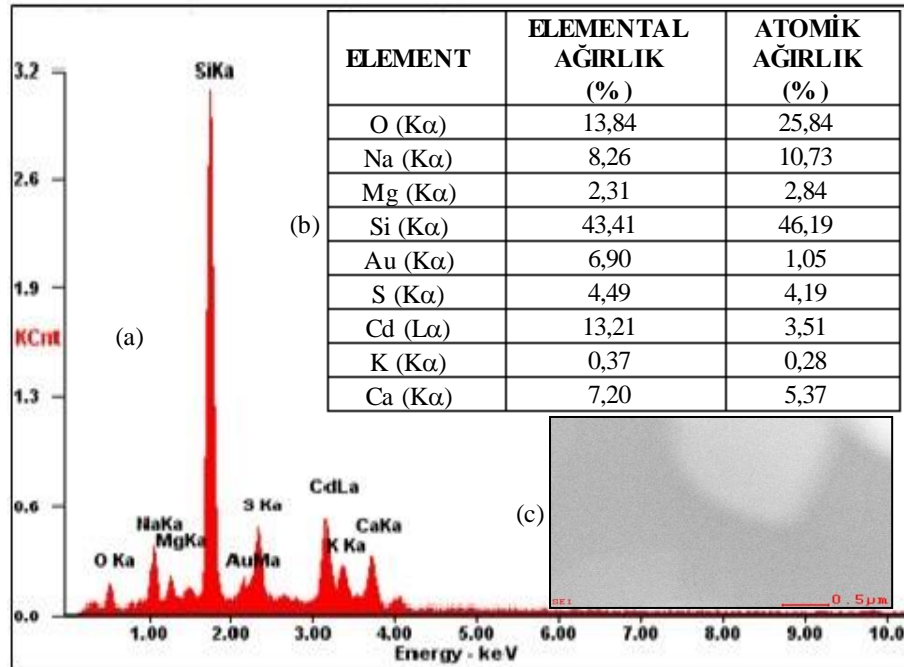
Şekil 5.26. Tavlanmamış CdS yarıiletken filmde alınmış (a) kesit bölgenin EDS grafiği (b) kesit bölgeye ait elemental ve atomik yüzdeler (c) kesit bölge



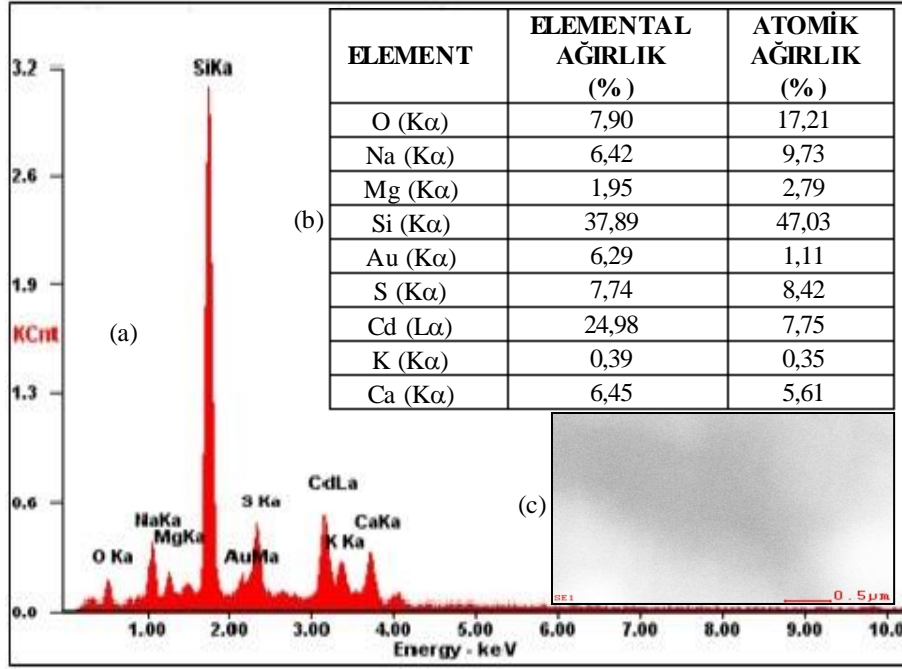
Şekil 5.27. 250°C'de tavlanmış CdS yarıiletken filmde alınmış (a) kesit bölgenin EDS grafiği (b) bölgeye ait elemental ve atomik yüzde dağılımları (c) kesit bölge



Şekil 5.28. 300°C'de tavllanmış CdS yarıiletken filminden alınmış (a) kesit bölgenin EDS grafiği (b) bölgeye ait elemental ve atomik yüzde dağılımlar (c) kesit bölge



Şekil 5.29. 350°C'de tavllanmış CdS yarıiletken filminden alınmış (a) kesit bölgenin EDS grafiği (b) bölgeye ait elemental ve atomik yüzde dağılımlar (c) kesit bölge



Şekil 5.30. 400°C'de tavlanmış CdS yarıiletken filminden alınmış (a) kesit bölgenin EDS grafiği (b) bölgeye ait elemental ve atomik yüzde dağılımlar (c) kesit bölge

CdS filmlerinin EDS sonuçlarında yer alan % atomik değerler içinde Cd ve S kıyaslaması Çizelge 5.4'ten yapılabilir. Filmlerin tamamında S oranının Cd oranından fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç filmlerde sülfür boşluklarının artmasından ve dolayısıyla kristal kusurlarından artmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5.4. Cam taban üzerine üretilen CdS filmlerindeki Cd ve S atomlarının atomik ağırlık oranları

CdS	Cd (Atomik ağırlık oranı)	S (Atomik ağırlık oranı)
Tavlanmamış	%48,30	%51,70
250°C	%48,06	%51,94
300°C	%46,60	%53,40
350°C	%45,59	%54,41
400°C	%47,93	%52,07

6. CdS FİMLERİN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

6.1. Giriş

Yarıiletken filmlere dışarıdan metal elektrotlar aracılığı ile metal-yarıiletken kontaklar oluşturularak yarıiletken materyalin elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinilmektedir. Yapılan elektriksel ölçümler sonucunda elde edilen akım-voltaj karakteristik eğrilerinden yarıiletkenin iletim mekanizması bulunur.

Gümüş, alüminyum, bakır, altın, ve indiyum gibi farklı iş fonksiyonlarına sahip metaller, metal kontak oluşturmada kullanılır. İş fonksiyonu tanım olarak materyalden bir elektron koparabilmek için gerekli minimum enerji miktarıdır ve $e\Phi$ ile gösterilir. Çizelge 6.1'de bazı metallerin iş fonksiyonları değerleri gösterilmektedir.

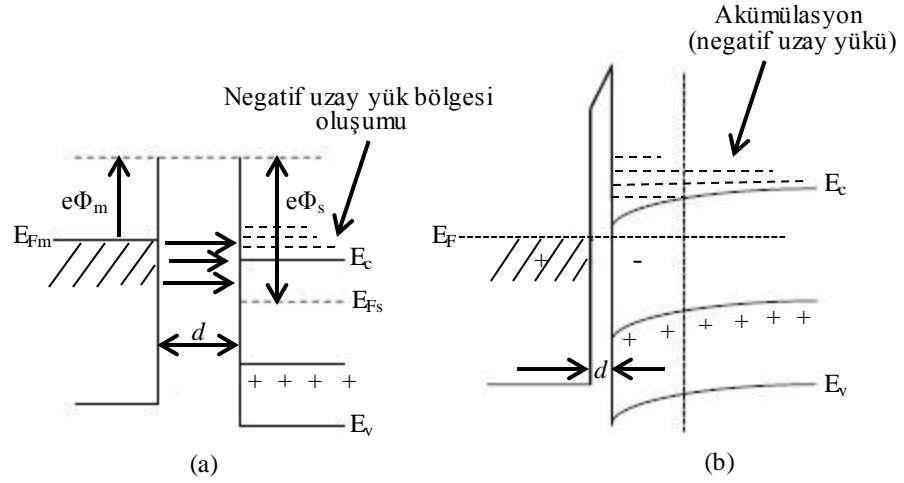
Çizelge 6.1. Bazı metallerin iş fonksiyonları

Metal	İş fonksiyonu (eV)
İndiyum (In)	4,09
Alüminyum (Al)	4,20
Gümüş (Ag)	4,64
Demir (Fe)	4,67
Bakır (Cu)	5,10
Altın (Au)	5,47
Platin (Pt)	5,64

Kaynak: [76]

6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar

Farklı iş fonksiyonu değerlerine sahip metal ile yarıiletken arasında kontak yapıp belirli voltaj değerleri uygulandığında geçici bir akım meydana gelir. Yarıiletkenin iş fonksiyonunun metalin iş fonksiyonundan küçük veya büyük olmasına göre iki farklı metal-yarıiletken kontak oluşur. Şekil 6.1'de metal ile n tipi yarıiletken arasındaki kontak görülmektedir. Burada Φ_m metalin iş fonksiyonunu, Φ_s yarıiletkenin iş fonksiyonunu temsil eder. Şekil 6.1'de yarıiletkenin iş fonksiyonu, metalin iş fonksiyonundan büyüktür. Şekil 6.1.(a)'da metal ile yarıiletken arasındaki d mesafesi oldukça büyük olduğundan başlangıçta elektron geçişi olmayacak ve bunun sonucu olarak bir akım meydana gelmeyecektir. Şekil 6.1.(b)'de ise metal ile yarıiletken arasındaki d mesafesi yeteri kadar azaltılırsa metalden yarıiletkene elektron akışı sağlanır. Metal ile yarıiletken kontak durumuna getirildiğinde herhangi bir engel oluşması söz konusu değildir. Metalden yarıiletkene elektronlar geçer ve yarıiletken ara yüzeyinde elektronların fazla olduğu bir bölge oluşur. Bu bölgeye akümülyasyon

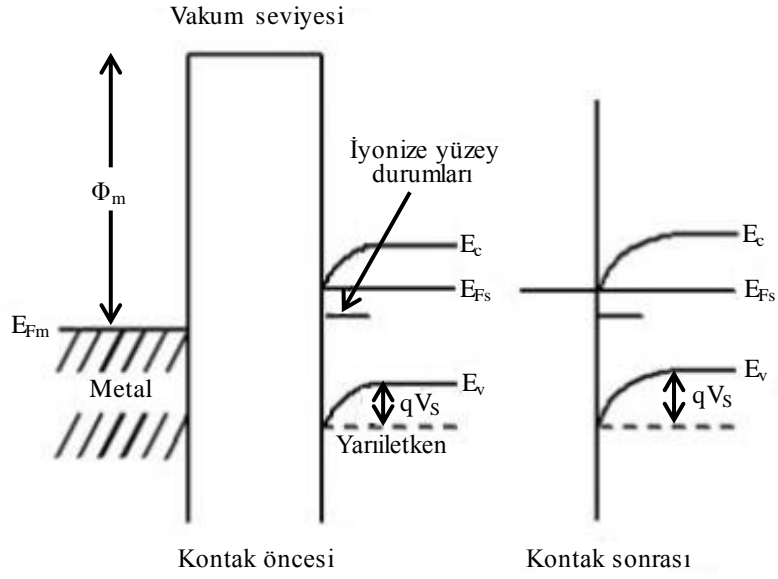


Şekil 6.1. Metal-n tipi yarıiletken ohmik kontağının enerji-bant diyagramı ($\Phi_m < \Phi_s$)

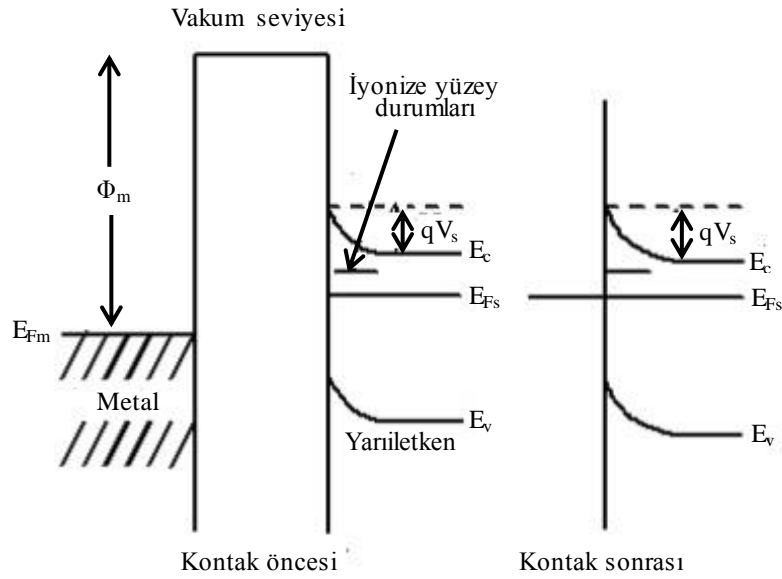
bölgesi denir. Metal tarafta ise geçiş yapan elektronlardan kalan boşluklardan kaynaklanan pozitif yük oluşumları söz konusudur. Yarıiletken ara yüzeyinde mevcut olan elektron deposu yarıiletkene ihtiyacı kadar yükü verebilir. Böyle özelliğe sahip olan bir kontak ohmik kontak olarak adlandırılır. Ohmik kontak serbest taşıyıcılara bir engel teşkil etmez. Ohmik kontağı geçen taşıyıcılar, uygulanan voltajın büyük bir bölümünde “Ohm Kanunu”na uyarlar [77, 78].

Düzlemsel olarak oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılar da lokalize durumlar yüzeye yakın bölgede, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini etkilemektedir. Yarıiletkenin yüzeyinde yer alan yabancı atomlar veya oksit tabakası lokalize durumların artmasına sebep olur. Bu durumlar yüzey durumları olarak isimlendirilir. Bu yüzey durumları elektron verebilir ya da alabilir. Elektron verici yüzey durumları donör tipi yüzey durumları, elektron alıcı yüzey durumları akseptör tipi yüzey durumları olarak kategorize edilir [79, 80].

Metal ile yarıiletkenin yüzey durumları, metal-yarıiletken kontakların enerji-bant yapısını etkileyen önemli faktörlerdendir. Eğer metal ve yarıiletken yüzeyleri, metal ile yarıiletken materyallerinin Fermi enerji seviyelerine göre uygun bir yerde ise iletim ve valans bantlarında kıvrılmalar gözlenecektir. Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te yüzey durumlarının metal-yarıiletken kontağının enerji-bant yapısına etkisi verilmiştir.



Şekil 6.2. Donör tipi yüzey durumlarının n-tipi metal ile yarıiletken kantağındaki enerji-bant yapısına etkisi



Şekil 6.3. Akseptör tipi yüzey durumlarının n-tipi metal ile yarıiletken kantağındaki enerji-bant yapısına etkisi

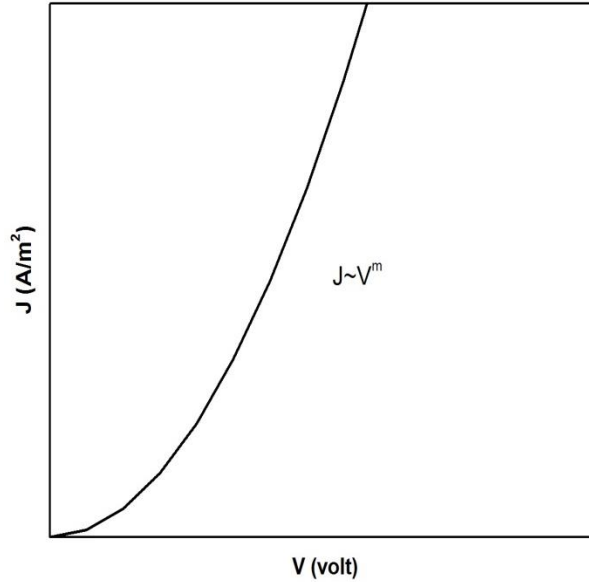
Metal ile yarıiletken arasında kontak oluşurken ısıl denge kurulduğunda ve metal ile yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri çakıştığı zaman yarıiletkenin enerji bantları biraz daha fazla kıvrılacaktır. Bu kıvrımlara sebep olan faktör, metal elektronlarının yüzey durumlarına gelmesidir. Böylece kontak potansiyelinin neden olduğu elektrik alanı, uzay yüklerinden daha çok, yüzey durumlarında son bulur. Bu durum, yüzey

yoğunluğunun yeterince büyük olması şartıyla, metal ile yarıiletkenin arasında belirli bir mesafeye kadar etkin olmaktadır. Böylece, yarıiletken yüzey, dış alanlardan yarıiletkenin iç kısımlarını perdeleyen ince metal bir film gibi davranmaktadır [79].

6.3. Tuzaklı Yapılarda Akım Taşınım Olayları

p-n eklemlerinde akım iletiminde hem çoğunluk hem de azınlık taşıyıcıları rol alırken, metal-yarıiletken kontaklarda iletim mekanizması yalnızca çoğunluk taşıyıcılarına bağlıdır.

Metal-yarıiletken-metal yapılarda akım-voltaj karakteristikleri $I \propto V^m$ ile değişim göstermektedir. Buradaki I akımı, V uygulanan voltajı ve m ise $\log I \propto \log V$ şeklinde çizilen grafiğin eğimini temsil etmektedir. $m=1$ olduğunda yarıiletken materyal ohmik iletim özelliği gösterir ve uygulanan voltajın büyük bir bölümünde Ohm Yasasına uyar. m değeri birden büyük değerler de alabilir. m değeri birden büyük değerlerde olduğu zaman gözlenen akım SCL (space-charge limited) akım adını alır.



Şekil 6.4. Tuzaklı bir yapıdaki yarıiletkenin akım-voltaj grafiği

SCL akım taşınım mekanizması ohmik kontak özelliği gösteren malzemelerde gözlemlenir. SCL akımın oluşması için yarıiletkene yeterli sayıda taşıyıcı geçişinin sağlanması gerekir. Kontak bölgesine bir dış elektrik alan uygulandığında, akümüstasyon bölgesinden yeteri kadar elektron yarıiletkene enjekte edilir. Uygulanan

elektrik alan yeteri kadar büyükse, elektron yarıiletken içerisine uzay yüklerinin miktarlarıyla sınırlandırılmış bir akım şeklinde enjekte edilir. Bu akım SCL akımıdır. SCL akım yoğunluğu;

$$J \sim \frac{9}{8} \frac{\mu \epsilon_0 \epsilon_r}{d^3} V^2 \quad (6.1)$$

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntı ‘‘Mott-Gurney square law’’ olarak bilinir. Bu ifadede μ mobiliteyi, ϵ_0 boşluğun dielektrik sabitini, ϵ_r malzemenin dielektrik sabitini ve d iki metal kontak arasındaki mesafeyi, V uygulanan voltajı göstermektedir. Şekil 6.4’te tuzaklı bir yapıdaki yarıiletkenin akım-voltaj karakteristiği verilmiştir.

Kristaller ideal kristallenmeden uzaklaştıkça yapılarında çeşitli kusurlar meydana gelir. Bunlar, kristal örgüde meydana gelen çatlaklar, örgü noktalarında yabancı atomların bulunması, örgü noktasında boşluklar, örgü noktalarında değil de araya sıkışan atomlar veya kristalcik tane boyutları gibi kristal kusurlarıdır. Yarıiletken materyalde kristal kusurlarının enerji seviyeleri yasak enerji aralığında yer alır.

Yarıiletkenin yasak enerji aralığında bulunan enerji seviyeleri, ki bunlara tuzak enerji seviyeleri denir, yarıiletkendeki elektriksel iletimi etkiler. Bu durumda metal-yarıiletken kontaklarda Schottky emisyonu ve Poole-Frenkel emisyonu tipi elektriksel iletim gözlenir.

6.3.1. Schottky emisyonu

Schottky emisyonu az katkılı yüksek mobilitedeki yarıiletkenlerde gözlenir. Bir metal-yarıiletken-metal yapıya dış elektrik alan uygulandığında, bu alanın etkisiyle kontak potansiyel engeline $\beta_S \epsilon^{1/2}$ büyüklüğünde azalma meydana gelir. Metaldeki elektronlar, potansiyel engelindeki (ϕ) azalmadan yararlanarak, engeli aşar ve yarıiletkenin iletim bandına geçer. Schottky akım yoğunluğu;

$$J \propto T^2 \exp\left[-\frac{\phi - \beta_S \epsilon^{1/2}}{kT}\right] \quad (6.2)$$

ile verilmiştir. Burada T sıcaklık, k Boltzmann sabitidir. Burada T sıcaklığının sabit olduğu düşünülürse uygulanan elektrik alanın artmasıyla akım yoğunluğunun artacağı görülmektedir. Diğer taraftan β_S katsayısı;

$$\beta_S = \left[\frac{e^3}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r}\right]^{1/2} \quad (6.3)$$

şeklinde verilir. ϵ_0 ve ϵ_r sırasıyla boşluğun ve yarıiletken malzemenin bağıl permitivitesidir. Schottky emisyonu düşük sıcaklıklarda daha kolay gözlemlenebilir [81].

6.3.2. Poole-Frenkel emisyonu

Poole-Frenkel akımı, uygulanan dış elektrik alanın etkisiyle yarıiletkenin içerisinde yasak enerji aralığında bulunan seviyelerden elektronların yarıiletkenin iletim bandına geçmesiyle meydana gelir. Bu seviyeler iletim bandının çok altında değildir, tuzakların enerjileri oldukça düşüktür. Poole-Frenkel akım yoğunluğu;

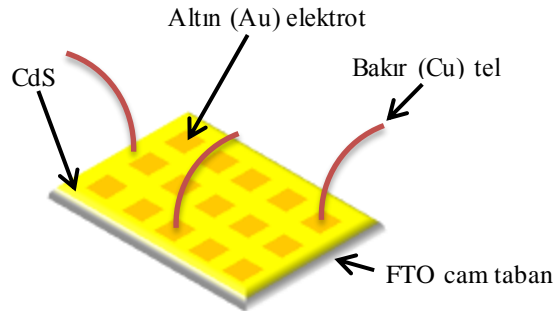
$$J \propto \exp\left[\frac{\beta_F \epsilon^{1/2}}{2kT}\right] \quad (6.4)$$

$$\beta_{PF} = \left[\frac{e^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}\right]^{1/2} \quad (6.5)$$

olarak verilmektedir. Sıcaklık sabit tutulduğunda gerek Schottky gerekse Poole-Frenkel akım yoğunlukları birbirine çok benzemektedir. Farkın β_S ve β_{PF} katsayılarında olduğu görülmektedir. β_S ve β_{PF} katsayıları karşılaştırıldığında β_{PF} katsayısının β_S katsayısından iki kat daha büyük olduğu görülmektedir.

6.4. FTO/CdS Filminin Akım-Voltaj Karakteristikleri

Elektriksel ölçümler için CdS filmi FTO cam taban üzerine elde edilmiştir. Yarıiletken CdS filminin DC iletkenliğini ölçmek için metal-yarıiletken-metal yapı oluşturulmuştur.

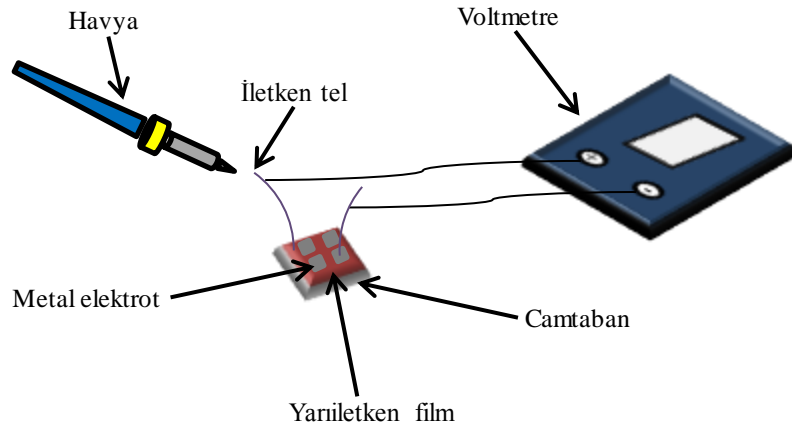


Şekil 6.5. Metal-yarıiletken yapının şematik gösterimi

Metal-yarıiletken-metal yapıyı elde etmek için öncelikle FTO cam üzerine elde edilen yarıiletken CdS filmi, iki metal arasında kalacak şekilde üzeri küçük şeritler halinde kesilmiş alüminyum folyolarla kaplanmıştır. Leybold Heraus Univex 300

cihazı içerisinde vakum ortamında 10^{-6} bar basınç altında kimyasal buhar depolama işlemi uygulanarak FTO/CdS filmi üzerine altın kaplanmıştır. Bu işlemden sonra gümüş pasta yöntemiyle altınlar üzerine bakır teller yapıştırılmıştır. Böylelikle metal-yarıiletken-metal kontaklar elde edilmiştir (Şekil 6.5).

Metal-yarıiletken-metal yapılarda taşıyıcı tipini belirlemek için sıcak uç metodu kullanılır. Sıcak uç metodunda; metal kontağın ısıtılmasıyla yarıiletkenin içinde bulunan serbest yük taşıyıcıları aldıkları ısı enerjisi ile sıcak bölgeden soğuk bölgelere doğru hareket ederler ve sıcak bölgeden ayrılırlar. Sıcak bölgede hareket etmeyen iyon yükleri kalır. Eğer yarıiletken n-tipi ise serbest taşıyıcılar elektronlardır. Bu durumda ısıtılmış bölgede hareketsiz duran pozitif yüklü iyonlardır. Voltmetrenin ucu ısıtılmış bölgeye bağlanmışsa voltmetre artı (+) bir değer gösterecektir. Buradan yarıiletkenin n-tipi olduğu anlaşılır. Eğer voltmetre eksi (-) değerde olursa yarıiletken p-tipi iletim özelliği gösterir. Şekil 6.6'da sıcak-uç metodunun şematik gösterimi yapılmıştır.

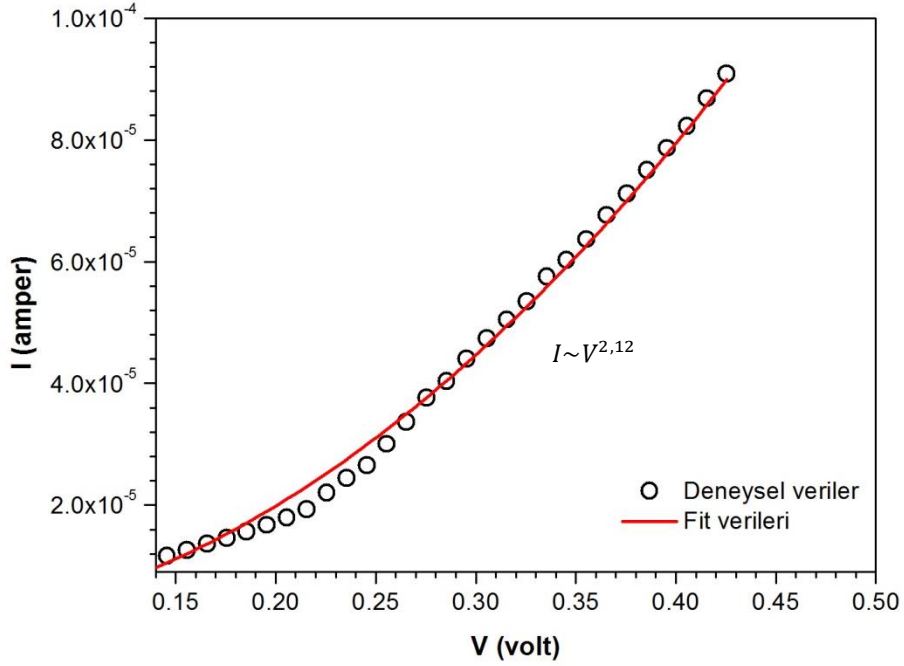


Şekil 6.6. Sıcak-uç metodunun şematik gösterimi

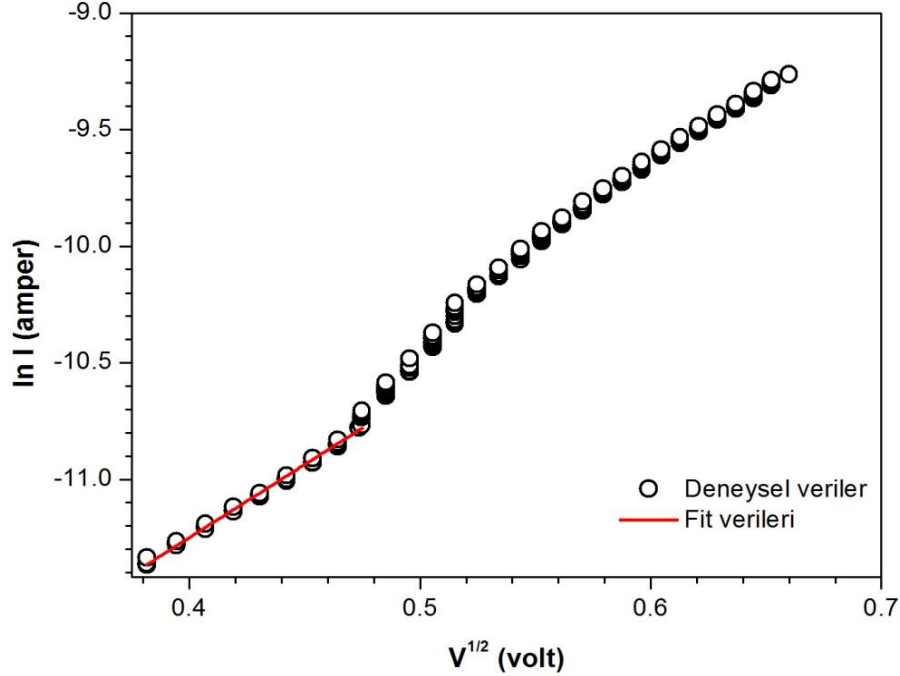
Elektriksel ölçümler Hewlett Packard 4140B pA meter/Voltage Source cihazı ile yapılmış ve bu cihaza bağlanan bilgisayardaki Vee One Lab yazılımı ile akım-voltaj eğrileri toplanmıştır.

Şekil 6.7'de FTO/n-CdS/Au yapının $I \propto V^m$ değişim grafiği verilmiştir. Grafikte deneysel verilerin $I \propto V^m$ ile değiştiği açıkça görülmektedir. Buradaki m değerinin bilinmesi akım taşınım karakteristiğinin bilinmesi için önemlidir. m değeri (6.1)'de verilen denklem kullanılarak fit programının yardımıyla 2,12 olarak belirlenmiştir. Bu

durumda akım taşınımını yarıiletkendeki tuzakların etkilediği söylenebilir. Tuzakların yarıiletkenin yasak enerji bandındaki dağılımlarının belirlenmesi önemlidir.



Şekil 6.7. FTO/n-CdS/Au yapının I - V değişim grafiği



Şekil 6.8. FTO/n-CdS/Au yapının $\ln I$ - $V^{1/2}$ değişim grafiği

Şekil 6.8'de CdS filmi için $\ln I - V^{1/2}$ 'ya göre akım-voltaj değişim grafiği verilmiştir. Grafiğin eğimi;

$$eğim = \frac{\beta_D}{kT d^{1/2}} \quad (6.6)$$

ifadesi ile verilir. Burada β_D deneysel beta değeri, k Boltzmann sabiti, T sıcaklık ve d kontaklar arası uzaklıktır (film kalınlığı). Belirlenen eğimden $\beta_{deneysel} = 6,26 \times 10^{-5} (\text{eV V}^{-1} \text{m}^{1/2})$ hesaplanmıştır. Bu değer β_{PF} ve β_S değerleri ile kıyaslandığında β_{PF} değerine daha yakın olduğu görülmektedir. Bu durumda FTO/n-CdS/Au yarıiletken filmi içerisindeki tuzakların yasak enerji aralığında fermi enerji seviyesine yakın dağıldığı söylenebilir.

Şekil 6.7'deki grafikte fit programı kullanılarak denklem (6.1)'de verilen voltaj değeri önündeki katsayı hesaplanmıştır. Fit programından yararlanılarak;

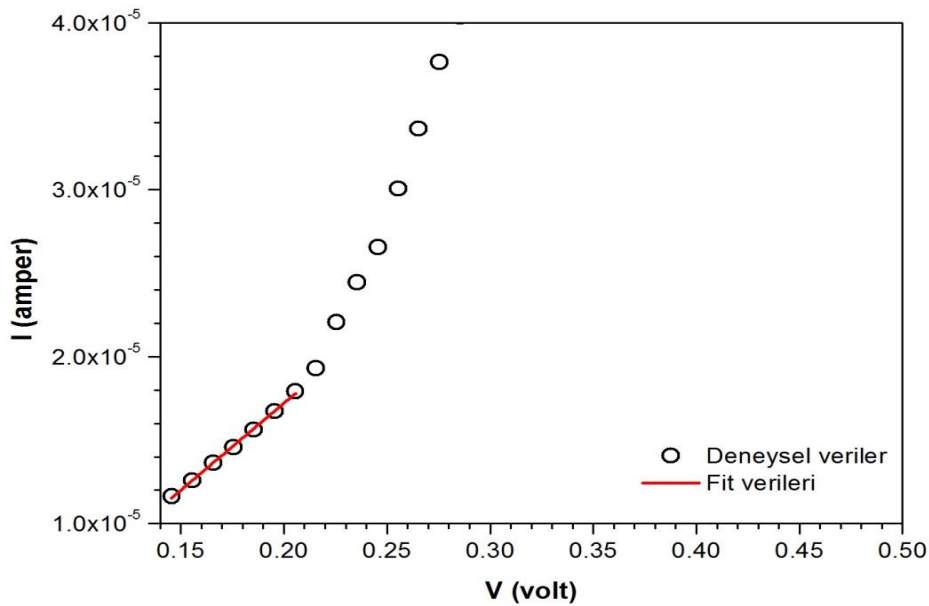
$$\frac{9}{8} \frac{\mu \epsilon_0 \epsilon_r}{d^3} \quad (6.7)$$

katsayısının değeri belirlenmiştir. Bu ifadedeki ϵ_0 , ϵ_r ve d bilinenler olduğundan μ (mobilité) hesaplanmıştır. CdS yarıiletken filmi için μ değeri $1,72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ olarak bulunmuştur.

Şekil 6.9'da küçük voltaj bölgesi değerleri kullanılarak iletkenlik;

$$\sigma = \frac{d}{S} \frac{V}{I} \quad (6.8)$$

ifadesinden hesaplanmıştır. Burada S metal kontak yüzey alanıdır. Bu çalışmada S yüzey alanı $1,1 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ olarak elde edilmiştir. Verilerden yararlanılarak CdS filmi için iletkenlik $1,41 \times 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.9. FTO/n-CdS/Au yapının akım-voltaj değişim grafiği

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada yapısı itibari ile basit ve maliyeti açısından oldukça ekonomik bir üretim metodu olan kimyasal banyo depolama metodu ile üretilmiş olan CdS ince filmlerinin tavlama işlemi sonrası optiksel, yapısal, yüzeysel ve elektriksel özellikleri üzerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonunda tavlama işlemlerinin CdS filmleri üzerindeki etkisinin oldukça etkili olduğu gözlenmiştir.

Farklı tavlama sıcaklıkları, CdS filmlerinin yüzeysel özelliklerinin değişmesine neden olmuştur. Örneğin AFM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre 350°C'de tavllanmış olan CdS filmin pürüzlülük değeri en fazla iken, tavlınmamış CdS filmi en düşük yüzey pürüzlülük değerine sahiptir.

CdS filmlerinin, yapılan XRD analizi sonucunda, polikristal yapıda ve hekzagonal formda kristallendiği görülmüştür. CdS filmlerinin yapısal olarak en fazla bozulmaya uğradığı sıcaklık değeri 300°C'dir. Yine kırınım desenlerinden, 300°C'den sonra CdS filmlerinin kristal yapılarının tekrar düzenlendiği, en iyi kristallenmelerin 350°C ve 400°C tavlama sıcaklıklarında gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. CdS filmleri için örnek olarak (002) kristal düzlemi için örgü parametreleri, tanecik boyutları, dislokasyon yoğunlukları ve makrogerilmeler gibi bazı yapısal özellikler ele alınmıştır. CdS filmleri yapılarında, 300°C tavlama sıcaklığına kadar dislokasyon yoğunluklarının ve makrogerilmelerin arttığı, 350°C ve 400°C tavlama sıcaklıklarında ise yapılar içerisinde dislokasyon yoğunluklarının ve makrogerilmelerin azaldığı hesaplanmıştır. Tanecik boyutlarının 350°C ve 400°C tavlama sıcaklıklarında artış olduğu belirlenmiştir. Tüm bu bulgular ile 350°C ve 400°C tavlama sıcaklıklarında kristal yapının tekrar düzenlendiği düşüncesi desteklenmiştir.

300°C tavlama sıcaklığında film yapısında CdS tanecikleri oluşumlarının zayıf olduğu ve boşlukların meydana geldiği görülmüştür. Bu durum tavlama sıcaklığının etkisi ile sülfür atomlarının buharlaşarak kristal örgüdeki yerlerini terk edebileceği düşüncesini doğurmuş ve bu düşünce literatür bilgisi ile desteklenmiştir. En iyi SEM görüntüleri, CdS filmlerinin kristallenmelerinin en iyi olduğu 350°C ve 400°C tavlama sıcaklıklarında elde edilmiştir. Bu sıcaklık değerlerinde yapıda çiçeksi oluşumlara rastlanmıştır ve bunun yanında irili ufaklı pek çok tanelerin de varlığı açıkça ortaya konmuştur.

CdS yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak $(\alpha hv)^2 \sim hv'$ ye göre değişim grafikleri çizdirilmiştir. Bu değişimlerden CdS filmlerinin direkt bant geçiş aralığına sahip oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Grafiklerden yararlanılarak CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Filmlerin yasak enerji aralıklarının 2,34 eV- 2,48 eV aralığında değiştiği bulunmuştur. Bu değişim, artan sıcaklıkla düzenli bir şekilde artış ya da azalış şeklinde olmamıştır. Sıcaklık etkisi ile yapıdaki sülfürlerin buharlaşması, sülfürden boş kalan yerleri oksijen gruplarının doldurması, yapının 350°C'ye kadar bazı kristal oluşumların yapı içerisinde çökmesi ve bu sıcaklıkla beraber yapıdaki tekrar düzenleme gibi faktörler, yasak enerji aralığındaki bu düzensiz artış ya da azalışa neden olmuş olabilir. CdS filmlerinin optiksel geçirgenlik değerlerine bakıldığında en yüksek değerler 350°C ve 400°C'de tavllanmış olan filmlerde sırasıyla %75 ve %86 olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada elektriksel ölçümler için FTO cam taban kullanılmıştır. Filmin yüzeyinde altın kontaklar oluşturulduktan sonra sıcak-uç metodu kullanılarak CdS filmlerinin n-tipi iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. FTO/n-CdS/Au filmi için mobilite değeri (μ) değeri $1,72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ olarak hesaplanmıştır. FTO/n-CdS/Au filmi için iletkenlik $1,41 \times 10^{-8} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bulunan iletkenlik değeri, çok düşük bir değere sahiptir ve bu bakımdan elde edilen CdS filmini fotovoltaik çalışmalar için uygun olarak değerlendirilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] Neamen, D.A. (2007) *Yarıiletken Fizikine Giriş* Ankara Aktif Yayınevi.
- [2] Özbaş, Ö. (1993) Spray-Pyrolysis Elde Edilen CdS_xSe_{1-x} Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- [3] Chu, T. L.; Chu, Shirley S.; Britt, J.; Ferekides, C.; Wang, C.; Wu, C.Q. and Ullal H.S. (1992). 14,6 % Efficient Thin Film Cadmium Telluride Heterojunction Solar Cells *IEEE Electron Device Letters*, Vol 13 No.5.
- [4] Huang, Fengzhen; Lu, Xiaorrei; Lin Weiwei; Wu Xiumei; Kan Yi and Zhu Jinsong. (2006). Effect of Nd dopant on magnetic and electrical properties of $BiFeO_3$ thin films prepared by metal organic deposition method. *Applied Physics Letters*, 89, 242914.
- [5] Kubiak, R.A.A.; Parker, E.H.C.; and Newstead S. (1984). The Morphology and Electrical Properties of Heteroepitaxial InAs Prepared by MBE
- [6] Purica, M.; Budianu, E.; Rusu, E.; Danila, M.; Gavrilă, R. (2002). Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solid Films*, 403-404, 485-488.
- [7] Babelon, P.; Dequiedt, A.S.; Mostefa-Sba, H.; Bourgeois, S.; Sibillot, P.; Sacilotti, M. (1998). SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD. *Thin Solid Films*, 322, 63-67.
- [8] Valkonen, Mika P.; Kannianen, Tapio; Lindroos, Seppo; Leskela, Markku; Rauhala, Eero. (1997). Growth of ZnS, CdS and multilayer ZnS/CdS thin films by SILAR technique. *Applied Surface Science*, 115, 386-392.
- [9] Lee, M.H.; Bae, I.Y.; Kim, K.J.; Moon, K.M.; Oki, T. (2003). Formation mechanism of new corrosion resistance magnesium thin films by PVD method. *Surface and Coatings Technology*, 169-170, 670-674.
- [10] Zheng, M.J.; Zhang, L.D.; Li, G.H.; Shen, W.Z. (2002). Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique. *Chemical Physics Letters*, 363, 123-128.
- [11] Lokhande, C.D. ; Patil, P.S. ; Tributsch H. ; Ennaoui, A. (1998). ZnSe thin films by chemical bath deposition method. *Solar Energy Materials & Solar Cells* , 55, 379-393.

- [12] Bian, J.M. ; Li, X.M. ; Gao X.D. ; Yu W.D. ; and Chen L.D. (2004). Deposition and electrical properties of N-In codoped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis. *Applied Physics Letters*, 84, 4.
- [13] Sun, Jianhui ; Ikezawa, Michio; Wang, Xiuying; Jing, Pengtao; Li, Haibo; Zhao, Jialong and Masumoto, Yasuaki. (2015). Photocarrier recombination dynamics in ternary chalcogenide CuInS₂ quantum dots. *Royal Society of Chemistry*, 17, 11981.
- [14] Zou, Daifeng; Nie, Guozheng; Li, Yu; Xu, Ying; Lin, Jianguo; Zheng, Hairong and Li, Jiangyu. (2015). Band engineering via biaxial strain for enhanced thermoelectric performance in stannite-type Cu₂ZnSnSe₄. *Royal Society of Chemistry*, 5, 24908.
- [15] Simchi, H.; McCandless, B.E.; Kim, K.; Boyle, J.H.; Shafarman, W.N. (2013). Effect of Rapid Thermal Processing on the structural and device properties of (Ag,Cu) (In,Ga) Se₂ thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 535, 102-106.
- [16] Kasap, S.; Capper, P. (Eds). (2007). Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, LXVIII, Vol 2, Page 1407.
- [17] Nag, B. (1980). *Electron Transport in Compound Semiconductors* . Berlin: Springer-Verlag.
- [18] Yücel E.; Kahraman S.; Güder H.S. (2015). Effects of different annealing atmospheres on the properties of cadmium sulfide thin films. *Materials Research Bulletin*, 68, 227-233.
- [19] Lisco, F.; Kaminski, P.M.; Abbas, A.; Bowers, J.W.; Claudio, G.; Losurdo, M.; Walls, J.M. (2015). High rate deposition of thin film cadmium sulfide by pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 574, 43-51.
- [20] Oliva, A.I.; Corona, J.E.; PATÍNO, R. and Oliva, A.I.-AVÍLES. (2014). Chemical bath deposition of CdS thin films doped with Zn and Cu. *Bulletin of Material Science*, Vol.37, No.2, p.247-255.
- [21] CaBallero-Briones, F.; Calzadilla, O.; Chale-Lara, F.; Rejon, V.; Pena J.L. (2015). Mg-Doped CdS Films Prepared By Chemical Bath Deposition, Optical and Electrical Properties. *Chalcogenide Letters*, Vol.12, No.4, p.137-145.
- [22] Fernando, Deshani; Khan, Mughees; Vasquez, Yolanda. (2015). Control of the crystalline phase and morphology of CdS deposited on microstructured surfaces

- by chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 174-180.
- [23] Wang, Xiuli; Feng, Zhaochi; Fan, Dayong; Fan, Fengtao; and Li, Can. (2010). Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanostructures via a Solvothermal Method. *Crystal Growth Design*, Vol.10, 5312-5318.
- [24] Şişman, İlkey; Alanyalıoğlu, Murat; and Demir, Ümit. (2007). Atom-by-Atom Growth of CdS Thin Films by an Electrochemical Co-deposition Method: Effects of pH on the Growth Mechanism and Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 2670-2674.
- [25] O'Brien, Paul; Saeed, Tahir. (1996). Deposition and characterization of cadmium sulfide thin films by chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth*, 158, 497-504.
- [26] Sasikala, G.; Dhanasekaran R.; Subramanian C. (1997). Electrodeposition and optical characterization of CdS thin films on ITO-coated glass. *Thin Solid Films*, 302, 71-76.
- [27] Acharya, K.P.; Skuza, J.R.; Lukaszew, R.A.; Liyanage, C. and Ullrich, B. (2007). CdS thin films formed on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19, 196221, 5.
- [28] Assali El, K.; Boustani, M.; Khiara, A.; Bekkay, T.; Outzourhit, A.; Amezlane, E.L.; Bernede, J.C.; and Pouzet, J. (2000). Some Structural and Optical Properties of CdS Thin Films Prepared by RF Sputtering. *Physica Status Solidi (a)*, 178, 701.
- [29] Sankapal, B.R.; Mane, R.S.; Lokhande, C.D. (2000). Deposition of CdS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Materials Research Bulletin*, 35, 177-184.
- [30] Seon, Jong- Beak; Lee, Sangyoon; and Min Kim, Jong . (2009). Spin-Coated CdS Thin Films for n-Channel Thin Film Transistors . *Chemistry of Materials*, 21, 604-611.
- [31] Ashour, A. (2003). Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films. *Turkish Journal of Physics*, 27, 551-558.
- [32] Tsai, C.T.; Chuu, D.S.; Chen, G.L.; and Yang, S.L. (1996). Studies of grain size effects in rf sputtered CdS thin films . *Journal of Applied Physics*, Volume.79, issue.12.

- [33] Wei, Aixiang; Liu, Jun; Zhuang, Mixue; Zhao, Yu. (2013). Preparation and characterization of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing* , 16, 1478-1484.
- [34] Oral, M. (1979). *Güneş Pilleri*. İzmir.
- [35] McKelvey, J. (1966). *Solid State and Semiconductor Physics*. New York: Harper & Row Press.
- [36] Pankove, J. (1971). *Optical Process in Semiconductors*. New Jersey, USA: Princeton Press.
- [37] Streetman, B. (1980). *Solid State Electronic Devices*. New Jersey: Prentice Hall Int.
- [38] Omar, M. (1975). *Elementary Solid State Physics*. California, ABD: Addison-Wesley Publishing.
- [39] Kittel, C. (1996). *Introduction to Solid State Physics*. New York, USA: John & Wiley Sons, Inc.,.
- [40] Smith, W. (1990). *Principles of Materials Science and Engineering*. USA: McGraw-Hill Inc.
- [41] Allison, J. (1990). *Electronic Engineering Semiconductors and Devices*. UK: Mc-Graw-Hill Book Company.
- [42] Dikici, M. (1993). *Katıhal Fiziğine Giriş*. Samsun, Türkiye: On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları.
- [43] Mott, N. v. (1971). *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*. London: Clarendon Press.
- [44] ALWAN, Tariq J. and JABBAR, Mushtak A. (2010). Structure and optical properties of CuAlS₂ thin films prepared via chemical bath deposition. *Turkish Journal of Physics* , 34, 107-116.
- [45] Ximello-Queibras, J.N.; Contreras-Puente, G.; Rueda-Morales, G.; Vigil, O.; Santana-Rodriguez, G.; Morales-Acevedo, A. (2006). Properties of CdS thin films grown by CBD as a function of thiourea concentration. *Solar Energy Materials & Solar Cells* , 727-732.
- [46] Liu, Q.Q.; Shi, J.H.; Li, Z.Q.; Zhang, D.W.; Li, X.D.; Sun, Z.; Zhang, L.Y.; Huang, S.M. (2010). Morphological and stoichiometric study of chemical bath deposited CdS films by varying ammonia concentration. *Physica B*, 405, 4360-4365.

- [47] Ünveroglu, B. (2012). Güneş Hücreleri için CdS Tampon Tabakasının Üretilmesi. İstanbul, Gebze, Türkiye: Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- [48] Orhan, N. (2012). CdS, CdO ve ZnO Yarıiletken Nanoyapılarının Boyut Kontrollü Üretimi ve Karakterizasyonu. Eskişehir, Türkiye: Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- [49] Tomakin, M. (2008). CdS İnce Film Örneklerinin Soğuk Altık Üzerinde Üretilmesi, Yapısal, Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Trabzon, Türkiye : Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- [50] Askeland, Donald R., Phule, Pradeep P. (2002). The Science And Engineering of Materials (4th Ed). USA. Thomson-Engineering Publishing.
- [51] Bargel, H.J., Schulze, G. Malzeme Bilgisi (1993). Çeviri: Güleç, Ş., Aran, A. İstanbul Teknik Üniversitesi Makine Fakültesi, Ofset Atölyesi.
- [52] Yao, Pin-Chuan; Chen, Chun-Yu. (2015). Effect of protic solvents on CdS thin films prepared by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 579, 103-109.
- [53] Gosh, Biswajit; Kumar, Kamlesh; Sing, Balwant Kr; Banerjee, Pushan; Das, Subrata. (2014). Growth of CdS thin films on indium coated glass substrates via chemical bath deposition and subsequent air annealing. *Applied Surface Science*, 320, 309-314.
- [54] Söyleyici, M. (2011). Ir Katkılı ZnO Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Eskişehir, Türkiye: Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- [55] Ketenci, E. (2010). CdO:F Filmlerinin Karakterizasyonu. Eskişehir: Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- [56] Legaya, G., Markeya, L., Meunier-Prestb, R. and Finota, E. (2007). Measurements of thickness dispersion in bilayers by scanning force microscopy and comparison with spectroscopic ellipsometry analysis, *Ultramicroscopy*, 107, 1111-1117
- [57] Cullity, B. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction* (2nd Ed b.). Massachusetts, USA: Addison-Wesley Publishing.
- [58] Blackmore, J.S. (1985). *Solid State Physics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [59] Durlu, T. (1992). *Katıhal Fiziğine Giriş*. Ankara, Türkiye: Bilim Yayınları.

- [60] Metin, H.; Erat, S.; Emen, F.M.; Kafadar, V.; Yazici, A.N.; Ari, M.; Kulcu, N. (2010). The thermoluminescence properties of CdS films under nitrogen atmosphere. *Journal of Luminescence*, 130, 1531-1538.
- [61] Ansari, S.G.; Boroojerdian, P.; Sainkar, S.R.; Karekar, R.N.; Aiyer, R.C.; Kulkarni, S.K. (1997). Grain size effects on H₂ gas sensitivity of thick film resistor using SnO₂ nanoparticles. *Thin Solid Films*, 295, 271-276.
- [62] Akyüz, İ. (2005). CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri. Eskişehir, Türkiye: Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- [63] Akl, Alaa A; Hassanien, A.S. (2015). Microstructured and crystal imperfections of nanosized CdS_xSe_{1-x} thermally evaporated thin films. *Superlattices and Microstructures*, 85, 67-81.
- [64] Ivanova, T.; Harizanova, A.; Koutzarova, T.; Vertruyen, B. (2010). Study of ZnO sol-gel films: Effect of annealing. *Materials Letters*, 64, 1147-1149.
- [65] Vigil, O.; Cruz, F.; Morales-Acevedo, A.; Contreras-Puente, G.; Vaillant, L.; Santana, G. (2001). Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray-pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 68, 249-252.
- [66] Metin, H.; Esen, R. (2003). Annealing studies on CBD grown CdS thin films. *Journal of Crystal Growth*, 258, 141-148.
- [67] Quinonez-Urias, R.; Vera-Marquina, A.; Berman-Mendoza, D.; Leal-Cruz, A.L.; Garcia-Delgado, L.A.; Zaldivar-Huerta, I.E.; Garcia-Juarez, A.; Rojas-Hernandez, A.G.; and Gomez-Fuentes, R. (2014). Annealing effects on structural, morphological, and optical behaviors of CBD-CdS nanostructured films for solar cells. *Optical Materials Express*, Vol.4, No.11, pp. 2280-2289.
- [68] Li, Bao-jia; Huang, Li-jing; Ren, Nai-fei; Zhou, Ming. (2014). Titanium dioxide-coated fluorine-doped tin oxide thin films for improving overall photoelectric property. *Applied Surface Science*, 290, 80-85.
- [69] Tong, Guoxiang; Li, Yi; Wang, Feng, Huang, Yize; Fang, Baoying; Wang, Xiaohua; Zhu, Huiqun; Li, Liu; Shen, Yujian; Zheng, Qiuxin; Liang, Qian; Yan, Meng; Qin, Yuan; Ding, Jie. (2013). Thermal Oxidation-grown vanadium dioxide thin films on FTO (Fluorine-doped tin oxide) substrates. *Infrared Physics & Technology*, 61, 37-41.

- [70] Wang, Yu-Chao, Chun-Pei Cho. (2015). Improved performance of dye-sensitized solar cells with patterned fluorine-doped tin oxide electrodes. *Energy*, 89, 277-282.
- [71] Polat, M. (2012). Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Mn Katkılı CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Eskişehir: Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- [72] Erkoç, Ş. (2011). *NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ*. Ankara: ODTÜ Yayıncılık.
- [73] Karakaya, S.; Özbaş, Ö. (2013). Annealing Effects on the Photoluminescence and Optical Properties of In-Doped CdS Films. *Journal of Natural and Applied Science* , 17(3), 55-58.
- [74] Gençyılmaz O.; Atay F.; Akyüz, İ. (2012). ZnO Yarıiletken Filmlerinin Optik, Elektrik ve Yüzey Özellikleri Üzerine Isıl Tavlama İşleminin Etkileri. *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16-1, 56-60.
- [75] Akıncı S. (2012). SnO₂ Filmlerinin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- [76] Lide, D. (1998). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (78th Edition b.). New York: CRC Press.
- [77] Bube, R. (1970). *Photoconductivity of Semiconductor Devices*. London: John Wiley and Sons Inc.
- [78] Bar-lev, A. (1984). *Semiconductors and Electronic Devices*. London: Prentice-Hall International.
- [79] Many, A.; Goldstein, Y; ve Grover, N.B. (1971). *Semiconductor Surfaces*. Amsterdam: North-Holland Publishing.
- [80] Kao, K.C. ve Hwang, W. (1979). *Electrical Transport in Solids*. Manitoba, Canada: International Series in The Science of The Solid State.
- [81] Sze, S. (1981). *Physics of Semiconductor Devices*. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.