

**SPRAY PYROLYSIS YÖNTEMİ İLE ELDE  
EDİLEN CdZnS YARIİLETKEN  
BİLEŞİĞİNİN BAZI FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİ**

**Yasemin SEZGİN  
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı**

**Ağustos- 2002**

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam sayın Yard. Doç. Dr. Şenol AYBEK'e, deneysel çalışma imkanlarına izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanı ve Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Anabilim Dalı Başkanı hocam sayın Prof. Dr. Muhsin Zor'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına; x-ışınları kırınım desenlerinin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne ve x-ışını kırınım desenlerinin çekilmesine yardımcı olan Arş. Gör. Ayşe KALEMTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda yardım ve desteğini gördüğüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Yard. Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR'a teşekkür ederim.

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

Çalışmamın her aşamasında bana yardım eden ve destekleyen canım arkadaşlarım Ergüven GÖKHAN, Cüneyt KIZILTEPE ve Şaban AYHAN'a teşekkür ederim.

Çalışmam süresince yardım ve desteğini gördüğüm canım Mahir KÜÇÜK'e teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletken II-VI Grup İkili Bileşikleri .....	2
1.3. Bazı II-IV Bileşiklerinin Özellikleri .....	4
1.4. $Cd_xZn_{1-x}S$ Bileşiğinin Özellikleri .....	6
1.5. Amaç .....	7
<b>2. YARIİLETKENLER</b> .....	<b>8</b>
2.1. Giriş .....	8
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı .....	9
2.3. Taşıyıcı Yoğunluğu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenler .....	12
2.4. Katkılı (Extrinsic) Yarıiletkenler .....	16
2.5. Mobilite ve Elektriksel İletkenlik .....	21
<b>3. FİMLERİN ELDE EDİLMESİ</b> .....	<b>25</b>
3.1. Giriş .....	25
3.2. Spray-Pyrolysis Yöntemi .....	25
3.3. Spray-Pyrolysis Yöntemi ile CdZnS Filmlerinin Elde Edilmesi .....	27
3.3.1. Püskürtme Kabini .....	27
3.3.2. Isıtıcı ve Sıcaklık Kontrolü .....	28
3.3.3. Püskürtme başlığı (spray head) .....	29
3.3.4. Püskürtme basıncı .....	30

3.3.5. Çözelti akış hızı .....	31
3.3.6. Çözeltilerin hazırlanması .....	31
3.4. Deneyin Yapılışı .....	32
3.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları .....	34
<b>4. X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ .....</b>	<b>36</b>
4.1. Giriş.....	36
4.2. X-Işını Kırınımı.....	36
4.3. CdZnS Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri.....	38
<b>5. ABSORPSİYON .....</b>	<b>45</b>
5.1. Giriş.....	45
5.2. Absorpsiyon Olayı.....	45
5.2.1. Temel Absorpsiyon .....	46
5.2.1.1. Direkt bant geçişi.....	47
5.2.1.2. İndirekt bant geçişi .....	49
5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi .....	51
5.4. CdZnS Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları .....	52
<b>6. DC İLETKENLİK .....</b>	<b>60</b>
6.1. Giriş .....	60
6.2. Metal Yarıiletken Kontaklar .....	60
6.3. Space-Charge-Limited (SCL) İletim ve Ohmik İletim .....	65
6.3.1. Sığ tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim .....	68
6.3.2. Derin tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim .....	71
6.4. CdZnS Filmlerinde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması .....	72

6.5. Elde edilen Au-CdZnS-Au Yapıların Akım-Voltaj karakteristikleri.....	73
<b>7. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>84</b>
<b>8. KAYNAKLAR .....</b>	<b>86</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. a) Yüzey-merkezli kübik yapı b) kübik (sphalerite) kristal yapı (Nag 1980)	2
1.2. a) Hegzagonal sıkı-paketlenmiş kristal yapı b) Wurtzite kristal yapı (Nag 1980)	3
2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı (McKelvey 1966)	9
2.2. Bir yarıiletkenin a) $T=0K$ 'de b) $T>0K$ 'de şematik enerji-bant diyagramı (McKelvey 1966)	11
2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Omar 1975)	12
2.4. a) İletim ve valans bantları b) Dağılım fonksiyonu c) Elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar 1975)	13
2.5. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi	16
2.6. Silisyum kristaline arsenik atomunun katkılanması (Kittel 1996)	17
2.7. Bir yarıiletkende donör enerji seviyesi	18
2.8. Silisyum kristaline bor atomunun katkılanması (Kittel 1996)	19
2.9. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi	19
2.10. a) n-tipi yarıiletkenlerde b) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri	20
3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri (Siefert 1984)	26
3.2. Spray-pyrolysis deney seti	28
3.3. Spray-pyrolysis yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı (ultrasonic spray-head) ile püskürtme konisinin şematik gösterimi	30
4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması	37
4.2. 1,5 $\mu$ m kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni	40
4.3. 0,5 $\mu$ m kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım	41

deseni	
4.4. 1,4µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni	42
4.5. 1,9µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni	43
4.6. 2,9µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni	44
5.1. a) Bir yarıiletkende temel absorpsiyon olayı	47
b) Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu	
5.2. Bir yarıiletkende direkt bant geçişinin şematik gösterimi	48
5.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişinin şematik gösterimi	50
5.4. $(\alpha hv)^2$ 'nin $hv$ 'ye göre değişimi	51
5.5. 1,4µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında	55
(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	
5.6. 1,9µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında	56
(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	
5.7. 1,5µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında	57
(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	
5.8. 2,9µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında	58
(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	
5.9. 0,5µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında	59
(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	
6.1. Metal n-tipi yarıiletken kontağının enerji bant diyagramı ( $\phi_m > \phi_s$ )	61
6.2. Metal n-tipi yarıiletkende ohmik kontak ( $\phi_m < \phi_s$ )	62
6.3. a) Donör tipi yüzey durumlarının metal n-tipi yarıiletken	64
kontakındaki enerji-bant yapısına etkisi b) akseptör tipi yüzey	
durumlarının metal n-tipi yarıiletken kontakındaki enerji-bant	
yapısına etkisi	
6.4. Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim	68
bölgesine geçişi gösteren diyagram (Kao ve Hwang 1979)	
6.5. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği	69

6.6. Derin tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği	71
6.7. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının şematik görünüşü	72
6.8. 0,38µm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği	74
6.9. 0,8µm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği	75
6.10. 1,16µm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği	76
6.11. 1,22µm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği	77
6.12. 1,46µm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği	78
6.13. 1,92µm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği	79
6.14. 2,4µm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği	80

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Çeşitli yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki mobiliteleri (Omar 1975 ve Lide 1998)	22
3.1. Filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları	35
5.1. Çeşitli kalınlıklarda elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları	53
6.1. Elde edilen Au-CdZnS-Au yapıların $w_k$ , $d$ , $l$ ve $s$ değerleri	73
6.2. Au-CdZnS-Au materyalinin $w_k$ , $\sigma$ , $n_0$ , $N_t$ , $E_t$ ve $\theta_0$ değerleri	76

## SİMGELER DİZİNİ

- $a$  : kristalografik örgü parametresi  
 $c$  : kristalografik örgü parametresi ; ışık hızı  
 $d$  : iki metal kontak arasındaki mesafe  
 $d_0$  : kristal düzlemler arasındaki mesafe  
 $e$  : elektronun yükü  
 $E$  : elektrik alan  
 $E_a$  : akseptör enerji seviyesi  
 $E_d$  : donör enerji seviyesi  
 $E_c$  : iletim bandının minimum enerji seviyesi  
 $E_F$  : yarıiletkenin fermi enerji seviyesi  
 $E_f$  : son durum enerji seviyesi  
 $E_g$  : yasak enerji aralığı  
 $E_t$  : tuzak enerji seviyesi  
 $E_v$  : valans bandının minimum enerji seviyesi  
 $eV$  : elektron volt  
 $f(E)$  : Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu  
 $g_c(E)$  : hol durum yoğunluğu  
 $g_v(E)$  : elektron durum yoğunluğu  
 $h$  : Planck sabiti  
 $I$  : materyali geçen elektromagnetik dalganın şiddeti  
 $I_0$  : materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti  
 $J$  : akım yoğunluğu  
 $k$  : dalga vektörü  
 $k_B$  : Boltzman sabiti  
 $l$  : elektrot boyu  
 $L(h\nu)$  : absorpsiyon  
 $m_e^*$  : elektronun etkin kütlesi  
 $m_h^*$  : holün etkin kütlesi  
 $m_0$  : serbest elektronun kütlesi  
 $m$  : eğim

$M$	: molarite
$n$	: iletim bandındaki elektron yoğunluğu
$n(x)$	: enjekte edilen elektronların yoğunluğu
$n_i$	: has yarıiletkende serbest taşıyıcı yoğunluğu
$n_t(x)$	: tuzaklı elektronların yoğunluğu
$N_c$	: iletim bandındaki elektronun durum yoğunluğu
$N_0$	: iletim bandındaki birim enerji başına düşen tuzak yoğunluğu
$N_t$	: tuzak yoğunluğu
$N_v$	: valans bandındaki holün etkin durum yoğunluğu
$P$	: valans bandındaki hol yoğunluğu
$t_f$	: film kalınlığı
$T$	: sıcaklık
$v_e$	: elektronun sürüklenme hızı
$v_h$	: holün sürüklenme hızı
$V_a$	: uygulanan voltaj
$V_{tr}$	: ohmik akımdan SCL akımına geçiş voltajı
$V_{TFL}$	: tuzakların dolmasına karşı gelen trap-filled-limited voltajı
$\alpha$	: lineer absorpsiyon katsayısı
$\epsilon_0$	: boşluğun dielektrik sabiti
$\epsilon_r$	: materyalin dielektrik sabiti
$e\phi$	: iş fonksiyonu
$\phi_{Bn}$	: engel yüksekliği
$\phi_M$	: metalin iş fonksiyonu
$\phi_S$	: yarıiletkenin iş fonksiyonu
$\lambda$	: dalga boyu
$\lambda_g$	: gelen fotonun dalga boyu
$\mu$	: mobilite
$\nu$	: frekans
$\theta$	: Bragg açısı
$\theta_0$	: serbest yüklerin tuzaklanmış yüklere oranı
$\rho$	: space-charge yoğunluğu

- $\rho_f$  : film yoğunluğu  
 $\sigma$  : elektriksel iletkenlik  
 $\sigma_i$  : has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik  
 $\sigma_k$  : katkılı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik  
 $\tau$  : durulma zamanı

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

### 1.1. Giriş

Günlük hayatımızda kullandığımız elektronik cihazların yapımında kullanılan diyot, transistör ve entegre devreler gibi parçalar birer yarıiletkendir. Teknolojide bu denli yer tutan yarıiletkenlere gittikçe daha fazla önem verilmektedir. Bu nedenle daha yüksek performanslı ve daha düşük maliyetli yarıiletkenler üretilmek istenmektedir. Bilimsel ve endüstriyel başarı ile teknolojik gelişmeler sonucu yıldan yıla daha küçük transistörlerin yapımı gerçekleştirilmiştir.

İlk film 1838 yılında elektroliz yoluyla elde edilmiştir. Daha sonra Grove 1852 yılında glow-discharge sputtering yöntemi ile, Faraday 1857 yılında asal gaz içerisinde buharlaştırma yolu ile, Nahrwold 1887 yılında Joule ısıtması yöntemi ile, Kundt 1888 yılında yine Joule ısıtması yöntemi ile metal filmler elde etmiştir. Ancak vakum cihazlarının gelişmesine kadar bütün bu çalışmalar yalnızca bilimsel birer çalışma olarak kalmıştır. Yarıiletken filmler farklı yöntemler ile elde edilmiştir. Ancak ucuz ve kolay bir yöntem olan spray-pyrolysis yöntemi ile ilk filmi elde etme çalışmaları 1940'lı yıllara dayanmaktadır. 1950'li yıllarda ise yarıiletken CdS ve CdSe üretilmiş ve yapılan araştırmalar canlanmaya başlamıştır (Zor 1982 ve Shay 1975).

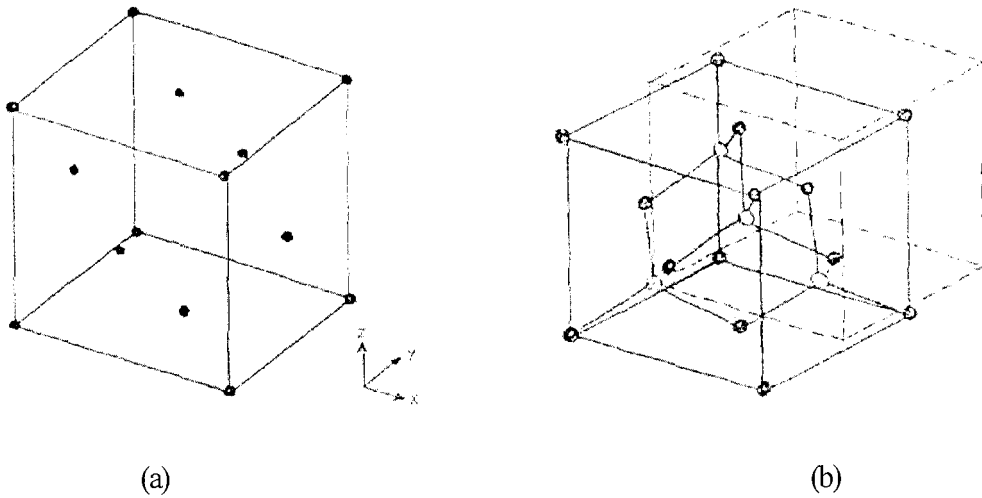
Teknolojideki hızlı gelişme ile beraber enerji sorunu ortaya çıkmaya başlamıştır. Çevre faktörü de göz önüne alınarak sürekli bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinden faydalanma düşüncesi, güneş pilleri üzerine yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. Bu durum ise, yarıiletken ince film güneş pilleri ile yapılan çalışmaları artırmıştır. Yarıiletken ince film güneş pillerinin, tek kristal güneş pillerine göre daha kolay yapılması ve daha ucuz olması nedeni ile, güneş pillerinde geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Si, Ge, ve GaAs gibi tek kristalleri ile CdS, CdSe, CdTe, Cu<sub>2</sub>S, InP, GaP, AgInS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub> ve Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S gibi ince film yarıiletkenleri fotovoltaik güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Köse 1993 ve Peker 1999).

Yarıiletken ince filmler tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç temel grupta elde edilmektedir. Tek katlı ve çok katlı epitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek olan filmlerdir. Polikristal filmler ise, büyük yüzeyli cam ve mika gibi yalıtkan tabakalar üzerine büyütülebilen, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodedektör gibi bir çok uygulama alanı olan basit ve farklı yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken materyallerdir (Aybek 1996). Ayrıca yapılan çalışmalarda kalınlığı 1  $\mu\text{m}$ 'den küçük olan filmler ince film (thin film), büyük olanlar ise kalın film (thick film) olarak adlandırılır.

## 1.2. Yarıiletken II-VI Grup İkili Bileşikleri

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

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

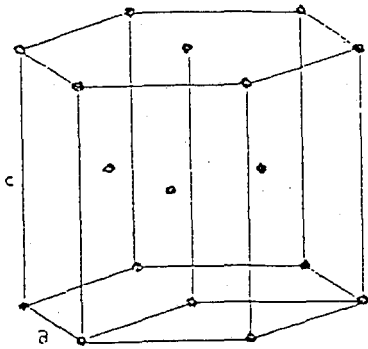


Şekil 1.1.a) Yüzey-merkezli kübik yapı b) kübik (sphalerite) kristal yapı (Nag 1980)

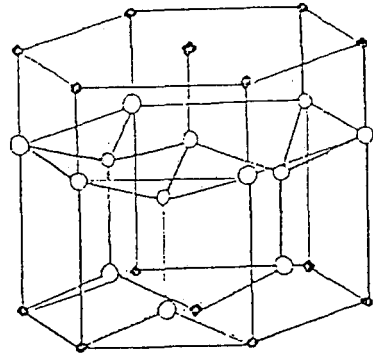
Kübik yapıda, bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan oluşmuştur. Her kübik örgü aynı cins atomlar tarafından oluşturulmuştur. İki kübik örgü diğerine paralel olacak şekilde ve bir kübün köşesi,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

Hegzagonal (wurtzite) yapıdaki atomların yerleşim düzeni kübik yapıya benzemektedir. Bu yapıda bir atom, diğer tür dört atom tarafından tetrahedral olarak çevrilmiştir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki, atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı paketlenmiş hegzagonal örgüye uygundur. Wurtzite yapı iki atomlu sıkı- paketlenmiş hegzagonal yapı olarak düşünülebilir. Sıkı-paketlenmiş hegzagonal yapı ve wurtzite yapı Şekil 1.2.a ve Şekil 1.2.b de gösterilmektedir (Nag 1980).

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



(a)



(b)

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

### 1.3. Bazı II-VI Bileşiklerinin Özellikleri

Yarıiletken aletlerde ve güneş pillerinde II-VI bileşiklerinden en çok çalışılan bileşikler CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, CdZnS gibidir.

CdS bileşikleri, yarıiletken aletler ve güneş pillerinde kullanılan önemli bir yarıiletken bileşiktir. Vakumda kimyasal depolama, sputtering, spray-pyrolysis gibi çeşitli metotlarla elde edilmektedir (Gupta ve Agnihotri 1977; Bhattachayya ve Carter 1996; Mathew ve ark. 1995; Dawar ve ark. 1991 ve Sahu 1995). İlk olarak Chamberlin ve Skarman spray pyrolysis yöntemi ile CdS bileşiğini elde etmişlerdir. Elektron mobilitelerini  $90\text{cm}^2/\text{Vs}$ , elektron yoğunluğunu da  $1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  olarak bulmuşlardır (Gupta ve Agnihotri 1977 ve Fahrenbruck 1977). CdS bileşiği, dar yasak enerji aralığına sahip yarıiletkenlerle [ $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $E_g=1.2\text{eV}$ );  $\text{InP}$  ( $E_g=1.35\text{eV}$ );  $\text{CuInSe}_2$  ( $E_g=1.01\text{eV}$ );  $\text{CdTe}$  ( $E_g=1.45\text{eV}$ )] heteroeklem güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılmaktadır (Mathew ve ark. 1995). CdS bileşiği, iki farklı kristalografik yapıya sahiptirler. Bunlar hegzagonal ve kübik yapılardır. Yapılan XRD çalışmalarından yüksek sıcaklıklarda elde edilen CdS bileşiklerinin daha iyi kristallendikleri ortaya çıkmıştır. X-ışını difraksiyon desenlerinden elde edilen kristalografik örgü parametresi olan örgü sabiti hegzagonal CdS için  $a=4.137\text{Å}$   $c=6.714\text{Å}$  ve kübik CdS için  $a=5.825\text{Å}$ 'dur (Bahattachyya ve Carter 1996; Dawar ve ark, 1991; Sahu 1995; Kalafi ve ark. 1995 Mathew ve ark. 1995 ve Madelung 1996). CdS filminin oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı değeri ise  $2.46-2.5\text{eV}$  arasında değişmektedir (Fahrenbruch 1977; Gupta ve Agnihotri 1977 ve Sahu 1995). CdS bileşiklerinin iletkenlik değerleri  $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^3 (\Omega\text{-m})^{-1}$ , mobilite değerleri ise  $1 \times 10^{-1} - 2 \times 10^2 \text{cm}^2/\text{Vs}$  arasında değişmektedir (Günel ve Namıkoğlu 1990; Dawar ve ark. 1991; Gupta ve Agnihotri 1977; Joshi ve ark. 1982 ve Kwok ve Siu 1979).

CdS bileşiklerindeki taşıyıcı aktivasyon enerjileri düşük sıcaklık bölgesi için (77-165K)  $0.01-0.07\text{eV}$ , yüksek sıcaklık bölgesi için (225-320K) ise  $0.144-0.2\text{eV}$  değerleri arasında değişmektedir. Bu enerji seviyeleri donör enerji seviyeleri olarak değerlendirilmiş ve yoğunluk değerlerinin ise  $1 \times 10^{16} - 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  arasında değiştiği bulunmuştur (Dawar ve ark. 1991 ve Ratnallıgnam 1986).

CdSe yarıiletken filmi son yıllarda, güneş pilleri, yüksek verimli ince film transistörleri, light-emitting diyotlar, elektrolüminesans cihazlar v.b, gibi potansiyel

uygulamalarında kullanıldığından ve ilginç özellikleri nedeniyle oldukça fazla çalışılan II-VI yarıiletken bileşiklerinden biridir. CdSe filmleri kimyasal buhar depolama (CVD), sputtering, elektrodepozisyon ve vakumda buharlaştırma gibi metotlarla başarıyla elde edilmiştir (Baban ve ark. 2000).

CdSe sphalerite veya wurtzite kristal yapıda oluşabilir. Wurtzite kristal yapıda oluşan CdSe için yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 1.74eV, 0K'de 1.84eV, elektron mobilitesi  $900\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , hol mobilitesi  $50\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , yoğunluğu  $5.66\text{gcm}^{-3}$  ve örgü sabitleri  $a=4.299\text{\AA}$  ve  $c=7.010\text{\AA}$ 'dur. Sphalerite kristal yapıda oluşan CdSe için örgü sabiti  $6.05\text{\AA}$  ve yoğunluğu  $5.674\text{gcm}^{-3}$ 'tür (Kittel 1996 ve Lide 1998). Oda sıcaklığındaki taşıyıcı mobilitesi  $1\times 10^{-5}\text{-}1\text{m}^2/\text{Vs}$  arasında değişmektedir (Oduor ve Gould 1998 ve Madelung 1996).

CdTe bileşiği elektrodepozisyon, close-spaced buhar depolama gibi depolama metodları kullanılarak üretilmiştir. (Basol ve ark. 1985). Wurtzite kristal yapıda oluşan CdTe için yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 1.50eV, elektron mobilitesi  $650\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ve örgü sabitleri  $a=4.57\text{\AA}$  ve  $c=7.47\text{\AA}$ 'dur. Sphalerite kristal yapıda oluşan CdTe için yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 1.44eV, 0K'de 1.56eV, elektron mobilitesi  $1200\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , hol mobilitesi  $50\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , örgü sabiti  $6.477\text{\AA}$  ve yoğunluğu  $5.86\text{gcm}^{-3}$ 'tür (Kittel 1996 ve Lide 1998).

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

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

ZnSe çeşitli depolama ve büyütme metodları ile üretilmekte ve zincblende yapıda kristallenmektedir. Yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 2.58eV, 0K'de 2.8eV, örgü sabiti  $5.6676\text{\AA}$ , elektron mobilitesi  $540\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , hol

mobilitesi  $28\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ve yoğunluğu  $5.42\text{gcm}^{-3}$ 'tür (Kittel 1996 ve Lide 1998). Yüksek özdirençli ZnSe kristaline Mg ve Cu katkılanarak özdirenç azaltılabilir (McGill ve ark. 1988).

Wurtzite kristal yapıda oluşan ZnTe örgü sabitleri  $a=4.27\text{Å}$  ve  $c=6.99\text{Å}$ 'dur. Sphalerite kristal yapıda oluşan ZnTe için yasak enerji aralığı oda sıcaklığında  $2.26\text{eV}$ , örgü sabiti  $6.101\text{Å}$ , elektron mobilitesi  $340\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , hol mobilitesi  $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  yoğunluğu  $6.34\text{gcm}^{-3}$ 'tür (Kittel 1996 ve Lide 1998).

Son yıllarda II-VI grup bileşikler gibi ikili bileşiklerden başka üçlü ve dörtlü bileşiklerle de çalışmalar yapılmaktadır (Zor 1982; Aybek 1996; Ilıcan 2001 ve Çağlar 2001).

#### 1.4. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ Bileşiğinin Özellikleri

$\text{CdZnS}$  fotoiletken materyaller, güneş pillerinde sıklıkla kullanılan II-VI grup yarıiletken bileşiğidir. Depolama yöntemlerinin hemen hemen hepsinde üretilebilir.  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  bileşiğindeki  $x$  değerine bağlı olarak  $2.42\text{eV}$ - $3.67\text{eV}$  değerleri arasında direkt bant aralığına sahiptir ve  $x$  değeri azaldıkça yasak enerji aralığı artmaktadır. Bileşiğin oda sıcaklığındaki mobilitesi  $0.3\text{-}1\times 10^2\text{cm}^2/\text{Vs}$ , serbest taşıyıcı yoğunluğu  $1\times 10^{13}\text{-}1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  arasında değişmektedir. Bileşiğin özdirenci  $4.0\times 10^2\Omega\text{cm}$  ve iletkenliği  $0.25\times 10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$  değerindedir.(Chynoweth ve Bube 1980 ve Feigelson ve ark. 1977).

X-ışınları analizleri sonucunda  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  bileşiğindeki ZnS oranının %70'den küçük olduğu durumlarda kristal yapı CdS bileşiğinin karakteristik yapısı olan hegzagonal yapıya sahiptir ve örgü sabiti  $a=4.042\text{Å}$   $c=6.06\text{Å}$  dur (Ray ve ark., 1998). Ancak ZnS oranı %80 olduğunda ise yapı ZnS bileşiğinin karakteristik yapısı olan kübik yapıya dönüşmektedir. O halde ZnS konsantrasyonunun %70 ile %80 arasında değiştiği bir noktada,  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  bileşiğinin kristal yapısı da hegzagonal formdan kübik forma dönüşmektedir.(Agnihotri ve Gupta 1979).

## 1.5. Amaç

Bu çalışmada, CdZnS yarıiletken filmleri spray pyrolysis yöntemi ile  $250\pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında, farklı kalınlıklarda elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden kristal yapıları, optik absorpsiyon spektrumlarından yasak enerji aralığı değerleri ve bant tipleri belirlenmiştir. I-V karakteristiklerinden de dc iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte film kalınlıklarının, kristal yapı, optik absorpsiyon ve dc iletim gibi fiziksel özelliklere etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır.

## 2. YARIİLETKENLER

### 2.1. Giriş

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

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

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

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

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

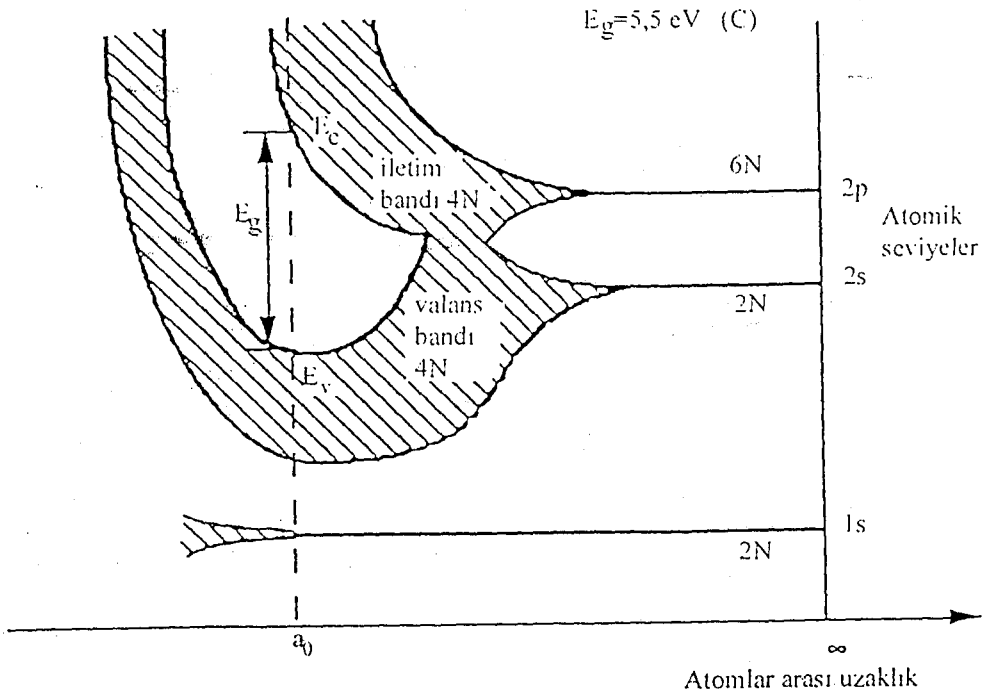
II-VI grup bileşiklerinde ise bağlanma iyonik ve ya kovalenttir. Bu bileşikler hem kübik (sphalerite) hem de hegzagonal (wurtzite) yapıda

kristallenirler. Bu grubun önemli bileşikleri CdS, CdZnS, ZnS, CdSSe bileşikleridir. (Omar 1975 ve Durlu 1992)

İkili bileşiklerden başka üçlü (ternary), dörtlü (quaternary) ve beşli (quinary) bileşiklerle de çalışmalar yapılmaktadır. Üçlü bileşiklere örnek olarak I-III-VI<sub>2</sub> bileşikleri (AgInS<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> gibi), I<sub>2</sub>-IV-VI<sub>3</sub> bileşikleri (Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>), I<sub>3</sub>-V-VI<sub>4</sub> bileşikleri (Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>), I-IV<sub>2</sub>-V<sub>3</sub> bileşikleri (CuSi<sub>2</sub>P<sub>3</sub>), II-IV-V<sub>2</sub> bileşikleri (CdGeP<sub>2</sub>, ZnSnAs<sub>2</sub>), II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub> bileşikleri (ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, HgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) verilebilir.

## 2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı

Atomlar birbirlerinden sonsuz uzaklıklarda bulduklarında birbirlerinden bağımsızdır ve herbir atomun kendine ait enerji seviyesi vardır. Elektronlar bu enerji seviyelerinde Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler. Örneğin karbon (C) atomunun altı elektronu vardır. Karbon atomu için elektron konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^2$  şeklindedir. En dış yörüngede ( $n=2$ ) iki tanesi s seviyesinde ve iki tanesi p seviyesinde olmak üzere toplam 4 tane valans elektronu bulunmaktadır.



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

Atomların bir katıyı oluşturacak şekilde bir araya geldiklerinde neler olacağını bilmek gerekir. Serbest haldeki atomlar kristal yapıyı oluşturmak üzere birbirine yaklaştırıldığında, elektron dalga fonksiyonları en dış yörüngelerden başlayarak üst tüste biner ve elektronlar iki atoma birden ait olur. Böyle bir durum Pauli dışarlama ilkesine göre aykırı olduğundan, elektronlardan birinin kuantum şartlarının farklı olması gerekir. Bunun için de, elektronların enerji seviyelerinin yarılması gerekir. Bu yarılmış enerji seviyeleri arasındaki uzaklık  $10^{-19}$  eV civarında çok küçük bir değerdedir. Bu nedenle, enerji bölgesi sürekli bir yapı gibi kabul edilerek enerji bandı adı verilir. Elektron durumlarının enerji dağılımı, atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Karbon kristaline ait bant yapısının oluşumu Şekil 2.1'de verilmektedir.

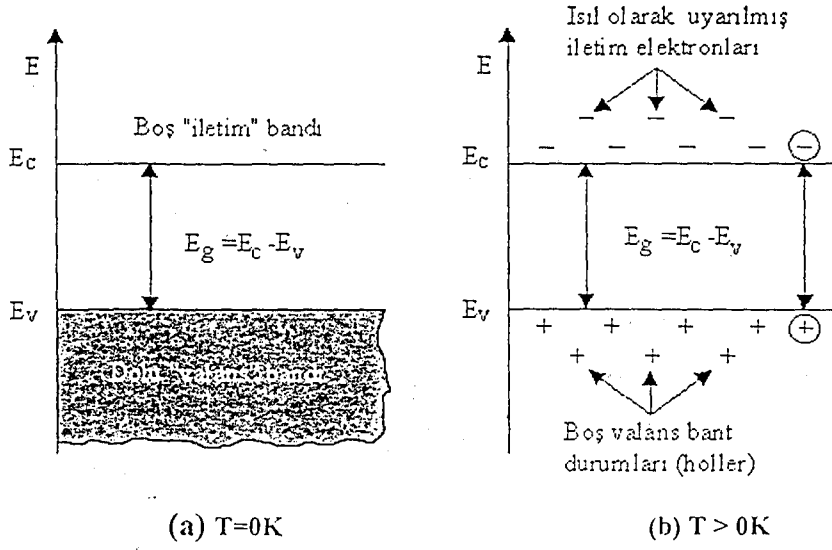
Elektronların dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşmeleri sonucu olarak dış yörüngelere ait enerji bantları, iç yörüngelerdeki enerji bantlarından daha geniştir. İç yörüngelerdeki elektronlar komşu atomlardan daha az etkilenmekte ve böylece bu atomların çekirdeğe bağlanma enerjisi daha büyük olmaktadır.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

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

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

$$E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.1)$$

ile verilmektedir.



Şekil 2.2. Bir yarıiletkenin a) T=0K'de b) T>0K'de şematik enerji-bant diyagramı (McKelvey 1966)

Burada,

k, dalga vektörünü

$m_e^*$ , elektron etkin kütesini

$E_g$ , yasak enerji aralığını göstermektedir.

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

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

ile verilir. Burada;

$m_h^*$ , holün etkin kütesini göstermektedir.

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

Yarıiletkenlerdeki elektron ve hollere genellikle serbest taşıyıcı ya da kısaca taşıyıcı denir. Taşıyıcıların yoğunluğu, yarıiletkenlerin elektriksel

iletkenliğini belirleyen önemli bir özelliğidir. Taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemek için basit istatistiksel sonuçlardan yararlanır. Bunlardan biri olan Fermi–Dirac Dağılım fonksiyonu

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

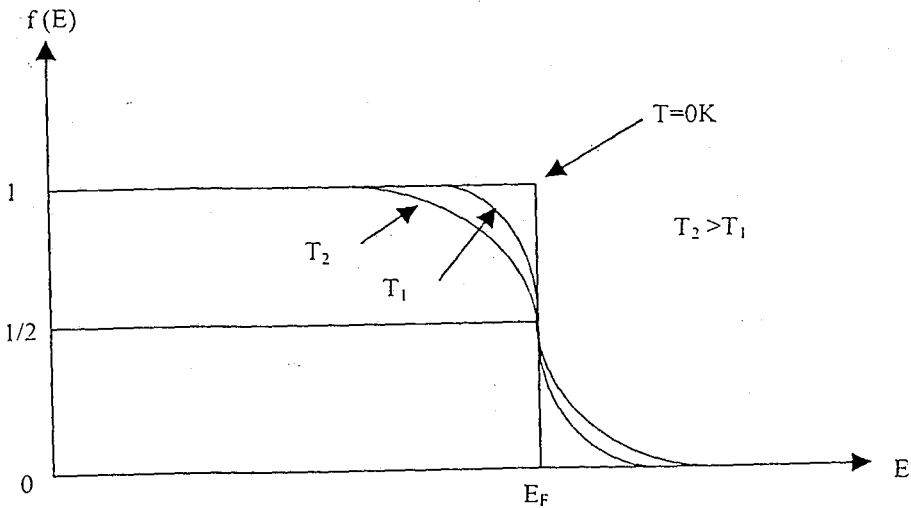
ile verilir. Burada;

$E_F$  Fermi enerji seviyesini

$k_B$  Boltzman sabitini göstermektedir.

Fermi–Dirac dağılım Fonksiyonu, sistem  $T$  sıcaklığında olduğunda elektronun  $E$  enerji seviyesine bulunma olasılığını verir. Bu fonksiyonun  $E$  enerjisine göre değişimi Şekil 2.3'te gösterilmiştir.  $T \rightarrow 0$  olduğu durumu ele alırsak,  $E < E_F$  için  $(E-E_F)/k_B T \rightarrow -\infty$  ve  $E > E_F$  durumu içinde  $(E-E_F)/k_B T \rightarrow +\infty$  olur. Böylece  $f(E < E_F) = 1$  ve  $f(E > E_F) = 0$  olur. Bu durum Şekil 2.3 te belirtilmiştir. Buna göre  $E_F$  nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve  $E_F$  nin üstündeki tüm durumlar ise boştur.

$T > 0$  K ve  $E = E_F$  durumu için düşünülecek olursa, olasılık  $f(E) = 1/2$  olacaktır. Yani olasılık %50 dir.



Şekil 2.3 Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Omar 1975)

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

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

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

İletim bandındaki elektronların yoğunluğu ise,

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

ifadesiyle verilmektedir. Burada

$E_c$ , iletim bandının alt enerji seviyesini

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

Elektron durum yoğunluğu,

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

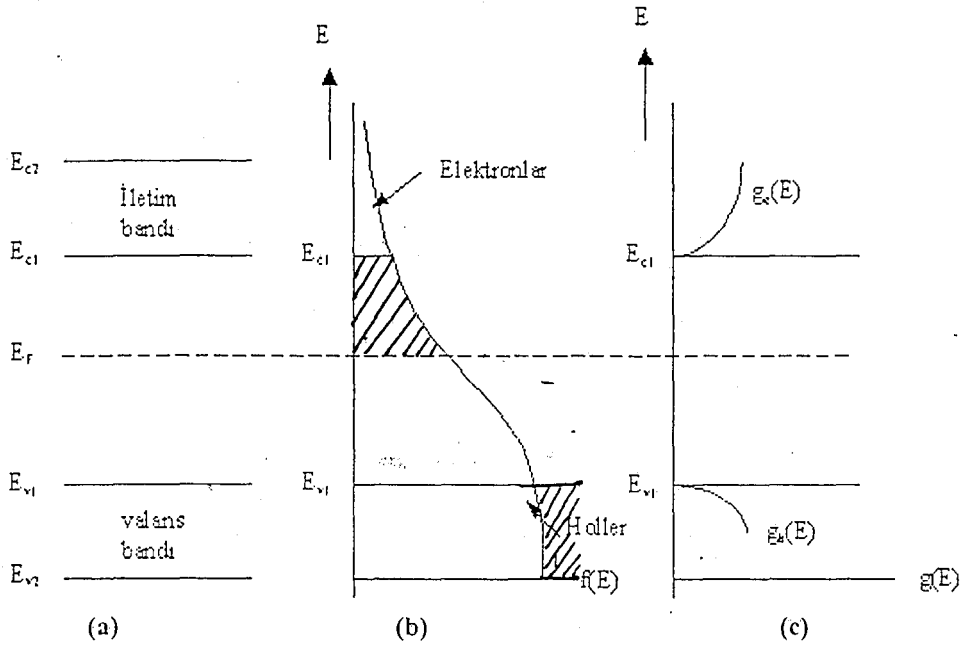
ile verilir. Valans bandının üst sınırı sıfır kabul edilerek, (2-5) denklemdeki  $E_c$  ve  $E_{c1}$  sınırları yerine sırasıyla  $E_g$  ve  $\infty$  değerlerini kullanarak, (2-6) denklemini (2-5) denklemde yerine yazarsak,

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

elde edilir. Bu integral sınırlarına göre alınırsa, elektron yoğunluğu,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_F}{k_B T}} = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{k_B T}} \quad (2-8)$$

olarak elde edilir. Burada  $N_c$ , iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu olarak tanımlanır. (Nag 1990 ve Omar 1975).



Şekil 2.4. a) İletim ve valans bantları

b) Dağılım fonksiyonu

c) Elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar 1975)

Aynı şekilde valans bandında hollerin yoğunluğu ise,

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

ile bulunur.

Burada;

$g_v(E)$ , hol durum yoğunluğunu,

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

$E_v$ , valans bandının alt enerji değerini

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

Buradan yarıiletkenin valans bandındaki hol yoğunluğu  $p$ ,

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

ile verilir (Omar 1975).

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

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

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

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

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

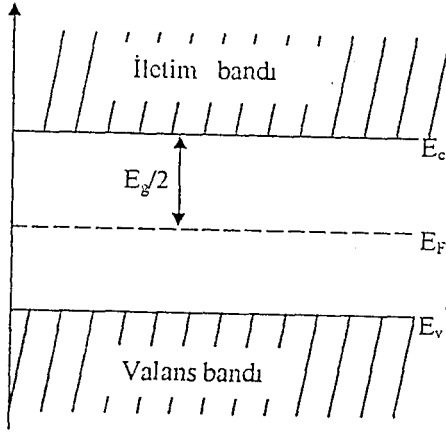
elde edilir. Verilen bir yarıiletken için yasak enerji aralığı ve etkin kütleler hemen hemen sabit olarak kabul edildiği zaman toplam taşıyıcı yoğunluğu  $n_i$  sadece sıcaklığa bağlıdır.

Mutlak sıfır sıcaklıkta bir katının elektronlarının Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye  $E_F$  Fermi enerji seviyesi denir. Has bir yarıiletken için elektron ve hol yoğunluğu

birbirine eşit olacağından, (2-8) ve (2-10) denklemleri (2-11) denkleminde yerine yazılırsa,

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

elde edilir. Denklem sağı tarafındaki 2. terim birincinin yanında ihmal edilirse, has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi Şekil 2.5'te görüldüğü gibi yasak enerji aralığının ortasında yer alır.



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

## 2.4. Katkılı (ekstrinsic) Yarıiletkenler

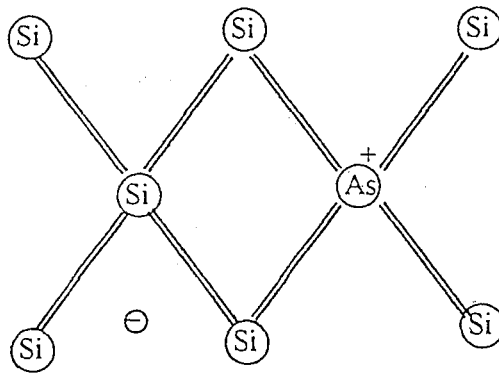
Birçok uygulamada has yarıiletkenin yanı sıra, sadece bir tek taşıyıcı tipinin etkin olacağı numunelere ihtiyaç vardır. Çünkü, yarıiletken içerisine katılan katkı atomlarıyla elektriksel özelliklerini büyük ölçüde değiştirebiliriz. Bu nedenle katkılama işlemi oldukça önemlidir. Bir yarıiletken uygun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

Katkı atomlarınının IV. grup elementleri olan silisyum (Si) ve germanyumdaki (Ge) etkilerini inceleyelim. Bu iki element elmas kristal yapısındadır. Silisyumu ele alacak olursak, Si kristalinin her atomu komşu dört atomla kovalent bağlı olup valans elektronu dört tanedir. V. Grup elementlerinin

(P, As, Sb gibi) valans elektronu beş tanedir. Bu gruptan bir katkı elementi olan arsenik (As) örgünün atomlarından biriyle yer değiştirirse, dört kovalent bağı tamamladıktan sonra geriye bir valans elektronu kalır. Bu elektron bağ yapmaz, ancak çok zayıf bir kuvvetle As atomuna bağlıdır. As atomunun yapıya girmesiyle kristal fazladan bir elektron kazandığı için bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken denir (Kittel 1996). Şekil 2.6'da Si kristaline As atomunun katkılanması görülmektedir.

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

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



Şekil 2.6 Silisyum kristaline arsenik atomunun katkılanması (Kittel 1996)

$$E_H = -\frac{e^4 m_e^*}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = -13,6eV \quad (2-15)$$

olarak ifade edilir.

Katkılı bir yarıiletkende, her bir fazladan yapıya giren elektron için bağlanma enerjisi

$$E_b = -\frac{13,6}{\epsilon_r^2} \left( \frac{m_e^*}{m_e} \right) eV \quad (2-16)$$

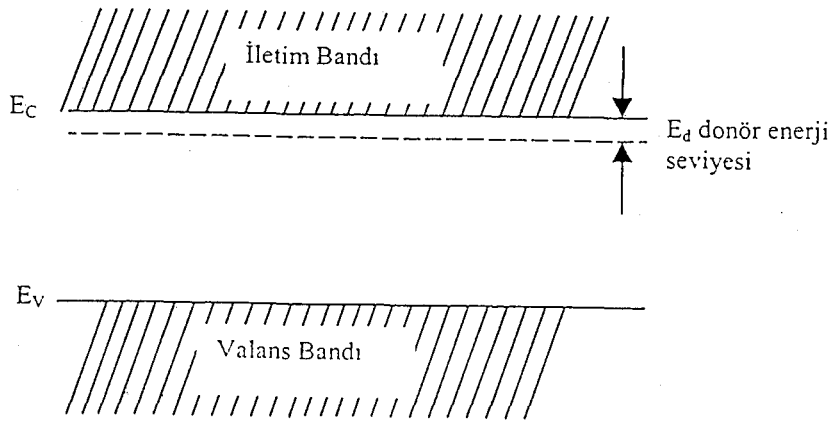
olarak elde edilir.

Burada;  $m_e$ , elektronun kütlesini

$m_e^*$ , elektronun etkin kütlesini

$\epsilon_r$ , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.

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

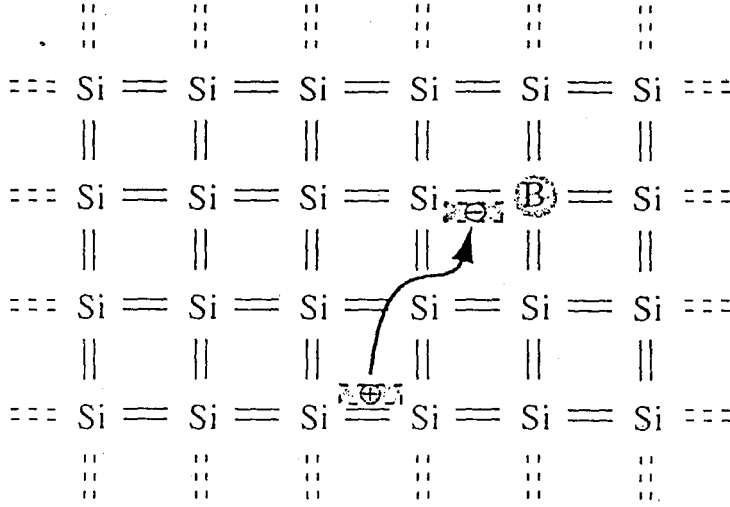


Şekil 2.7. Bir yarıiletkende donör enerji seviyesi

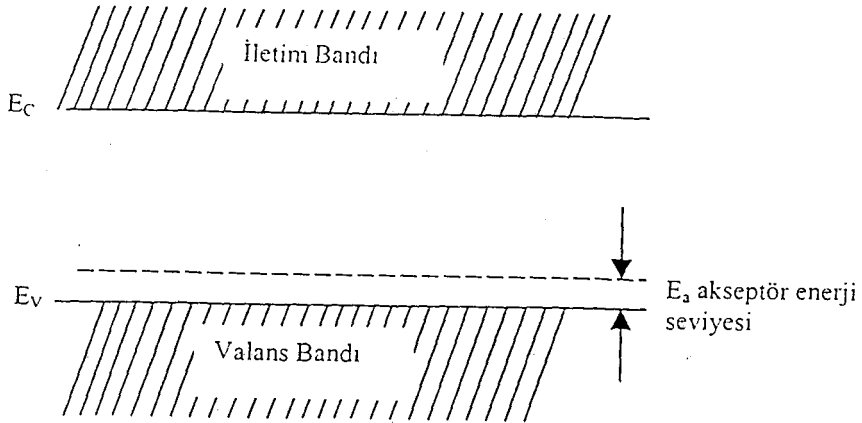
Silisyuma katkılanan donörlerin iyonizasyon enerjileri, P için 0.45eV, As için 0.049eV ve Sb için ise 0.039eV'tur. germanyuma katkılanan donörlerin iyonizasyon enerjileri, P için 0.012eV, As için 0.0127 ve Sb için ise 0.0096eV tur (Kittel 1996)

Diğer bir katkılı yarıiletken tipi de, IV. grup elementlerinden silisyum ve germanyuma, periyodik tablonun II. Grup elementlerinin (B, Al, Ga, In gibi) katkılanmasıyla elde edilir. Bu tip yarıiletkenlere de p-tipi yarıiletken denir. Silisyum kristaline bor (B) atomu katkılanması durumunu göz önüne alalım. Bor atomu üç tane valans elektronuna sahiptir ve silisyuma katkıldığında elektron bağlarından biri boş kalır (Şekil 2.8). Bu boşluk yani hol bir diğer bağlanmadan

kapılan bir elektronla doldurulabilir ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket eder. Yani çoğunluk taşıyıcıları hollerdir.



Şekil 2.8 Silisyum kristaline bor atomunun katkılanması (Kittel 1996)



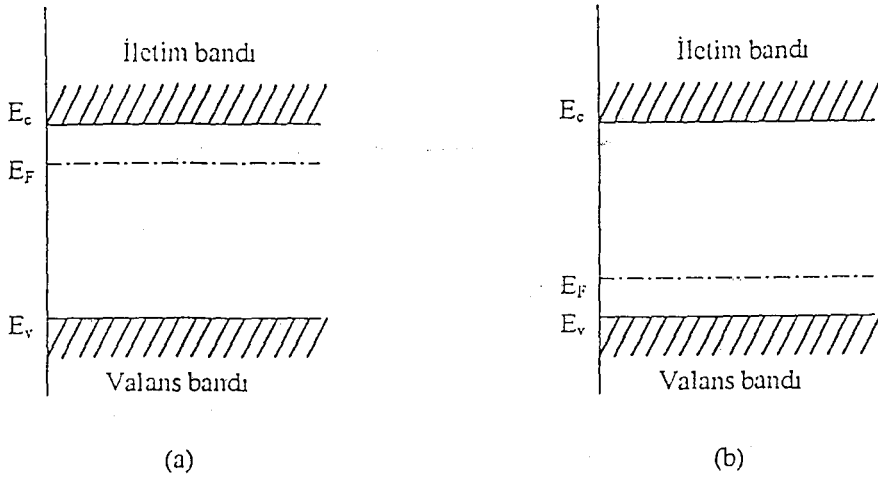
Şekil 2.9. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi

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

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

Silisyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0.045eV, Al için 0.057eV, Ga için 0.065eV ve In için ise 0.157eV'tur. Germaniyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0.01004eV, Al için 0.0102eV, Ga için 0.0108eV ve In için ise 0.0112eV'tur (Kittel 1996).

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



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

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

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

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

## 2.5. Mobilite ve Elektrikriksel İletkenlik

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

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

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

Burada;

$\tau_e$ , elektronun yarı ömrünü

$\tau_h$ , holün yarı ömrünü

$V_e$ , elektronun sürüklenme hızını

$V_h$ , holün sürüklenme hızını

$E$ , uygulanan elektrik alanı göstermektedir.

Mobilite, yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığına bağlıdır. İyonize katkı atomlarının ve fononların bulunması, serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür ve çarpışma sayısını artırır. Bu durum mobilitenin azalmasına neden olur. Elektronun yarı ömrü büyük ve etkin kütlesi küçük olduğundan mobilitesi büyüktür (Omar 1975). Çizelge 2.2'de oda sıcaklığında bazı yarıiletkenlerin elektron ve hol mobiliteleri verilmiştir.

Çizelge 2.1.Çeşitli yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki mobiliteleri (Omar 1975 ve Lide 1998)

Kristal	Mobilite (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	
	Elektron	Hol
C	1800	1600
Si	1350	475
Ge	3900	1900
GaAs	8500	400
InSb	80000	750
CdS	350	40
CdSe	600	---
CdTe	1200	50
ZnS	180	5 (400°C)
ZnSe	540	28
ZnTe	340	100

İletkenlerde elektrik akımına sadece elektronlar katkıda bulunurken, yarıiletkenlerde elektrik akımına hem elektronlar hem de holler katkıda bulunurlar. n-tipi bir yarıiletkene elektrik alanı uyguladığımız zaman, elektronlar elektrik alanın tersi yönünde hareket ederek net bir elektrik akımı oluştururlar. Bu elektriksel iletkenlik

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

ile verilir.Burada;

n, elektronların taşıyıcı yoğunluğunu göstermektedir.

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

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

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

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

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

$$J = J_e + J_h = e(n\mu_e + p\mu_h)E \quad (2-23)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

şeklinde bir bağıntı olarak elde edilir.

Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik

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

şeklinde yazılabilir. Burada;

$E_k$ , katkı atomlarının enerji seviyesini

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

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

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

biçiminde yazılabilir.

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

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

### 3. FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

#### 3.1. Giriş

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

#### 3.2. Spray-Pyrolysis Yöntemi

Spray-pyrolysis yöntemi, kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme ya da sıcak püskürtme yöntemi olarakta adlandırılmaktadır. Spray-pyrolysis yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir. Bu yöntemle elde edilen filmler polikristal yapıda oluşmaktadır. Bu yöntemin çok kullanılmasının nedeni basit ve ekonomik bir yöntem olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle spray-pyrolysis yöntemi ile film elde edilmesine ilgi artmaktadır.

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

Çözelti damlacıklarının film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman

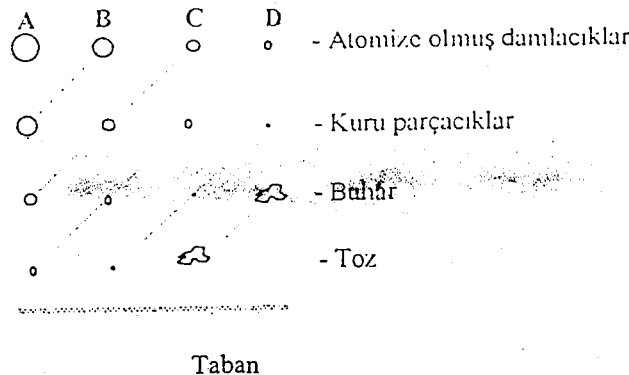
tamamen buharlaştırılmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda uniform bir damlacık boyutu elde edilemeyebilir.

Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşamaması onların kütlelerine bağlıdır. Damlacıkların boyutlarının farklı olmasından dolayı farklı depozisyon yöntemleri vardır (Şekil 3.1).

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

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

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



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

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

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

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

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

### 3.3. Spray-Pyrolysis Yöntemi ile CdZnS Filmlerinin Elde Edilmesi

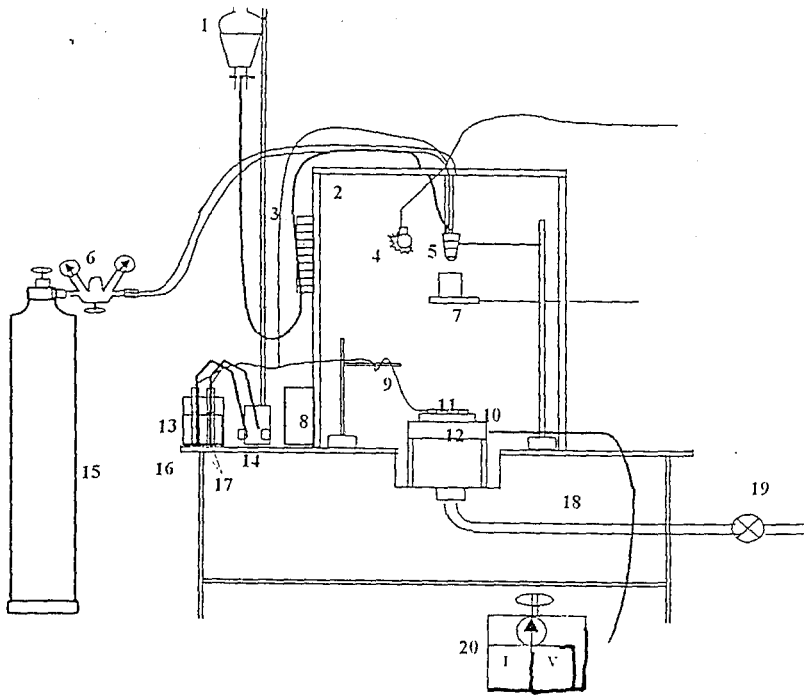
CdZnS filmleri Şekil 3.2'de gösterilen spray-pyrolysis deney setinde elde edilmiştir. Burada (1) çözelti kabını, (2) püskürtme odasını, (3) ayarlanabilir flowmetreyi, (4) elektrik lambası, (5) püskürtme başlığını (spray-head), (6) azot gazı ve püskürtme basıncı göstergelerini, (7) püskürtme başlarken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

#### 3.3.1. Püskürtme Kabini

Şekil 3.2'de görülen püskürtme kabini  $80 \times 80 \times 80 \text{cm}^3$  ebatlarında 2cm kalınlığında suntadan yapılmış ve çelik masa üzerine sabitlenmiştir.

Ön yüzünde açılıp kapanabilen bir pencere vardır. Kabinin altında bulunan bir lavabo ve buna bağlanan aspiratör ile püskürtme sırasındaki atık gazlar dışarıya atılmaktadır.

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



Şekil 3.2. Spray-pyrolysis deney seti.

### 3.3.2. Isıtıcı ve Sıcaklık Kontrolü

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

Cam tabanlar üzerindeki sıcaklığını ölçmek için Eskord EDM-1341 model Digital Multimeter bağlanmış ve demir-konstantan termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümleri için demir-konstantanın gerilim sıcaklık tablosundan yararlanılmış ve 0°C referans sıcaklığı buzlu su ve civadan oluşan bir sistemle sağlanmıştır.

### 3.3.3. Püskürtme Başlığı (Spray-Head)

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

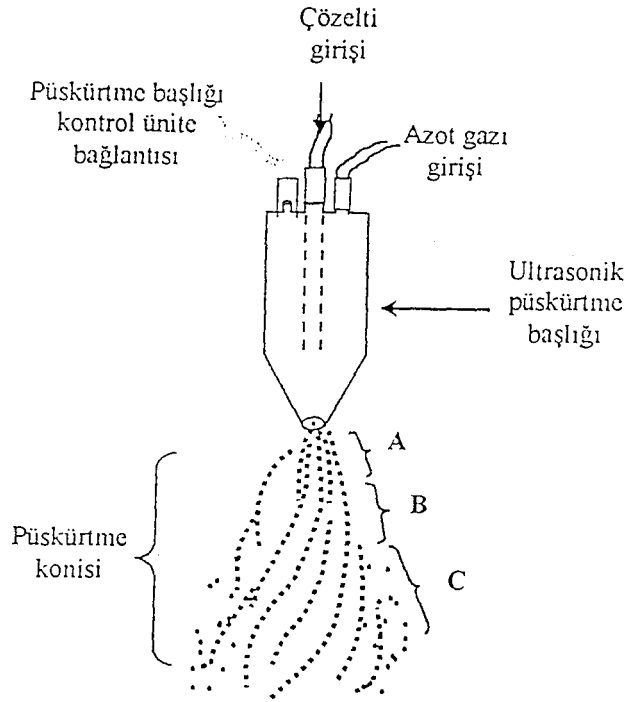
Püskürtme başlığından çıkan damlacıklar tabana ulaşınca kadar değişik safhalardan geçer, bu safhalar Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

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

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

C bölgesi tabana daha çok yakındır. Bu yüzden istenmeyen bir durum ortaya çıkarmaktadır. Bu bölgenin oluşumu, püskürtücü ucundaki aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortulardan kaynaklanmaktadır. Böylece, bunların oluşumu neticesinde, bu bölgede, akış bozulmaktadır ve düşük hızlı damlacıklar görülmektedir (Zor 1982). Bu nedenle çözeltinin akıtıldığı hortumda ve püskürtme başlığında oluşan tortulan önlemek için, her püskürtme sonunda, çözeltinin akıtıldığı hortum ve püskürtme başlığı, saf su geçirilerek temizlenmelidir.

Bu bölgedeki damlacıkların hızı A ve B bölgelerindeki damlacıkların hızlarından daha düşüktür. Bu nedenle, çözelti geniş bir yüzeye dağılmaktadır ve daha küçük parçalara ayrılmaktadır.



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

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

Filmler elde edilirken püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafe 30 cm olarak seçilmiştir.

### 3.3.4. Püskürtme basıncı

Çözeltinin püskürtme başlığında atomize edilmesini sağlayan faktörlerden biri de taşıyıcı gaz basıncıdır. Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Püskürtme süresince taşıyıcı gaz basıncı ayarlanabilir manometre ile

manometre ile kontrol edilmiştir. Taşıyıcı gaz basıncının  $0,2 \text{ kgcm}^{-2}$  değerindeki püskürtme işlemlerinde istenilen filmlerin elde edildiği gözlenmiş bu nedenle püskürtme işlemlerinin tamamında taşıyıcı gaz basıncı  $0,2 \text{ kgcm}^{-2}$  değerinde tutulmuştur. Basınç değerlerinin artırılması cam tabanların hızlı soğumasına, azaltılması da bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır.

### 3.3.5. Çözelti Akış Hızı

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

### 3.3.6. Çözeltilerin Hazırlanması

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

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

#### i) $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Çözeltisinin Hazırlanması

Kadmiyum (Cd) kaynağı olarak formül tartısı  $201.32 \text{ gmol}^{-1}$  olan  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzu kullanılmıştır, %98'lik  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzu suda kolay çözünen bir

bileşiktir. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 500ml'lik deiyonize su içerisinde 2.0520g  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

### ii) $\text{ZnCl}_2$ Çözeltisinin Hazırlanması

Çinko (Zn) kaynağı olarak  $\text{ZnCl}_2$  tuzu kullanılmıştır, %98'lik  $\text{ZnCl}_2$  tuzunun formül tartısı  $136.28 \text{ g mol}^{-1}$  olup, suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 500ml'lik deiyonize su içerisinde 1.3916g  $\text{ZnCl}_2$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

### iii) $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ (Thiourea) Çözeltisinin Hazırlanması

Sülfür (S) kaynağı olarak  $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$  tuzu kullanılmıştır, %99'lük  $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$  tuzunun formül tartısı  $76.11 \text{ g mol}^{-1}$  olup, suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 500ml'lik deiyonize su içerisinde 0.7686g  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

$\text{CdZnS}$  bileşiği elde etmek için hazırlanan çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak karıştırılmıştır. Örneğin 200ml  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  sulu çözeltisi hazırlamak için; 0.01M  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sulu çözeltisinden 50ml, 0.01M  $\text{ZnCl}_2$  sulu çözeltisinden 50ml ve 0.01M  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  sulu çözeltisinden 100ml alınarak bir beherde karıştırılmıştır.

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

## 3.4. Deneyin Yapılışı

Çeşitli kullanımlar için elde edilecek filmler için,  $11 \times 26 \text{ mm}^2$  ve  $11 \times 6 \text{ mm}^2$  ebatlarında düzgün olarak kesilmiş olan 1 mm kalınlığında Objektträger marka mikroskop lamları taban olarak kullanılmıştır. Bu camlar önce sabunlu saf su ile kaynatılmış ve daha sonra saf su ile durulanıp alkolden geçirilerek temizlenmiştir. Temizlenen cam tabanlar daha sonra kullanılmak üzere petri kaplarına yerleştirilmiştir.

Püskürtme işleminden önce cam tabanların konulduğu bakır blok temizlenmiştir. Bakır blok yerine yerleştirildikten sonra püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe istenilen değere ayarlanmış ve bir şakul yardımı ile merkezlenmiştir. Bu ayarlama tamamlandıca bakır blok üzerine temizlenmiş camlar merkezde olacak şekilde düzgün ve aralıksız olarak dizilmişlerdir.

Sıcaklık kontrolü için cam ile demir-konstantan termokupl arasına sıcaklık temasını sağlamak için indiyum konulmuştur. Termokuplun ucunu püskürtme başlığından sıçrayacak çözelti parçacıklarından korumak için, yüzeyi ısıya dayanıklı olan yanmaz teflon bant ile kapatılmıştır. Püskürtülen çözeltinin termokupla sıçrayarak ani sıcaklık değişimlerine neden olup, gerçek taban sıcaklığının okunmasına engel olacağı düşünülerek, teflon bandı örtecek şekilde büyük bir mikroskop camı yerleştirilmiştir.

Püskürtme öncesinde püskürtme başlığının ucundan çözelti damlacıklarının cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap püskürtme başlığının tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Bu işlemler bittikten sonra püskürtme odasının penceresi kapatılarak sistem deney için hazır hale getirilmiştir. Önceden ayrı ayrı hazırlanmış olan çözeltilerden belli hacimlerde alınarak ayırma hunisinde karıştırılmış ve ayırma hunisi püskürtme kabininden daha yüksek bir konuma yerleştirilmiştir.

Sıcaklık kontrolü için 0°C referans sıcaklığı buzlu su ile sağlanmıştır. Buzlu suyun bulunduğu kabın içine, içi civa dolu iki deney tüpü, deney tüplerinin içine de termokupl'ın referans uçları civa ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu deney tüplerinden bir başka kablo da dijital multimetreye bağlanmıştır.

Bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra ısıtıcının anahtarı açılıp, sıcaklık (demir-konstantan sıcaklık tablosu yardımıyla) multimetreden kontrol edilmeye başlanmıştır. Cam tabanların sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşmaya kadar ısıtma işlemine devam edilmiştir. Taban sıcaklığı istenilen değerden yaklaşık 30°C daha yüksek bir değere getirilmiştir. Çünkü ilk püskürtme anında, püskürtülen çözeltinin sıcaklığı taban sıcaklığından küçük olduğundan tabanda ani sıcaklık düşmeleri olmaktadır. Püskürtme işlemi süresince sıcaklık, varyak yardımı ile dengede tutulmaya çalışılmıştır.

İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra azot gazının basıncı

0.2kgcm<sup>-2</sup> değerine ayarlanmış ve çözelti çıkış anahtarı açılıp çözelti akış hızı flowmetreden 2mldak<sup>-1</sup> değerine getirilmiştir. Püskürtme başlığı altındaki sürgülü kap geri çekilerek deneye başlanmıştır. Püskürtme boyunca atık gazların dışarı atılabilmesi için aspiratör açık tutulmuştur.

Bu çalışmada spray pyrolysis yöntemi ile farklı kalınlıkta filmlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle farklı püskürtme süreleri seçilerek farklı kalınlıklı filmler elde edilmiştir. İlk filmler püskürtme işlemi başladıktan 30 dakika sonra, püskürtme işlemi kısa bir süre (yaklaşık bir dakika) durdurulup, ısıtıcı üzerinden alınmış ve diğer işlemler için saklama kaplarına konulmuştur. Bu işlemler 45, 60, 75 ve 90 dakika aralıklarla farklı filmler için tekrarlanmıştır. Saklama kabındaki her bir grup filminden homojen görünümlü olanlar seçilip, diğer işlemler için ayrılmıştır.

Püskürtme işlemi bittikten sonra, ısıtıcı devre dışı bırakılıp, sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirilmiştir. Sonra azot gazı ve çözeltinin anahtarı kapatılmıştır. Soğuma sırasında da atık gazların dışarı çıkması için aspiratör bir müddet açık bırakılmıştır.

CdZnS filmleri 250±5°C taban sıcaklığında farklı kalınlıklarda elde edilmiştir. Filmlerin elde edilme özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

### 3.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerinde elde edilen filmlerin kalınlıkları tartı metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi maksimum 210gr tartabilen 0,1mg hassasiyetli AND HM-200 model elektronik terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki aşamada yapılmıştır. Cam tabanlar püskürtme işleminden önce tek tek tartılıp tabanlara birer kod numarası verilmiştir. Aynı cam tabanlar, üzerine film oluşturulduktan sonra tekrar tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları

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

formülü ile bulunmuştur.

Burada;

$\Delta m$ , filmin kütlesi

$\rho_f$ , filmin yoğunluğunu

$s$ , cam tabanının yüzey alanını göstermektedir.

Film kalınlıkları hesaplanırken gerekli olan film yoğunluk değeri  $4,58\text{gcm}^{-3}$  olarak alınmıştır. Bu değer CdZnS kristalinin yoğunluk değeridir. Elde edilen filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları

Materyal	Taban sıcaklığı (°C)	Azot gazı basıncı (kg/cm <sup>2</sup> )	Çözelti akış hızı (ml/dk)	Püskürtme yüksekliği (cm)	Püskürtme süresi (dk)	Filmlerin kalınlıkları (µm)
CdZnS	250	0,2	2	30	30	0.5
CdZnS	250	0,2	2	30	45	0.8
CdZnS	250	0,2	2	30	30	1.16
CdZnS	250	0,2	2	30	45	1.22
CdZnS	250	0,2	2	30	45	1.4
CdZnS	250	0,2	2	30	75	1.46
CdZnS	250	0,2	2	30	60	1.5
CdZnS	250	0,2	2	30	75	1.9
CdZnS	250	0,2	2	30	75	2.27
CdZnS	250	0,2	2	30	90	2.4
CdZnS	250	0,2	2	30	75	2.9

Çizelge 3.1'den görüldüğü gibi püskürtme süresi arttıkça, elde edilen filmlerin kalınlıklarında arttığı söylenebilir. Bu durumun bakır blok üzerine yerleştirilen cam tabanlar üzerindeki film oluşumunun homojen olmayan bir dağılıma sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Örneğin, 45 dakikalık püskürtme sonucunda merkezden biraz daha uzakta seçilen bir filmin kalınlığı  $0.8\mu\text{m}$ , merkeze daha yakın fakat püskürtme süresi 30 dakika olan bir film seçildiğinde kalınlığı  $1.16\mu\text{m}$  olduğu görülmektedir.

## 4. X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

### 4.1. Giriş

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

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

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

### 4.2. X-Işını Kırınımı

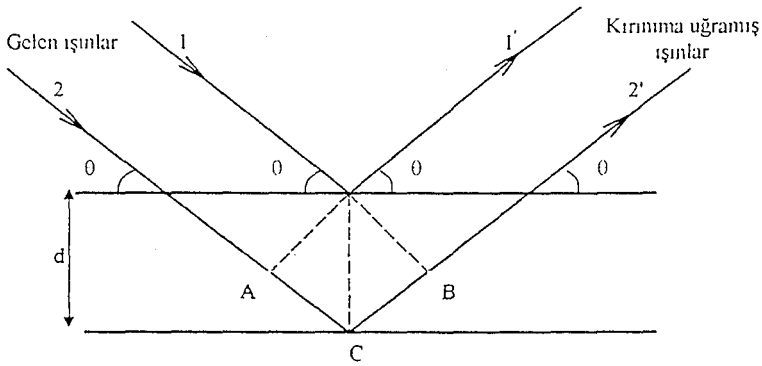
Materyallerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyu ile ters orantılıdır ve enerjisi  $E=hc/\lambda$ 'dır. Dalga boyu ise 0.1Å ile 100Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0.2 Å ile 2.5 Å arasındaki dalga boylu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

X-ışınlarının kristalde kırınımına uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. Bir kristale x-ışını gönderildiği zaman, kristaldeki

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

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

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



Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması

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

ile verilir. Yani,

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

olur. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir.

Burada;

$d$ , kristal düzlemleri arası uzaklığı,

$m$ , tam sayıyı

$\lambda$ , ışının dalga boyunu göstermektedir.

X-ışınları kristalografisinde genellikle  $m=1$  alınır. Çünkü kırınımına uğrayan ışının şiddeti hızla azalmaktadır.

X-ışını kırınım verileri çeşitli yöntemler kullanılarak belirlenir. Bu yöntemler arasındaki farklılıklar, kullanılan numune ve ışıktan kaynaklanmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan toz yönteminde, toz haline getirilmiş kristal örnekleri pek çok sayıda olacak şekilde bir arada toplanır. Sonra üzerlerine belirli bir doğrultudan tek dalga boylu x-ışını demeti düşürülür. Bragg açısı değişkendir. Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen CdZnS filmleri, polikristal yapıda olduğundan toz yöntemi kullanılarak x-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir.

### 4.3 CdZnS Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

CdZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Rigaku Rint 2000 serisi X-Ray Diffractometer model x-ışını cihazında  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$  dalga boylu  $\text{CuK}_{\alpha}$  ışını kullanılarak  $0^{\circ} \leq 2\theta \leq 40^{\circ}$  sınır değerlerinde incelenmiştir. Bu desenlerin incelenmesinden, filmlerin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir.

Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde pik şiddetleri ve genişlikleri filmler arasında farklılıklar ortaya çıkarmaktadır. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan piklerde kristallenme iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan piklerde kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Bu çalışmada elde edilen CdZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerinde parantez içinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri belirtilmiştir.

Şekil 4.2'de  $250 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  taban sıcaklığında  $1,5\mu\text{m}$  kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninde  $\text{Cd}_{7,23}\text{Zn}_{2,77}\text{S}$  filminin hegzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir. Kırınım deseninde

$2\theta=25.42^\circ$ ,  $27.12^\circ$  ve  $28.47^\circ$  değerlerindeki pikler (100), (002) ve (101) miller indislerine sahiptirler.

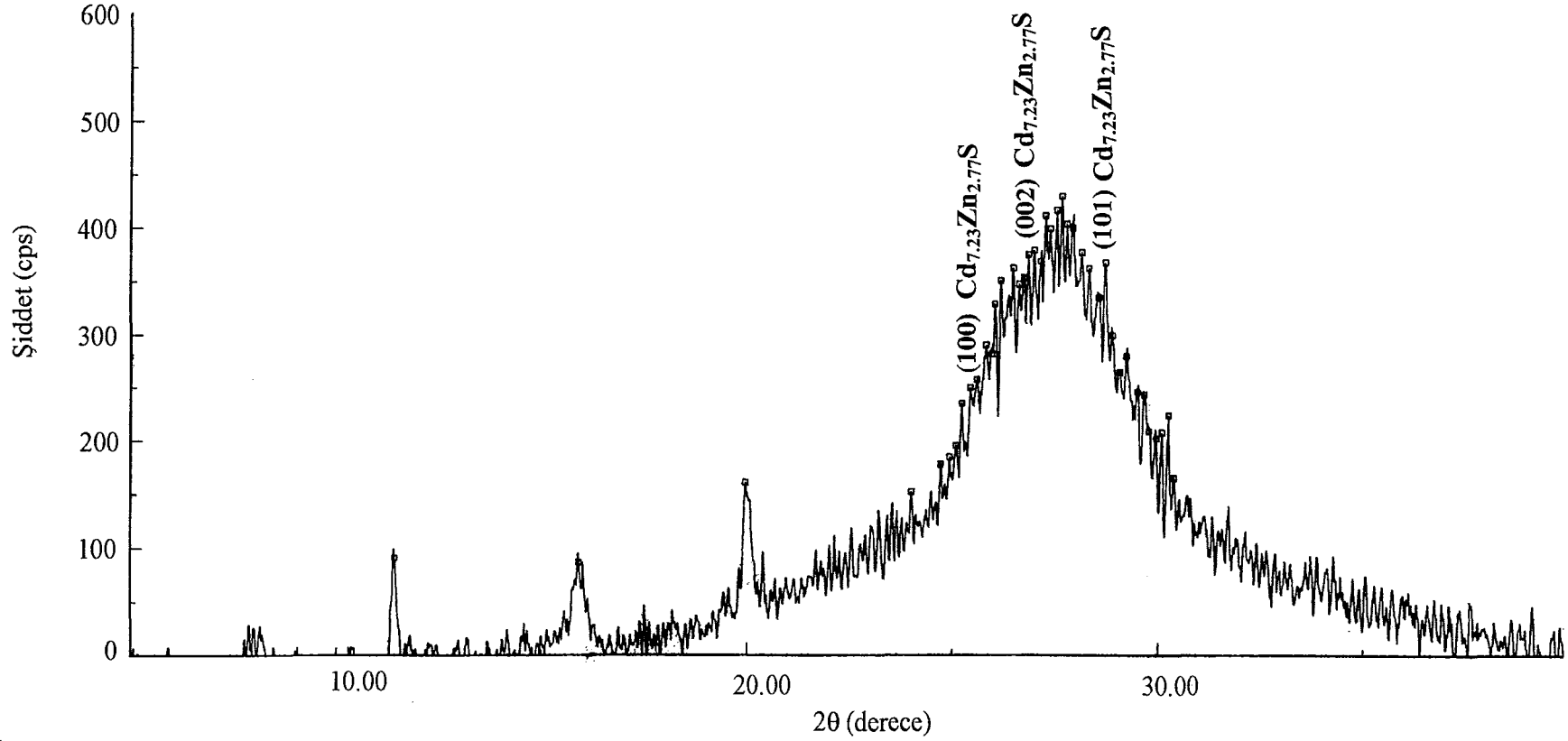
Şekil 4.3'de  $250 \pm 5$  °C taban sıcaklığında  $0,5\mu\text{m}$  kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseni incelendiğinde pik şiddeti küçük ve genişliği büyük bir pik görülmektedir. Bu pik bize kristallenmenin iyi olmadığını göstermektedir.

Şekil 4.4'de  $250 \pm 5$  °C taban sıcaklığında  $1,4 \mu\text{m}$  kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninde hegzagonal (wurtzite) yapıda ZnS bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. CdZnS bileşiğine ait pikler tespit edilememiştir. Bu kırınım deseninde  $2\theta=28.58^\circ$  ve  $29.25^\circ$  değerlerindeki pikler (008) ve (104) miller indislerine sahiptirler.

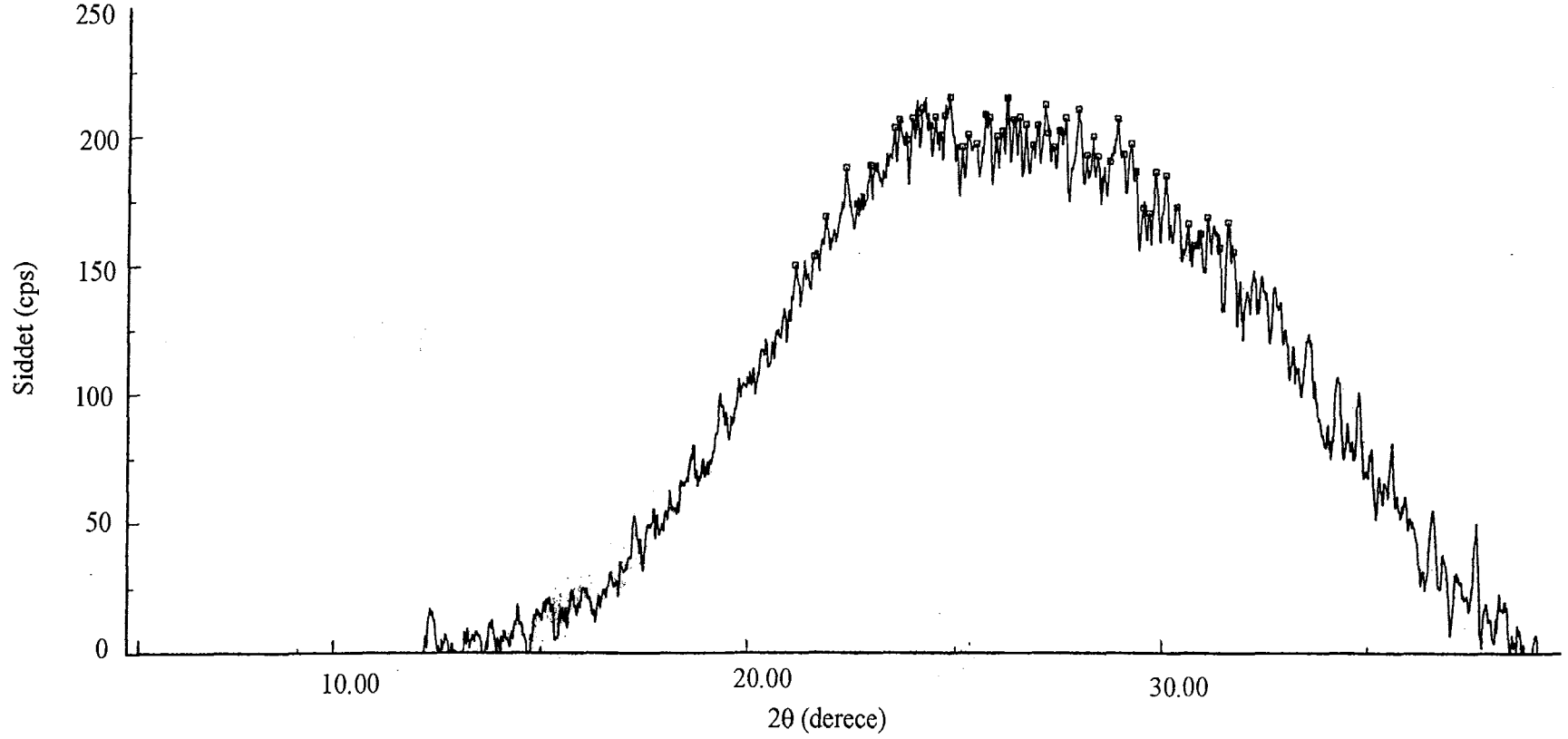
Şekil 4.5'de  $250 \pm 5$  °C taban sıcaklığında  $1,9\mu\text{m}$  kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninde hegzagonal yapıda  $\text{Cd}_{7,23}\text{Zn}_{2,77}\text{S}$  bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. Bu kırınım deseninde  $2\theta=25.42^\circ$ ,  $26.94^\circ$  ve  $28.63^\circ$  değerlerindeki pikler (100), (002), ve (101) miller indislerine sahiptirler.

Şekil 4.6'da  $250 \pm 5$  °C taban sıcaklığında  $2,9\mu\text{m}$  kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım desenini göstermektedir. Kırınım deseninde hegzagonal yapıda  $\text{Cd}_{7,23}\text{Zn}_{2,77}\text{S}$  bileşiğine ait pikler tespit edilmiş ve bu pikler  $2\theta=25.67$ ,  $26.94$  ve  $28.80^\circ$  de (100), (002) ve (101) miller indislerine sahiptirler.

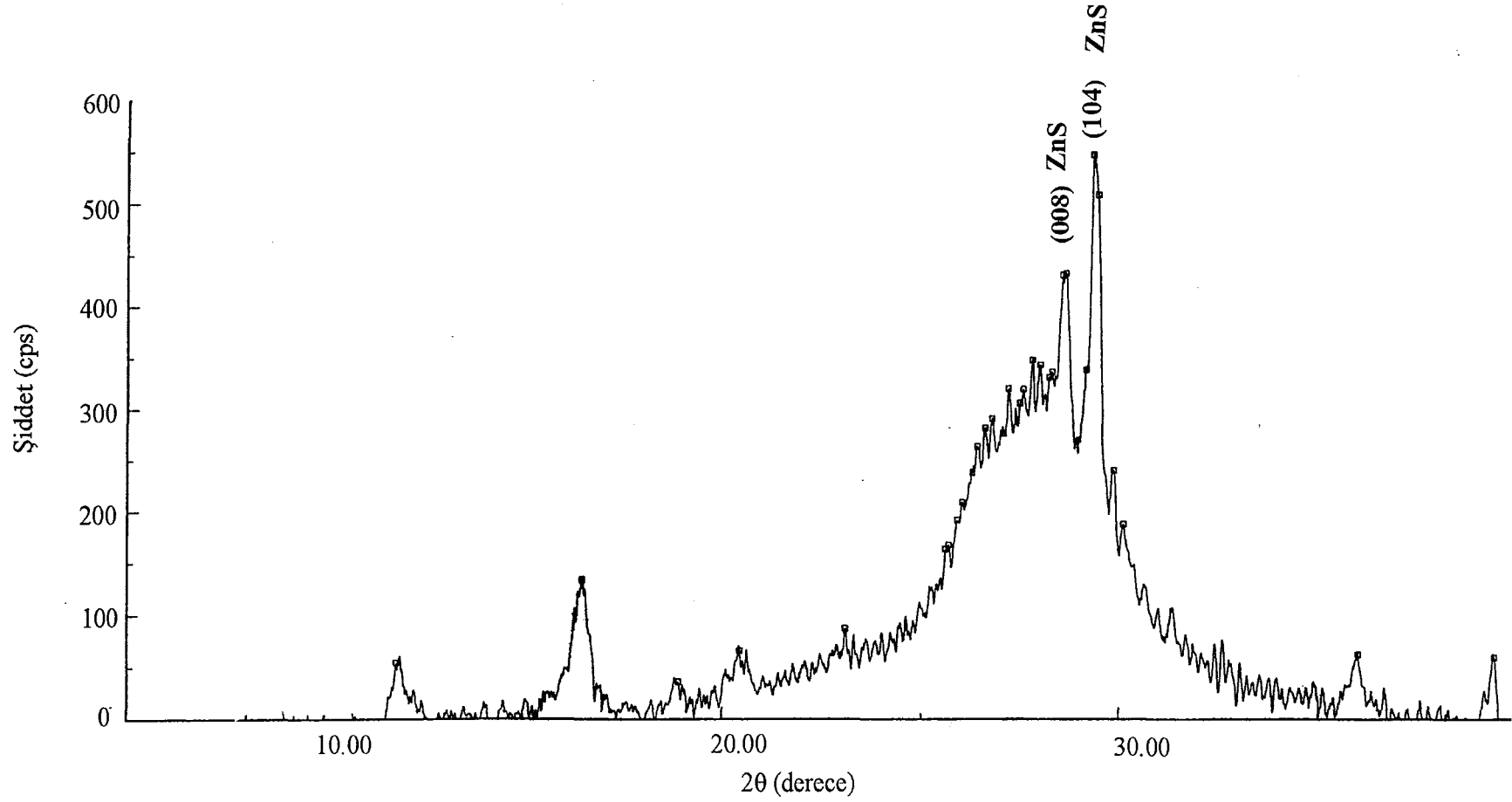
Kırınım desenleri incelendiğinde kalınlık arttıkça kristallenmenin daha iyi olduğu gözlenmektedir. Örneğin; kalınlığı  $0,5\mu\text{m}$  olan CdZnS filmde kristallenme iyi olmadığı halde kalınlığı  $2,9\mu\text{m}$  olan CdZnS filmde kristallenme çok daha iyidir.



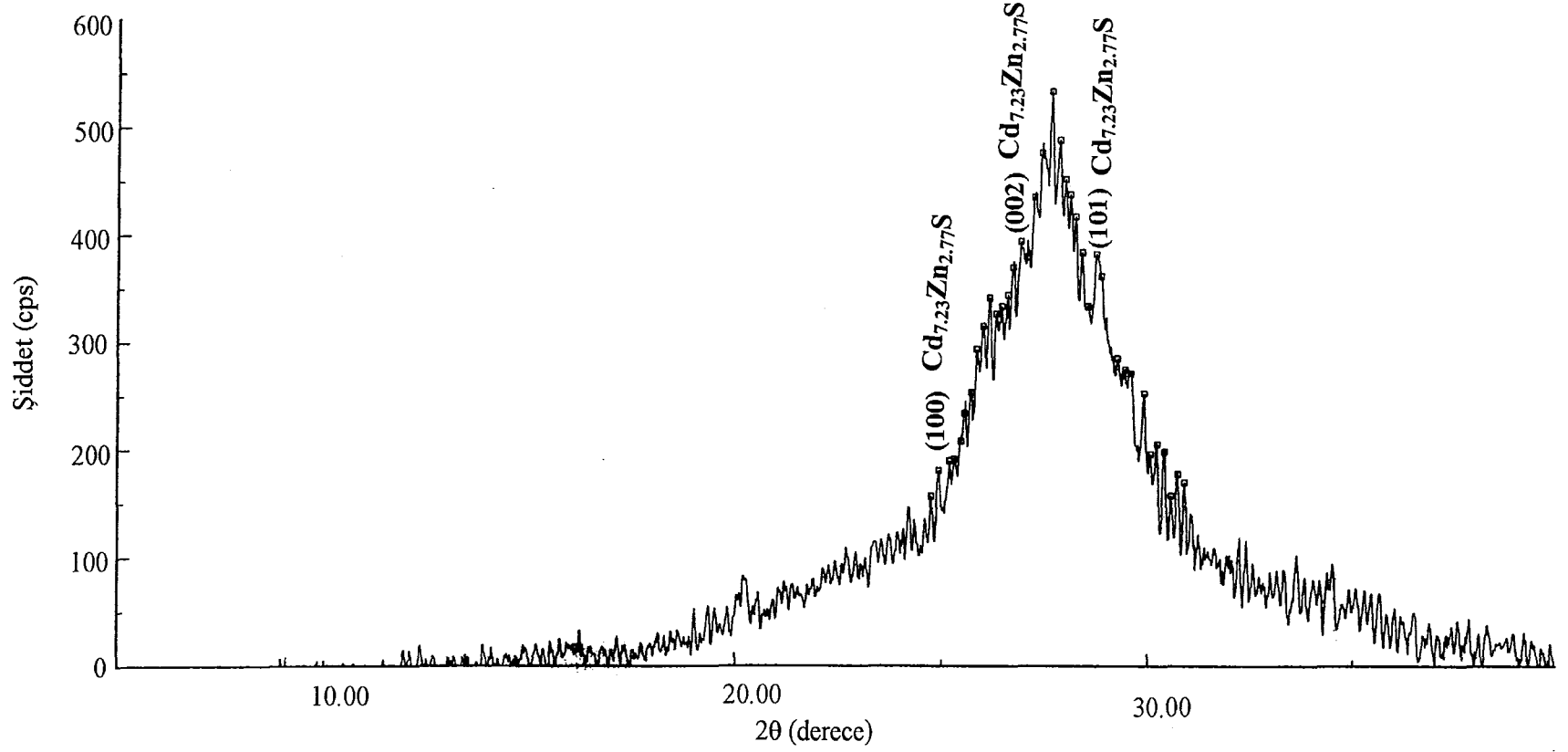
Şekil 4.2. 1,5µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni



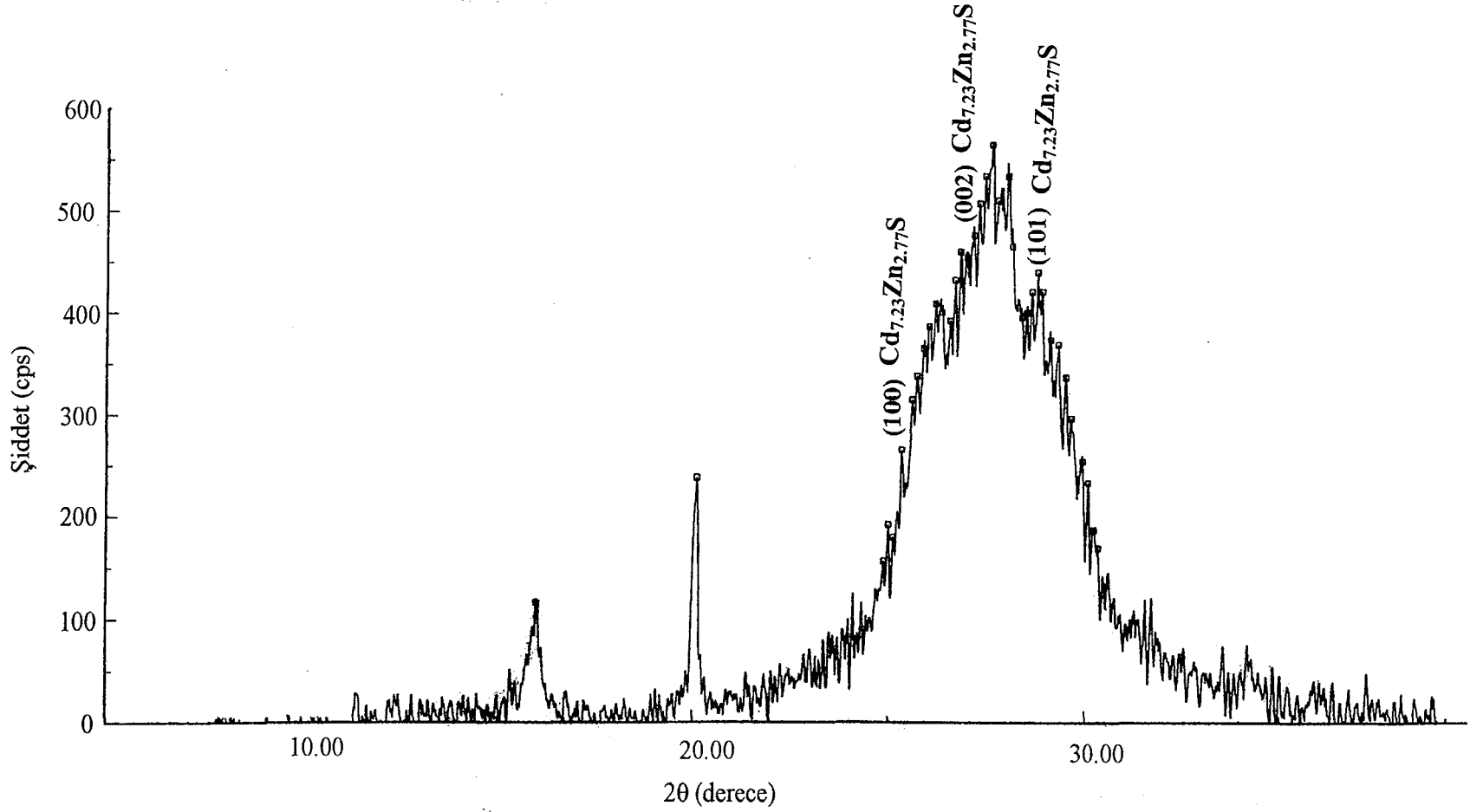
Şekil 4.3. 0,5µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.4. 1,4µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.5. 1,9µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.6. 2,9µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin x-ışını kırınım deseni

## 5.ABSORPSİYON

### 5.1. Giriş

Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, yarı saydam bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna ışının absorplanması denir. Materyaldeki moleküller bu ışınları absorplar ve materyali geçen ışın demeti ise bize materyal hakkında bilgi verir. Kullanılan malzeme tek bir atomdan oluşmadığından spektrumlar geniş bir absorpsiyon bandı halinde olacaktır.

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

$$I=I_0e^{-\alpha w} \quad (5-1)$$

şeklinde bir bağıntı olacaktır. Burada;

$I_0$ , materyale gelen ışının şiddeti

$I$ , materyali geçen ışının şiddeti

$\alpha$ , lineer absorpsiyon katsayısı

$w$ , materyalin kalınlığı

olarak tanımlanır. Absorpsiyonun maksimum olduğu materyali geçen ışının şiddeti sıfır ( $I=0$ ) olacaktır.

### 5.2. Absorpsiyon Olayı

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

Bunlar;

- (a) temel absorpsiyon olayı
- (b) eksitonların absorpsiyonu
- (c) serbest taşıyıcıların absorpsiyonu
- (d) katkı atomlarının (impurity) absorpsiyonu
- (e) sıcak elektron (hot electron) yardımıyla absorpsiyon

- (f) eşelektronik tuzaklara (isoelectronik trap) bağlı absorpsiyon
- (g) akseptör-donör arası geçişler
- (h) bant içi (intraband) geçişler
- (i) örgü absorpsiyonudur.

Bu absorpsiyon olaylarından bazıları aynı anda birlikte gerçekleşebilir. Absorpsiyon spektrumlarını incelemek materyalin bant yapısı hakkında bilgi vereceğinden, dc özellikleri incelemede de ipucu olacaktır. Çünkü absorpsiyon spektrumları ışın ile, dc ölçümler ise akım ile uyarmayla gerçekleşmektedir.

### 5.2.1. Temel Absorpsiyon

Banttın banda geçişi temsil eden temel absorpsiyon olayı, valans bandındaki bir elektronun materyale gelen ışıdan bir foton absorplayarak iletim bandına geçmesi olarak adlandırılabilir (Şekil 5.1.a). Bunun için fotonun enerjisinin yasak enerji aralığına en az eşit veya ondan büyük olması gerekir. Gelen fotonun frekansı  $\nu$  ise,

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

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

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

olmalıdır. Burada;

$h$ , Planck sabitini

$c$ , ışık hızını göstermektedir.

Gelen ışının absorplama sınırı ise  $\nu_0$  frekansında gerçekleşir ve  $\nu_0 \geq E_g/h$  frekansı absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.

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

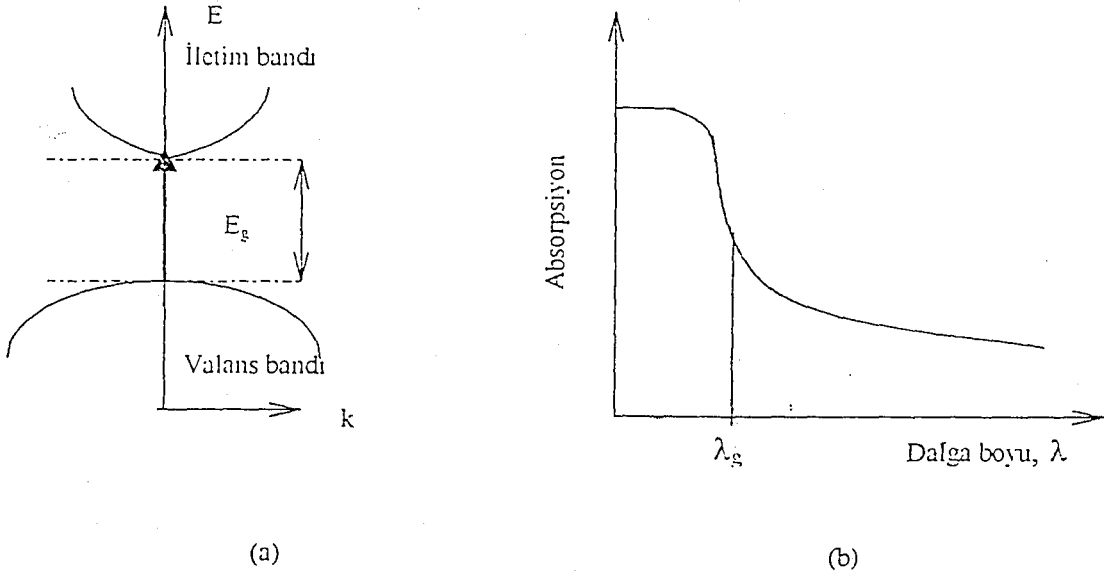
Şekil 5.1.b'de yarıiletken için temel absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Şekil 5.1.b'den görüldüğü gibi  $\lambda_g$  dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren

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

Temel absorpsiyon sınırında yarıiletkenlerde,

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

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



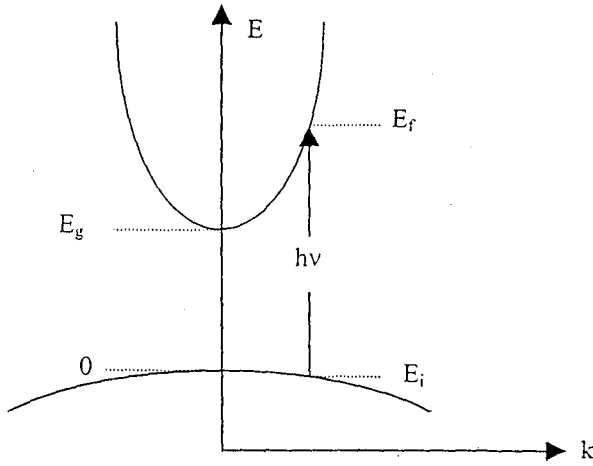
Şekil 5.1. a) Bir yarıiletkende temel absorpsiyon olayı

b) Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu

### 5.2.1.1. Direkt Bant Geçiş

İletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji momentum uzayında aynı  $k$  değerinde ise ( $\Delta k=0$ ) bu tür geçişlere direkt bant geçişi denilmektedir.

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



Şekil 5.2. Bir yarıiletkenin direkt bant geçişinin şematik gösterimi

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

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

olarak ifade edilir. Parabolik bantlarda ise

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

ve

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

şeklinde yazılabilir. Burada;

$m_e^*$ , elektronun etkin kütlesi

$m_h^*$ , holün etkin kütlesini göstermektedir.

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

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

elde edilir.

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

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

ifadesiyle bağlıdır. Buradaki  $A^*$  değeri,

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

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

### 5.2.1.2 İndirekt Bant Geçişi

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

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

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

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

ile verilir.

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

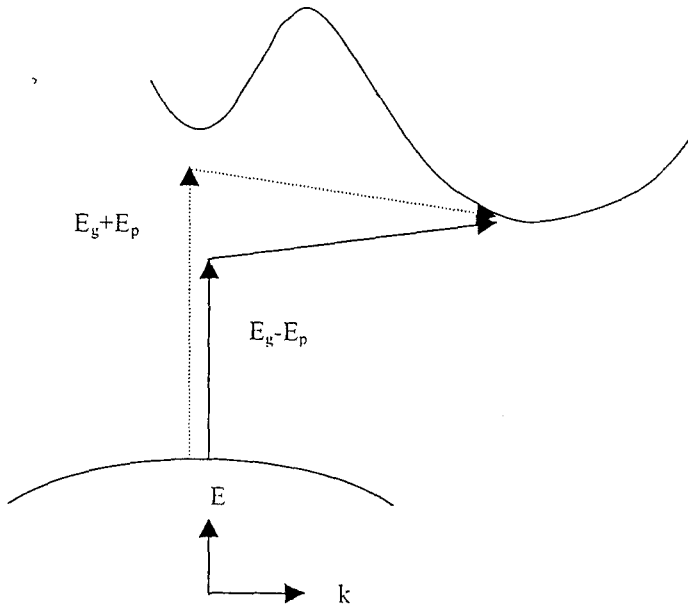
$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} \quad (5-12)$$

ile verilir.

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

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

ile verilir. Burada, indirekt vadiler arası indirekt geçişler (Şekil 5.3.a) için  $n=2$ , direkt vadiler arası indirekt geçişler (Şekil 5.3.b) için  $n=3$  alınır.



Şekil 5.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişinin şematik gösterimi

Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonunun olması durumunda,

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

ile verilir.

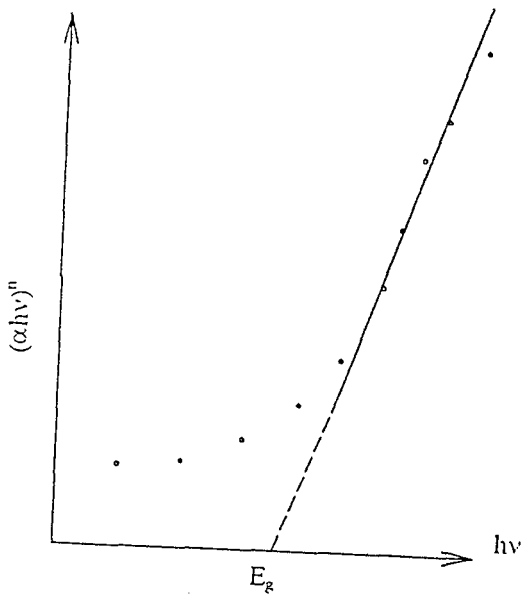
Çok düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu küçük olacağından,  $\alpha_a$  da küçük olacaktır.  $\alpha_a$  ve  $\alpha_e$  absorpsiyon katsayıları sıcaklığa bağlıdır. Absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ 'nın karekökünün,  $h\nu$ 'ye lineer olarak bağlılığı Şekil 5.4'te verilmektedir. Böyle bir grafikte  $\alpha=0$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

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

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

$$\alpha(h\nu) \approx (h\nu - E_g)^n \quad (5-15)$$

ile verilmiştir.



Şekil 5.4.  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre değişimi

Bu yöntemde  $(\alpha hv)^n$ 'nin  $hv$ 'ye göre değişimi çizilir (Şekil 5.4). Grafiğin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun  $hv$  eksenini kestiği noktanın  $((\alpha hv)^n=0$ 'da) enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığı değerini verir. Materyal  $n=2$ ; 3 ise direkt bant aralığına,  $n=1/2$ ;  $3/2$  ise indirekt bant aralığına sahip olacaktır.

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

Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları 200-900nm arasında tarama bölgesi olan Shimadzu UV-2001 PC UV-VIS Scanning Spectrophotometer cihazında elde edilmiştir.

Elde edilen CdZnS filmlerinin oda sıcaklığında alınan absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak ve denklem (5-15) kullanılarak;  $n=1/2$ ,  $3/2$ , 2, 3 alınmak üzere  $(\alpha hv)^n$ 'nin  $(hv)$ 'ye karşı grafikleri çizilmiştir.  $n=2$  için en uygun grafikler elde edildiğinden, geçişler direkt geçişlerdir. Direkt geçişlerin gözlemlendiği bölgelerde bir doğru elde edileceğinden bu doğrunun  $hv$  eksenini  $(\alpha hv)^2=0$ 'da kestiği noktanın  $(hv-E_g)=0$  ve  $hv=E_g$  ) enerji değerinden o yarıiletkenin yasak enerji aralığı tayin edilmiştir. Elde edilen filmlerin yasak enerji aralıklarınının 2.71-3.05eV arasında değiştiği belirlenmiştir.

Şekil 5.5'te 1.4 $\mu$ m kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede de  $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 600nm dalga boyundan başlayarak 380nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermektedir. Bu absorpsiyon sınırının dışında 450nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında materyal hemen hemen geçirgen, 380nm dalga boyundan daha küçük dalga boylarında ise kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermiştir (Şekil 5.5.a). Şekil 5.5.b'deki grafiğin lineer kısmının  $hv$  eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı  $E_g=2.86$ eV olarak bulunmuştur.

Şekil 5.6'da 1.9 $\mu$ m kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede  $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 601nm dalga boyundan

başlayarak 394nm dalga boyuna doğru hızlı bir artış göstermektedir. Şekil 5.6.b'deki grafikten yasak enerji aralığı  $E_g=2.71\text{eV}$  olarak bulunmuştur.

Şekil 5.7'de  $1.5\mu\text{m}$  kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede de  $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 600nm dalga boyundan foton enerjisine bağlı olarak 370nm dalga boyuna kadar keskin bir artış göstermiştir. Şekil 5.7.b'de görülen grafikten yasak enerji aralığı  $E_g=2.97\text{eV}$  olarak bulunmuştur.

Şekil 5.8'de  $2.9\mu\text{m}$  kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede de  $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 600nm dalga boyundan 394nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Şekil 5.8.b'deki grafikten yasak enerji aralığı  $E_g=2.84\text{eV}$  olarak bulunmuştur.

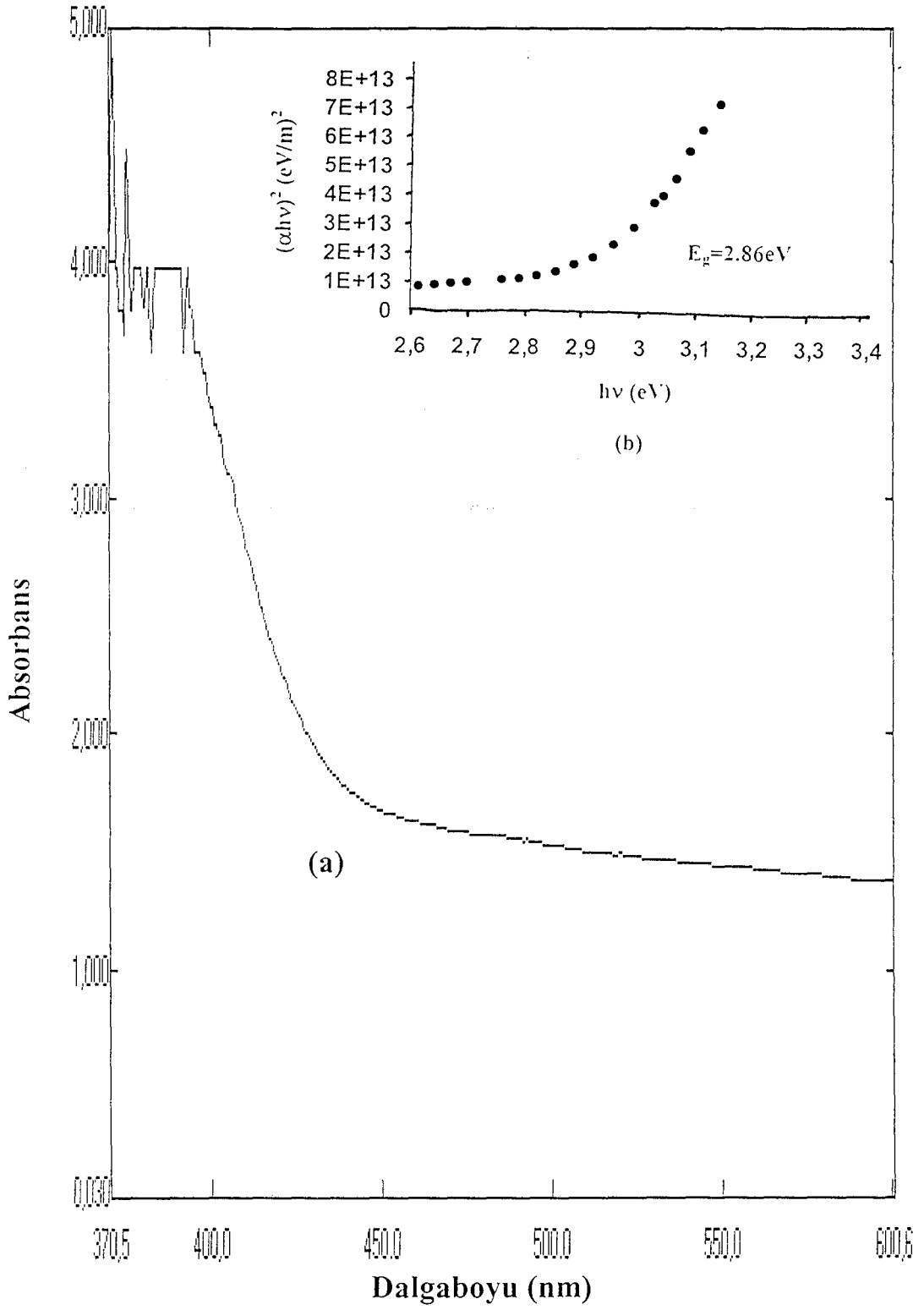
Şekil 5.9'da  $0.5\mu\text{m}$  kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede de  $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 600nm dalga boyundan 307 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Şekil 5.9.b'deki grafikten yasak enerji aralığı  $E_g=3.05\text{eV}$  olarak bulunmuştur.

Elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bütün filmler direkt bant aralığına sahiptir.

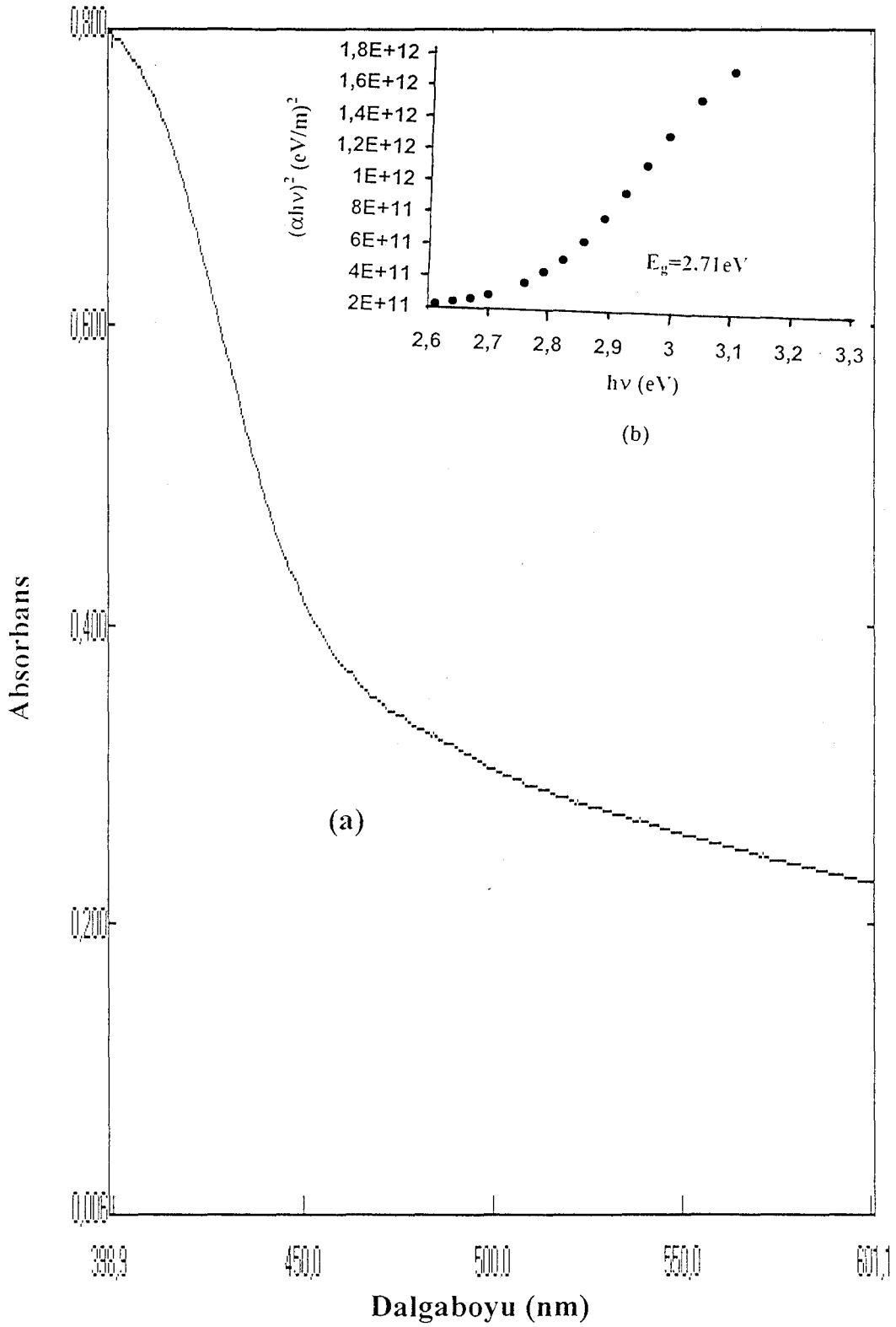
Çizelge 5.1. Çeşitli kalınlıklarda elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları

Materyal	Filmin kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	Yasak Enerji Aralığı (eV)
$\text{Cd}_{7.23}\text{Zn}_{2.77}\text{S}$	1.9	2.71
$\text{Cd}_{7.23}\text{Zn}_{2.77}\text{S}$	2.9	2.84
$\text{Cd}_{7.23}\text{Zn}_{2.77}\text{S}$	1.4	2.86
$\text{Cd}_{7.23}\text{Zn}_{2.77}\text{S}$	1.5	2.97
$\text{Cd}_{7.23}\text{Zn}_{2.77}\text{S}$	0.5	3.05

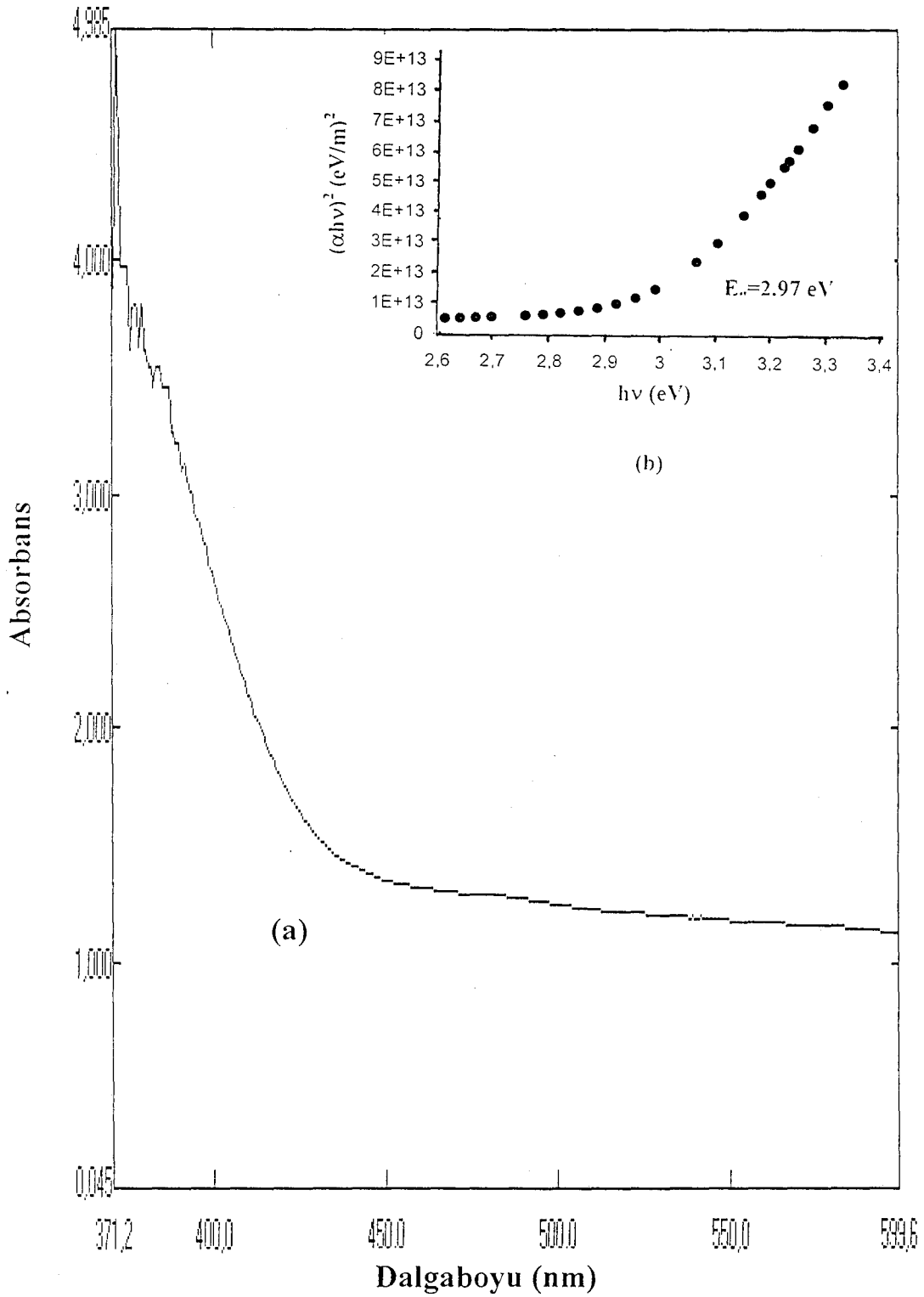
Elde edilen filmlerin temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak hesaplanan Çizelge 5.1'deki yasak enerji aralığı değerlerine bakıldığında, filmlerin kalınlıklarında görülen artış, yasak enerji aralıklarında herhangi bir artışa veya bir azalışa neden olmamaktadır.



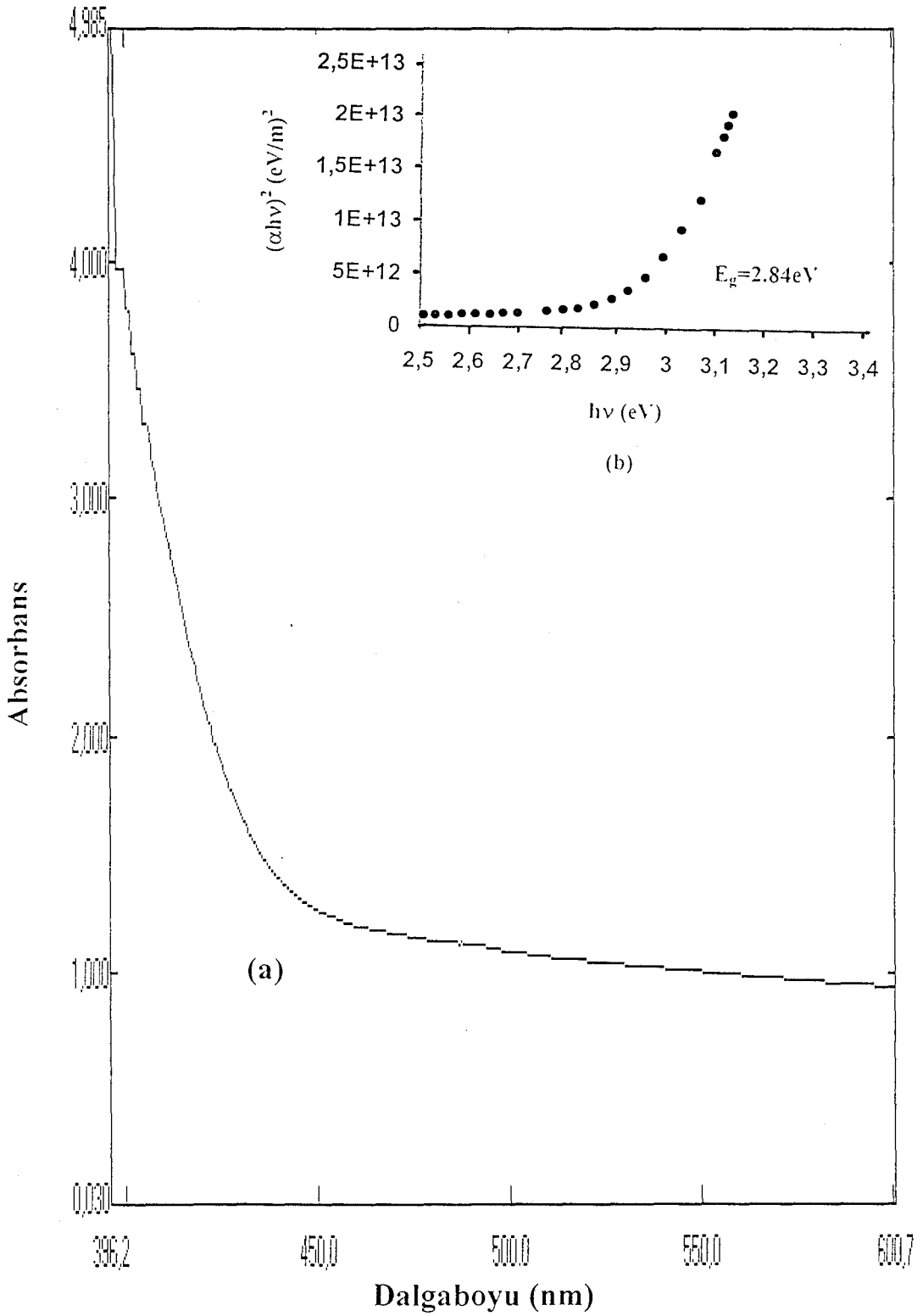
Şekil 5.5. 1,4µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$  değişimi



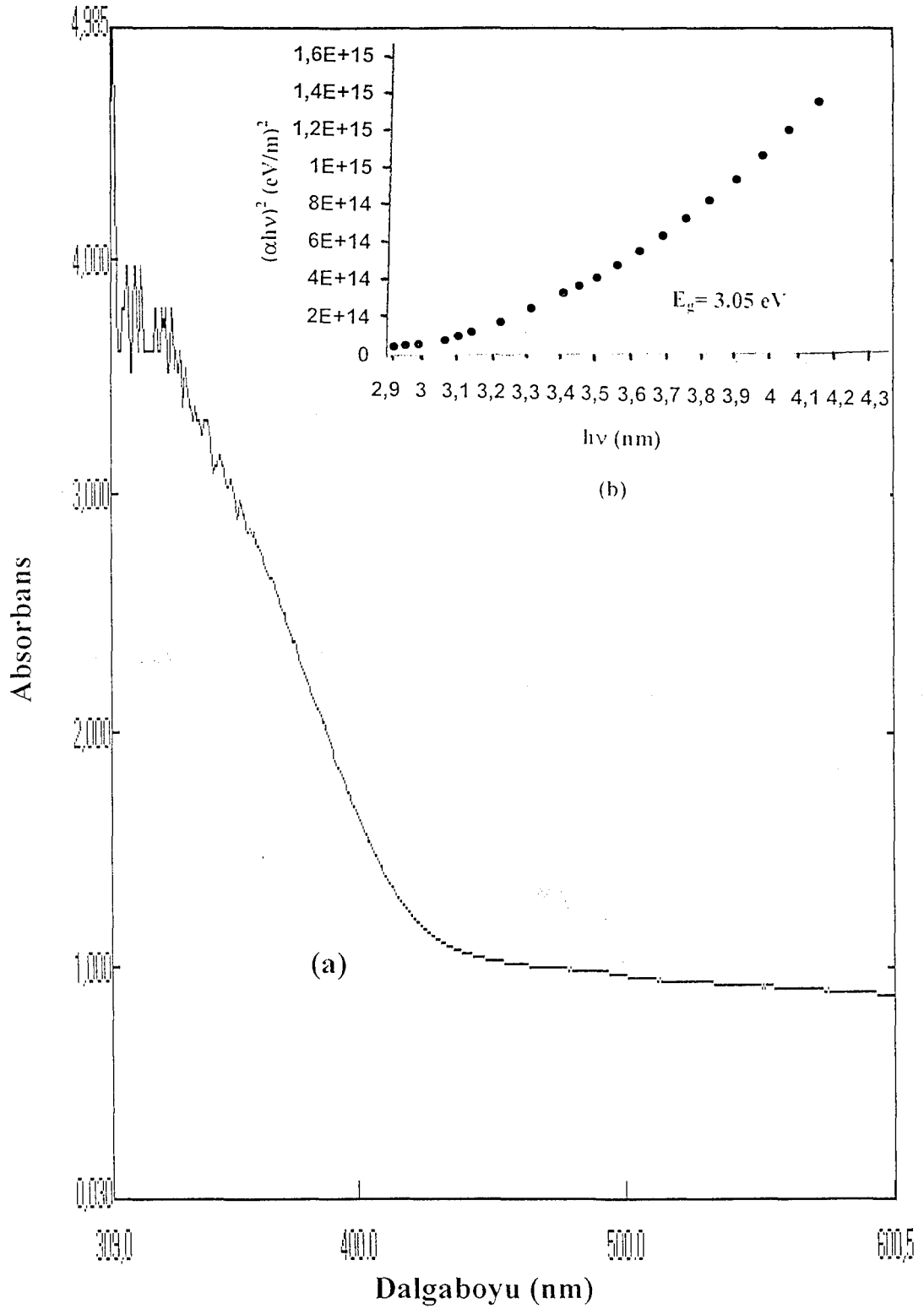
Şekil 5.6. 1,9 $\mu$ m kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi



Şekil 5.7. 1,5µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi



Şekil 5.8. 2,9 $\mu\text{m}$  kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi



Şekil 5.9. 0,5µm kalınlığında elde edilen CdZnS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi

## 6. DC İLETKENLİK

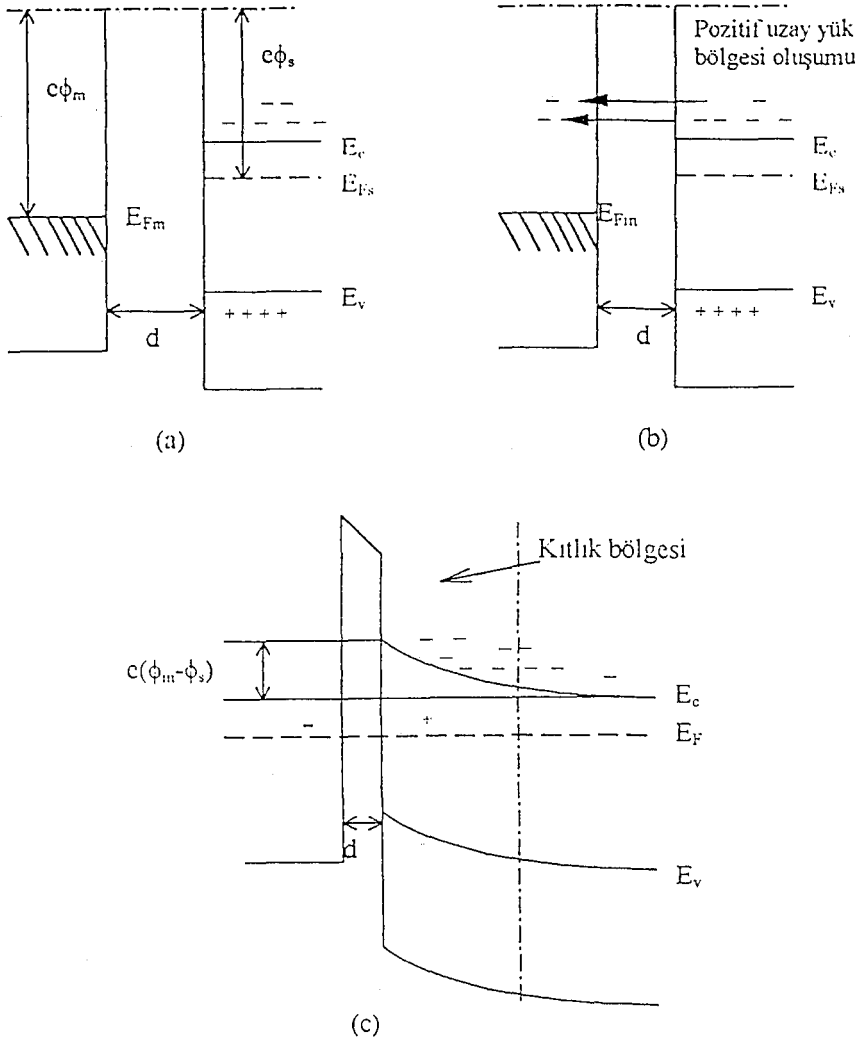
### 6.1.Giriş

Bir yarıiletken filmin elektriksel iletim özelliklerini belirleyebilmek için metal-yarıiletken-metal yapıyı oluşturmak gerekir. Bu çalışmada elde edilen CdZnS yarıiletken filmler üzerine altın metali buharlaştırılarak düzlemsel formda Au-CdZnS-Au yapılar oluşturulmuştur. Metal kontaklar yardımıyla metal-yarıiletken-metal yapının elektriksel özellikleri incelenir ve elde edilen I-V karakteristiklerinden yararlanılarak yarıiletken film hakkında bilgi edinilebilmektedir.

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

### 6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar

İş fonksiyonları farklı yarıiletken ile metal kontak yapıldığında, materyaller arasında geçici bir akım oluşur. Altın(Au), Bakır(Cu), Gümüş(Ag), ve İndiyum(In) metallerinin iş fonksiyonları sırasıyla 5.47, 5.10, 4.64 ve 4.09eV 'tur (Lide 1998).Yarıiletkenin iş fonksiyonun metalin iş fonksiyonundan büyük veya küçük olmasına göre iki şekilde metal-yarıiletken kontak oluşur. Şekil 6. 1 'de metal ile n tipi yarıiletken arasındaki ( $\phi_m > \phi_s$ ) kontak görülmektedir.



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

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



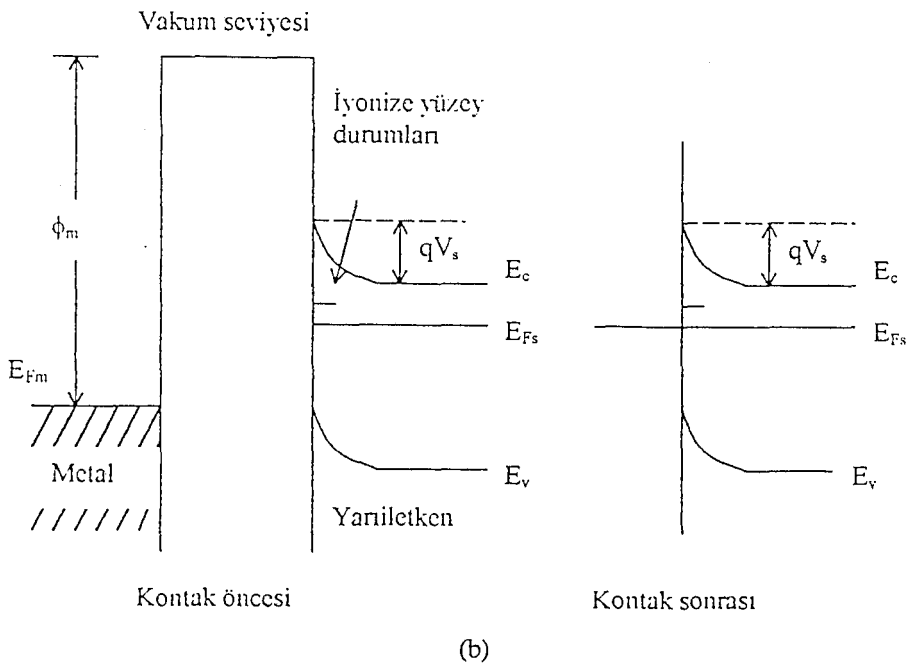
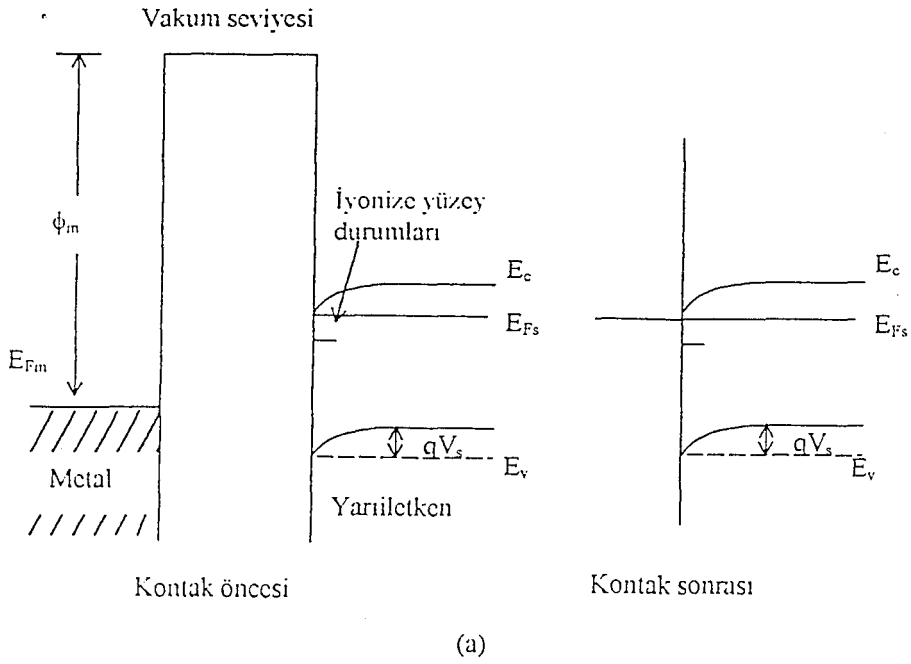
ihtiyacı kadar yükü kolayca verebilir. Böyle özelliğe sahip kontak, ohmik kontak olarak adlandırılır. Ohmik kontak serbest taşıyıcılara bir engel oluşturmaz. Ohmik kontağı geçen taşıyıcılar, uygulanan voltajın büyük bir bölümünde ohm kanununa uyarlar.

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

Yüzey durumlarından yarıiletkenin iletim bandına olan yük transferi denge sağlanıncaya kadar devam eder. Enerji bantlarındaki kıvrılmanın derinliği yüzeyden itibaren yaklaşık  $1000\text{\AA}$ 'dur (Many ve ark. 1971).

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

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



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

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

space-charge-limited akımları gözlenmiştir.

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

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

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

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

ile verilir (Kao ve Hwang 1979). Burada;

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

$\rho$ , space-charge yoğunluğunu,

$\epsilon_0$ , boşluğun bağıl dielektrik sabitini ve

$\epsilon_r$  materyalin bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.

Akım yoğunluğu ise

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

şeklinde ifade edilir. Burada;

$\mu_e$  : elektronun mobilitelerini,

$\sigma$  : materyalin iletkenliğini göstermekte ve

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

Tuzaklı elektronların yoğunluğu  $n_t(x)$ ,

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

ile verilir. Burada;

$E_0$ , tuzak enerji seviyesinin üst sınırını,

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

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

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

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

ile verilir. Burada;

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

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

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

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

elde edilir.

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

ve buradan akım yoğunluğu

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \varepsilon_0 \varepsilon_r}{d^3} V^2 \quad (6-7)$$

elde edilir. Burada;

$d$ , iki metal kontak arasındaki mesafeyi göstermektedir.

Bu denklem “Mott-Gorney square law” olarak bilinir (Lambert ve Mark 1970; Kao ve Hwang 1979 ve Zor ve Hogarth 1987).

Bu durumda uygulanan düşük voltajlarda ohm kanunu denklem (6-2) ile verilmektedir. Voltajı arttırmaya başlarsak enjekte edilen serbest elektron yoğunluğu artar ve  $n_0$  serbest yoğunluğuna yaklaşır. Bu ana kadar ohm kanunundan önemli bir sapma yoktur. Ohmik iletimden SCL iletimine geçişin olduğu noktada akım yoğunlukları eşit olacağından denklem (6-2) ile denklem (6-7) birleştirilirse,

$$en_0 \mu_e \frac{V}{d} = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \varepsilon_0 \varepsilon_r V^2}{d^3} \quad (6-8)$$

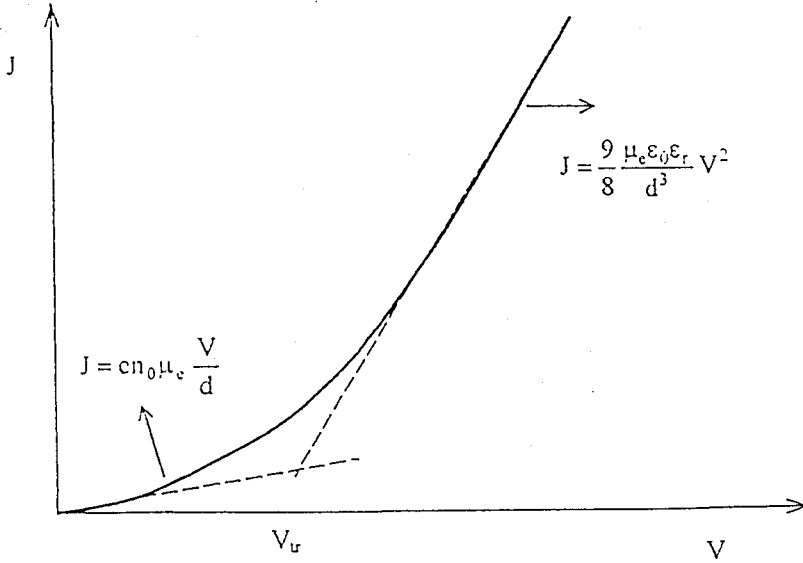
ifadesi yazılabilir. Tuzaksız yapı için ohmik iletimden SCL iletimine geçiş voltajı  $V_{tr}$ ,

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

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

Kristaller saf halde bulunmadıklarından yapılarında kusurlar ve safsızlıklar bulunur. Bu safsızlıklara ait enerji seviyeleri de, enerji aralığında yer alarak elektron tuzakları gibi davranırlar. İletim bandındaki elektronlar da bu seviyelere

düşerler. Tuzaklar, Fermi enerji seviyesinin üstünde ise sığ tuzak (shallow trap), Fermi enerji seviyesinde veya altında ise derin tuzak (deep trap) adını alır. Bu durumda SCL iletimini sığ tuzaklar ve derin tuzaklar için ayrı ayrı incelemek yerinde olacaktır.



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

### 6.3.1. Sığ tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim

Denklem (6-7) yarıiletken materyalde tuzakların olmadığı veya tamamen dolu olduğu durumu tanımlar. Bu tuzakların kaynağı küçük bağlanma enerjisine sahip sığ seviyede bir donör grubu olabilir. Tuzakların var olduğu durumda serbest taşıyıcı yoğunluğunun, toplam taşıyıcı (serbest ve tuzaklı) yoğunluğuna oranı

$$\theta_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_t} = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \quad (6-10)$$

ile verilir (Simmons 1971).

Burada;

$N_t$ , tuzak yoğunluğunu,

$E_t$ , iletim bandı altındaki enerji seviyesini göstermektedir.

Tuzaksız durum için  $n_t=0$  ve  $\theta_0=1$  olacaktır. Tuzakların varlığında ise  $\theta_0$  birden küçük hatta çok çok küçük olur. Sığ tuzaklar SCL akımını etkileyecektir. Bu durumda akım yoğunluğu denklem (6-7)'den  $\theta_0$  çarpanı kadar farklı olacaktır ve

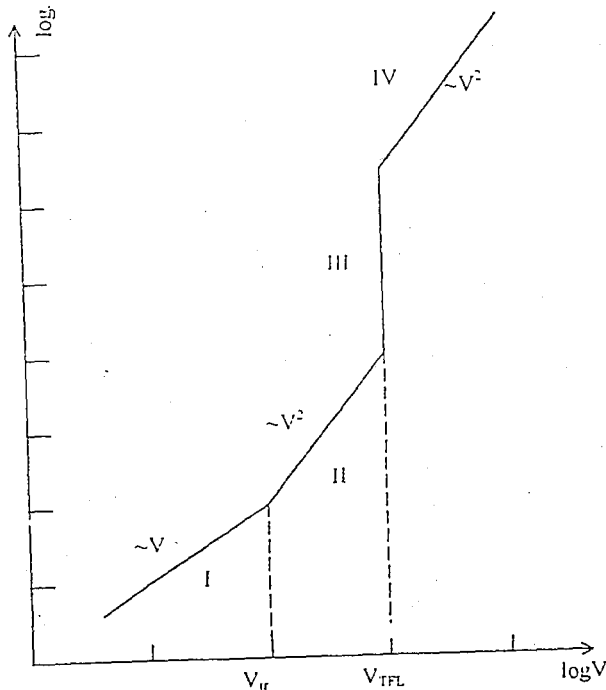
$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \varepsilon_0 \varepsilon_r \theta_0}{d^3} V^2 \quad (6-11)$$

ile verilir.

Ohmik bölgeden SCL iletme geçiş voltajı da denklem (6-9)'dan  $\theta_0^{-1}$  çarpanı kadar farklı olacaktır. Yani bu geçiş voltajı,

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{en_0 d^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \theta_0} \quad (6-12)$$

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



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

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

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

Şekil 6.5'te verilen II. bölgede voltajı arttırdığımızda, enjekte edilen serbest taşıyıcıların sayısı daha fazla olur. I. bölgeden II. bölgeye geçiş voltajı  $V_{tr}$  denklem(6-12) ile verilmektedir. Bu nedenle, bu bölgede tuzaklar etkili olup, serbest taşıyıcılar boş tuzaklar tarafından yakalanmaktadır. Bu bölgede akım  $V^2$  ile değişmektedir.

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

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

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{eN_t}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6-13)$$

ile verilir ve integrali alınır,

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

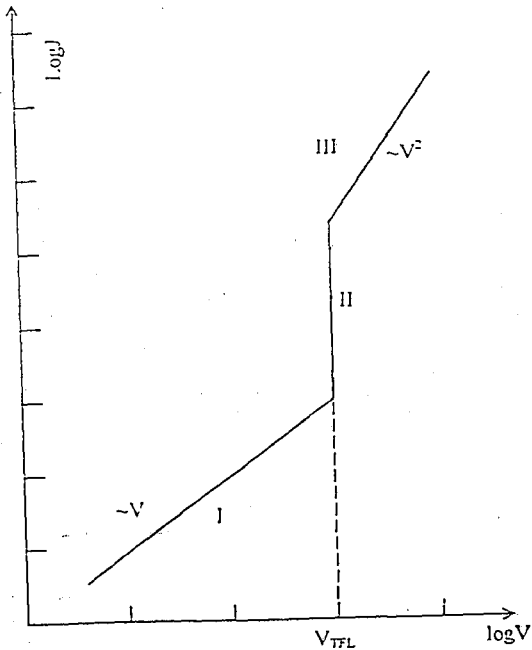
elde edilir. Buradan SCL bölgesinden TFL'ye geçiş voltajı olan  $V_{TFL}$ ,

$$V_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6-15)$$

olarak elde edilir (Lambert ve Mark 1970 ve Kao ve Hwang 1979).

### 6.3.2. Derin Tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim

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



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

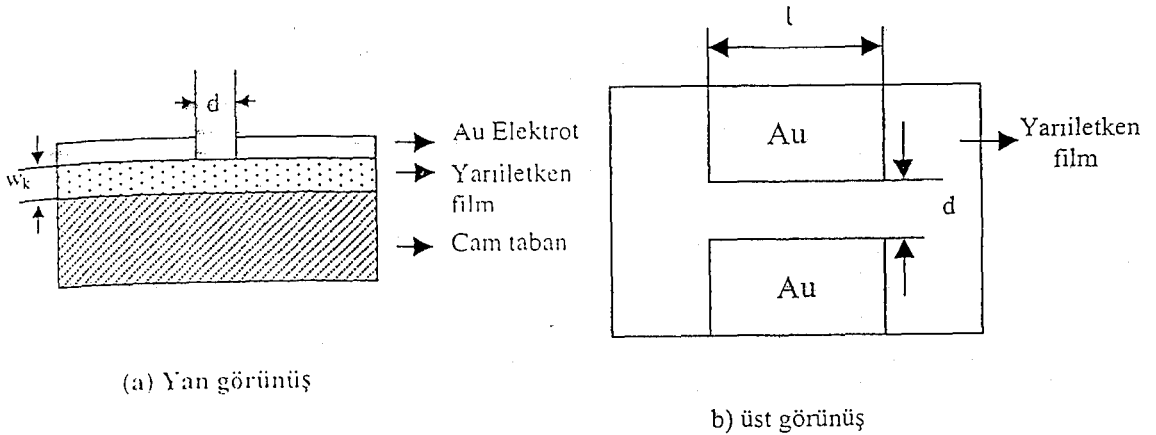
$$V_{TFL} = \frac{e(N_t - n_0)d^2}{2\epsilon_0\epsilon_r} \quad (6-16)$$

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

#### 6.4. CdZnS Filmlerinde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması

Yarıiletken materyallerin dc iletkenlik özellikleri hakkında bilgi elde edinebilmek için metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulması gereklidir. Filmler üzerine metal elektrotlar Şekil 6.5'deki gibi düzlemsel formda, Leybold Heraus 300 Univex model vakumda kimyasal buhar depolama deney setinde yapılmıştır.

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



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

Metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulurken, iki metal kontak arasında kalacak olan yarıiletken bölge, alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Açıkta kalan kısımlara vakumda kimyasal buhar depolama yöntemi ile,  $10^{-5}$  torr basınçta, yaklaşık  $5000\text{\AA}$  kalınlığında altın elektrot buharlaştırılarak Au-CdZnS-Au yapılar oluşturulmuştur. Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda elektrotlar arası

uzaklık (d) ve altın elektrot boyları (l) Wild M37 stereo diseksiyon mikroskobu yardımıyla ölçülmüştür.

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

Çizelge 6.1'de elde edilen Au-CdZnS-Au yapıların  $w_k$ , d, l, ve s (filmin kalınlığı ( $w_k$ ) ile elektrot boyunun (l) çarpımı) değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.1. Elde edilen Au-CdZnS-Au yapıların  $w_k$ , d, l ve s değerleri

Materyal	Film kalınlığı ( $w_k$ ) (cm)	d (cm)	l (cm)	s (cm)
Au-CdZnS-Au	$8,0 \cdot 10^{-7}$	0,12	0,72	$5,76 \cdot 10^{-7}$
Au-CdZnS-Au	$11,6 \cdot 10^{-7}$	0,15	0,65	$7,54 \cdot 10^{-7}$
Au-CdZnS-Au	$12,2 \cdot 10^{-7}$	0,1	0,65	$7,93 \cdot 10^{-7}$
Au-CdZnS-Au	$14,6 \cdot 10^{-7}$	0,17	0,70	$1,022 \cdot 10^{-6}$
Au-CdZnS-Au	$22,7 \cdot 10^{-7}$	0,15	0,70	$1,589 \cdot 10^{-6}$
Au-CdZnS-Au	$24,0 \cdot 10^{-7}$	0,15	0,71	$1,704 \cdot 10^{-6}$

### 6.5. Elde Edilen Au-CdZnS-Au Yapıların Akım-Voltaj Karakteristikleri

Elde edilen Au-CdZnS-Au yapıların akım-voltaj değişimi ölçümleri Hewlett Packard 4140B model pA meter/DC voltage Source ölçüm cihazında elde edilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında, karanlıkta ve atmosfer basıncı altında yapılmıştır. Cihazın ölçüm aralığı, uygulanan voltaj değerleri için 0-100 V ve akım değerleri için  $10^{-12}$ - $10^{-5}$  A arasında değişmektedir.

Uygulanan voltaj kademeli olarak artırılırken her bir voltaj değerinde yaklaşık 1dk bekletildikten sonra akım değeri okunmuştur. Elde edilen ölçüm sonuçlarından akım-voltaj değişimleri çizilmiştir (Şekil 6.8.-Şekil 6.14.).

Akım-voltaj grafiğinden yararlanarak oda sıcaklığında materyalin

iletkenliği ( $\sigma$ ), serbest taşıyıcı yoğunluğu ( $n_0$ ), tuzak yoğunluğu ( $N_t$ ) ve enerjisi ( $E_t$ ) hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda, elde edilen filmler için bağı dielektrik sabiti  $\epsilon_r=9$  (Lide 1998), iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu  $N_c=1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (Jonscher, 1983) ve elektron mobilitesi  $\mu=10 \text{cm}^2/\text{Vs}$  olarak alınmıştır. Yapılan bir çalışmada mobilite  $1-10 \text{cm}^2/\text{Vs}$  olarak bulunmuştur (Chynoweth 1979).

şekil 6.8'de Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Au-CdZnS-Au materyaline 0,01V değerinden başlayarak 100V'a kadar artan voltajlar uygulanmıştır. Akım-voltaj karakteristikleri incelediğinde 0,1V ile 30V arasında akımın voltajla  $I \sim V^{1.2}$  ile değiştiği ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Bu bölgede serbest taşıyıcıların yoğunluğu materyal içerisine enjekte edilen taşıyıcı yoğunluğundan fazladır. Ohmik iletim bölgesini, hızlı bir artışın olduğu trap-filled-limited bölgesi (34V-54V) izlemektedir. Bu voltaj aralığında, tuzakların tamamen dolduğu ve akımı serbest ve enjekte edilen yüklerin oluşturduğu söylenebilir. Akım-voltaj karakteristiğinde ohmik bölgenin trap-filled-limited bölgesinin izlemesi materyalin yapısında derin tuzakların varlığının bir kanıtıdır. Tuzak enerji seviyesinin iletim bandının altında ve fermi enerji seviyesi civarında yer alması derin tuzaklar olarak tanımlanmaktadır (Kao ve Hwang 1979 ve Lampert ve Mark 1970). Bu durumda 34V-54V voltaj bölgesinde  $E_F$  civarında derin tuzakların olduğu söylenebilir. TFL iletim bölgesini akımın  $I \sim V^{2.7}$  ile değiştiği trap-free iletim bölgesi izlemektedir. Trap-free iletim bölgesinde yükler tuzaklanırken enjekte edilen yüklerin sayısı artmaktadır ve bundan dolayı trap-free iletim bölgesindeki akımı serbest yükler ve enjekte edilen yükler oluşturmaktadır. Bu materyalin şekil 6.8'de verilen akım-voltaj grafiğinden yararlanarak ve denklem (6-2) yardımıyla ohmik bölgeden iletkenliği  $\sigma=13,83.10^{-5} (\text{ohm-cm})^{-1}$  ve serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0=8,63.10^{13} \text{cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. şekil 6.8'de verilen akım-voltaj grafiğinden  $V_{\text{TFL}}=34\text{V}$  olarak belirlenmiştir.  $V_{\text{TFL}}$  değerinin (6-16) denkleminde yerine yazılmasıyla, tuzak yoğunluğu  $N_t=9,17.10^{13} \text{cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. Tuzak enerjisi denklem (6-10) kullanılarak,  $E_t=0,38\text{eV}$  olarak hesaplanmıştır.

şekil 6.9'da Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Artan akım-voltaj değerini incelediğimizde 0,2V ile 100V arasında akımın voltajla  $I \sim V^{1.1}$  ile değiştiği ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir.

Şekil 6.9'da verilen akım-voltaj grafiğinden elektriksel iletkenlik  $\sigma = 8,33.10^{-5}$  (ohm-cm)<sup>-1</sup> ve serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0 = 5,19.10^{13} \text{cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.10'da Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Artan akım-voltaj değerini incelediğimizde 12V ile 100V arasında akımın voltajla  $I \sim V^{0,9}$  ile değiştiği ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Şekil 6.10'da verilen akım-voltaj grafiğinden elektriksel iletkenlik  $\sigma = 2,6.10^{-4}$  (ohm-cm)<sup>-1</sup> ve serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0 = 1,61.10^{14} \text{cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.11'de Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Artan akım-voltaj değerini incelediğimizde 0,02V ile 40V arasında akımın voltajla  $I \sim V^{0,9}$  ile değiştiği ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Şekil 6.11'de verilen akım-voltaj grafiğinden elektriksel iletkenlik  $\sigma = 2,41.10^{-5}$  (ohm-cm)<sup>-1</sup> ve serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0 = 1,5.10^{13} \text{cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.12'de Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Artan akım-voltaj değerini incelediğimizde 0,01V ile 28V arasında akımın voltajla  $I \sim V^{1,02}$  ile değiştiği ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Ohmik iletim bölgesini hızlı bir artışın olduğu TFL bölgesi (30V-54V) izlemektedir. TFL iletim bölgesini akımın  $I \sim V^{1,98}$  ile değiştiği SCL bölgesi izlemektedir. Derin tuzaklı SCL iletim gözlenen bu film için elektriksel iletkenlik  $\sigma = 3,56.10^{-5}$  (ohm-cm)<sup>-1</sup>, serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0 = 2,23.10^{13} \text{cm}^{-3}$ , tuzak yoğunluğu  $N_t = 2,4.10^{13} \text{cm}^{-3}$  ve tuzak enerjisi  $E_t = 0,40 \text{eV}$  olarak hesaplanmıştır.

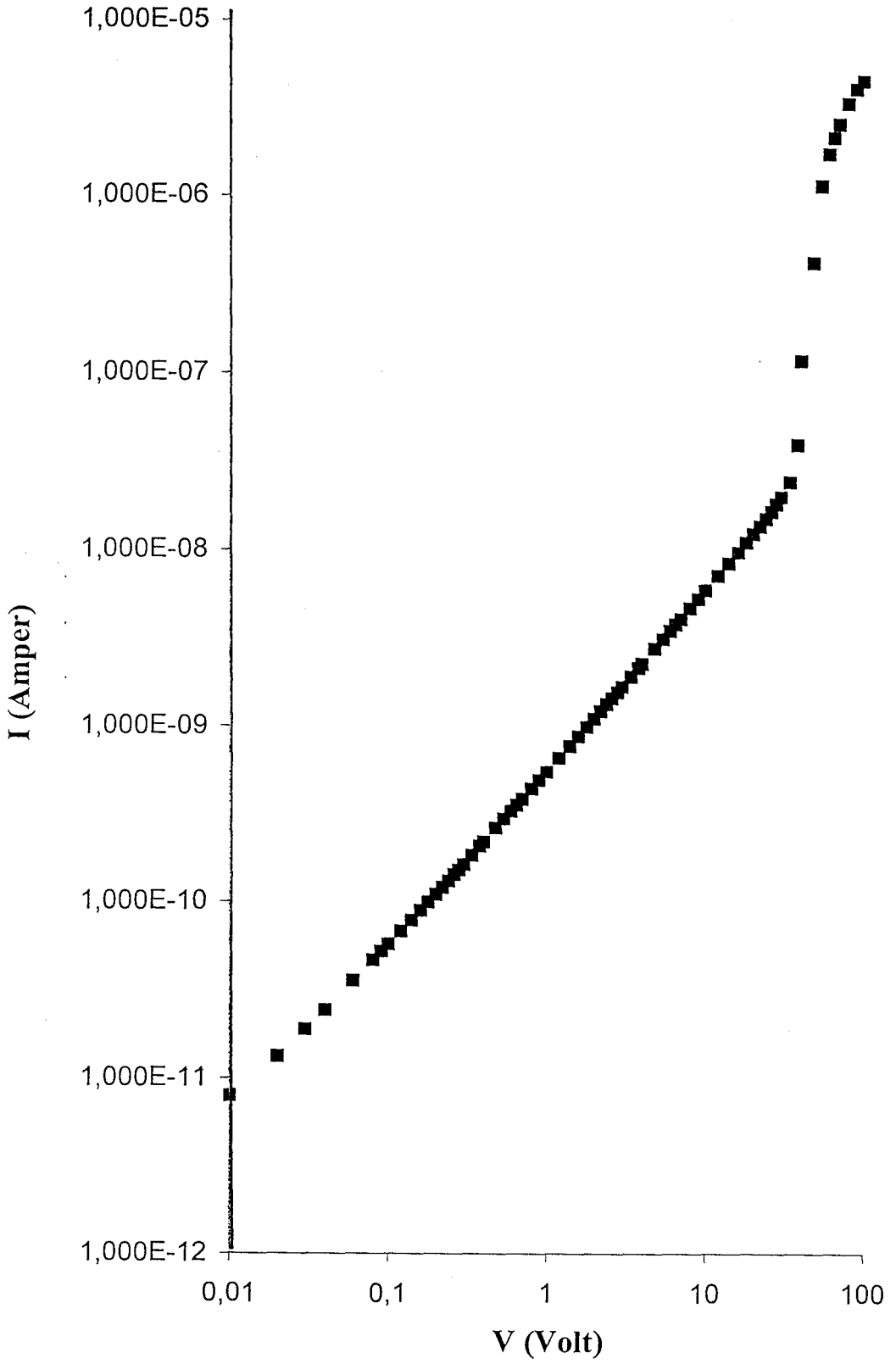
Şekil 6.13'de Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Artan akım-voltaj değerini incelediğimizde 2V ile 18V arasında akımın voltajla  $I \sim V^{1,05}$  ile değiştiği ohmik iletim görülmektedir. Ohmik iletim bölgesini TFL iletim bölgesi izlemekte olup, bu durumda derin tuzaklı SCL iletimin mevcut olduğu söylenebilir. Şekil 6.13'deki akım-voltaj grafiğinden TFL voltajı  $V_{\text{TFL}} = 20 \text{V}$  olarak tespit edilmiştir. Bu film için elektriksel iletkenlik  $\sigma = 8,16.10^{-5}$  (ohm-cm)<sup>-1</sup>, serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0 = 5,06.10^{13} \text{cm}^{-3}$ , tuzak yoğunluğu  $N_t = 5,09.10^{13} \text{cm}^{-3}$  ve tuzak enerjisi  $E_t = 0,39 \text{eV}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.14'de Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Artan akım-voltaj değerini incelediğimizde 0,01V ile 100V arasında akımın voltajla  $I \sim V^{1,08}$  ile değiştiği ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Şekil 6.14'de verilen akım-voltaj grafiğinden elektriksel iletkenlik

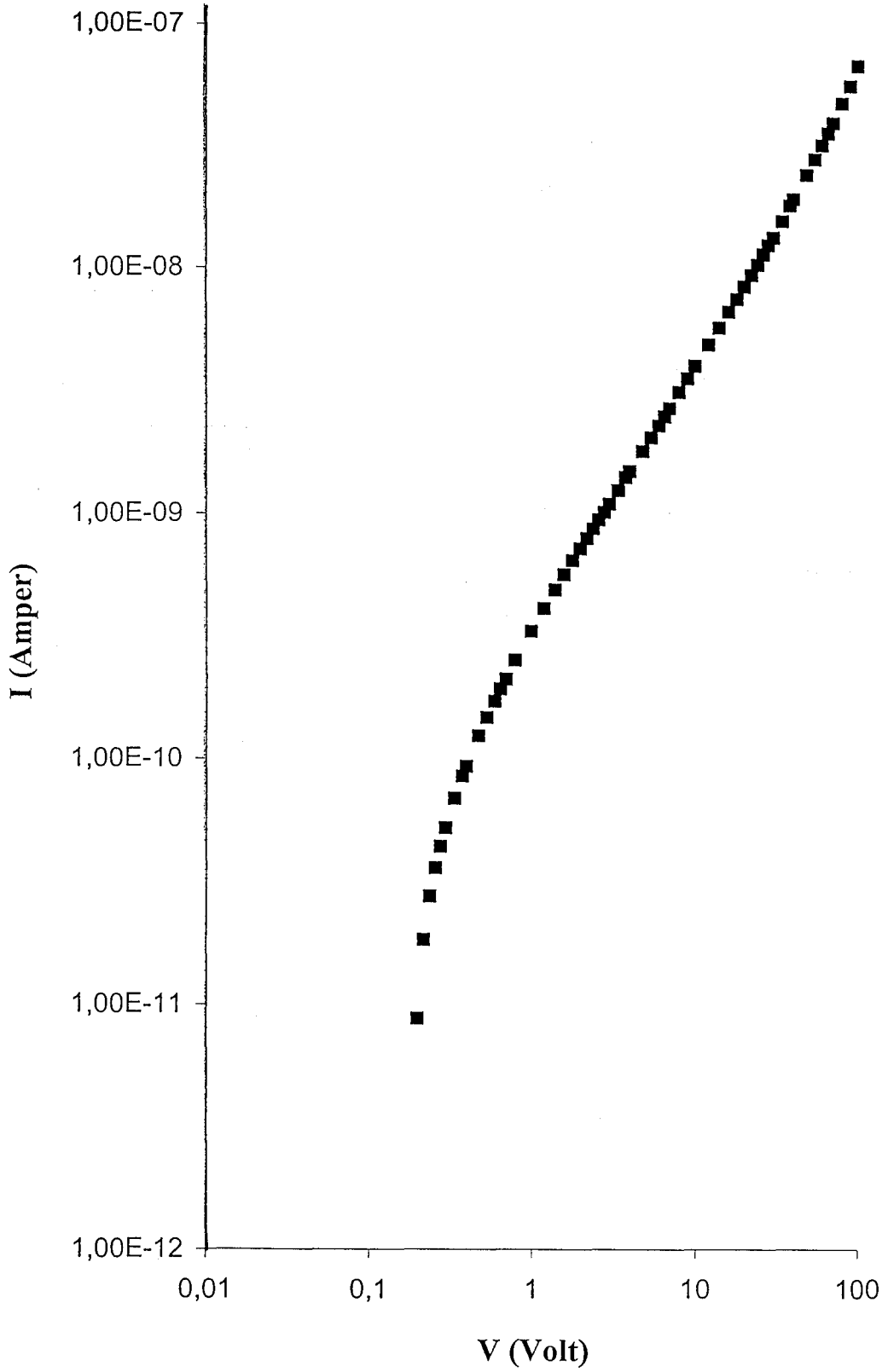
$\sigma = 2,06 \cdot 10^{-5} \text{ (ohm-cm)}^{-1}$  ve serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0 = 1,56 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. Çizelge 6.2'de Au-CdZnS-Au materyalinin kalınlığı ( $w_k$ ), elektriksel iletkenliği ( $\sigma$ ), serbest taşıyıcı yoğunluğu ( $n_0$ ), tuzak yoğunluğu ( $N_t$ ), tuzak enerjisi ( $E_t$ ) ve serbest yüklerin tuzaklanmış yüklere oranı ( $\theta_0$ ) değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.2. Au-CdZnS-Au materyalinin  $w_k$ ,  $\sigma$ ,  $n_0$ ,  $N_t$ ,  $E_t$  ve  $\theta_0$  değerleri

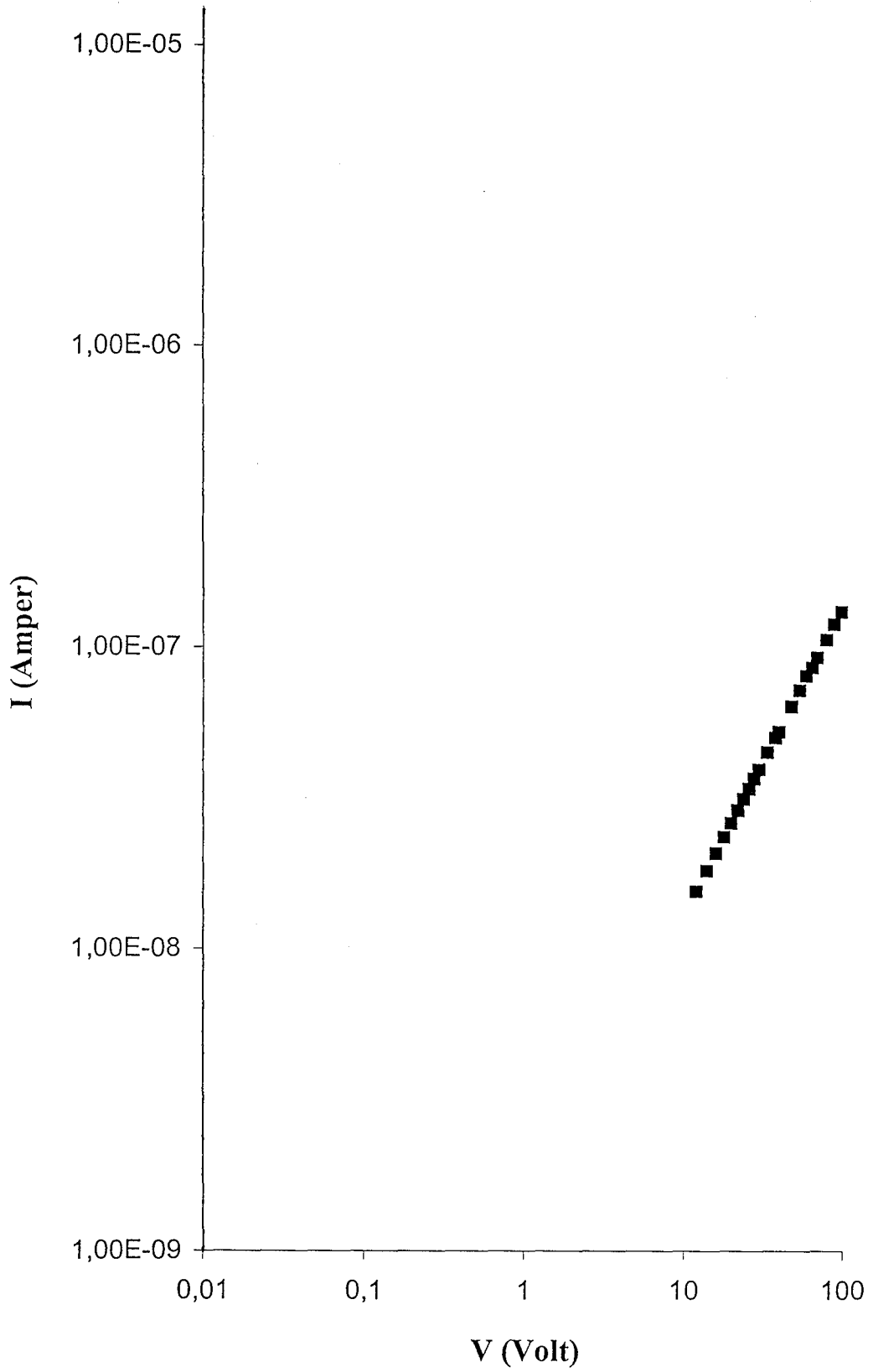
Materyal	$w_k$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ ( $\text{ohm-cm}$ ) <sup>-1</sup>	$n_0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$E_t$ (eV)	$\theta_0$
Au-CdZnS-Au	0,38	$13,83 \cdot 10^{-5}$	$8,63 \cdot 10^{13}$	$9,17 \cdot 10^{13}$	0,38	0,034
Au-CdZnS-Au	0,8	$8,33 \cdot 10^{-5}$	$5,19 \cdot 10^{13}$	-----	-----	-----
Au-CdZnS-Au	1,16	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{14}$	-----	-----	-----
Au-CdZnS-Au	1,22	$2,41 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	-----	-----	-----
Au-CdZnS-Au	1,46	$3,56 \cdot 10^{-5}$	$2,23 \cdot 10^{13}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	0,40	0,049
Au-CdZnS-Au	1,92	$8,16 \cdot 10^{-5}$	$5,06 \cdot 10^{13}$	$5,09 \cdot 10^{13}$	0,39	0,030
Au-CdZnS-Au	2,4	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{13}$	-----	-----	-----



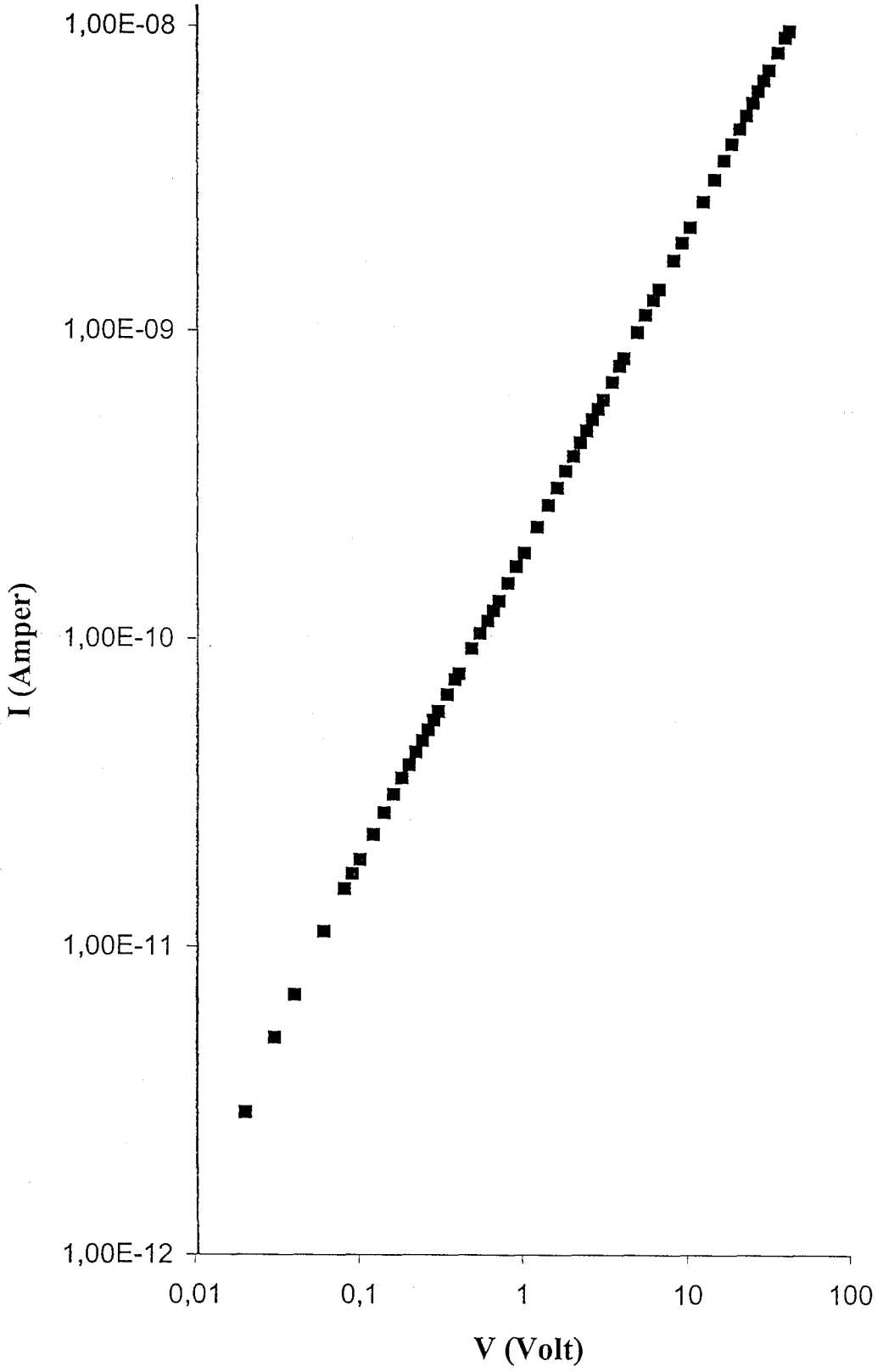
Şekil 6.8. 0,38 $\mu$ m kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği



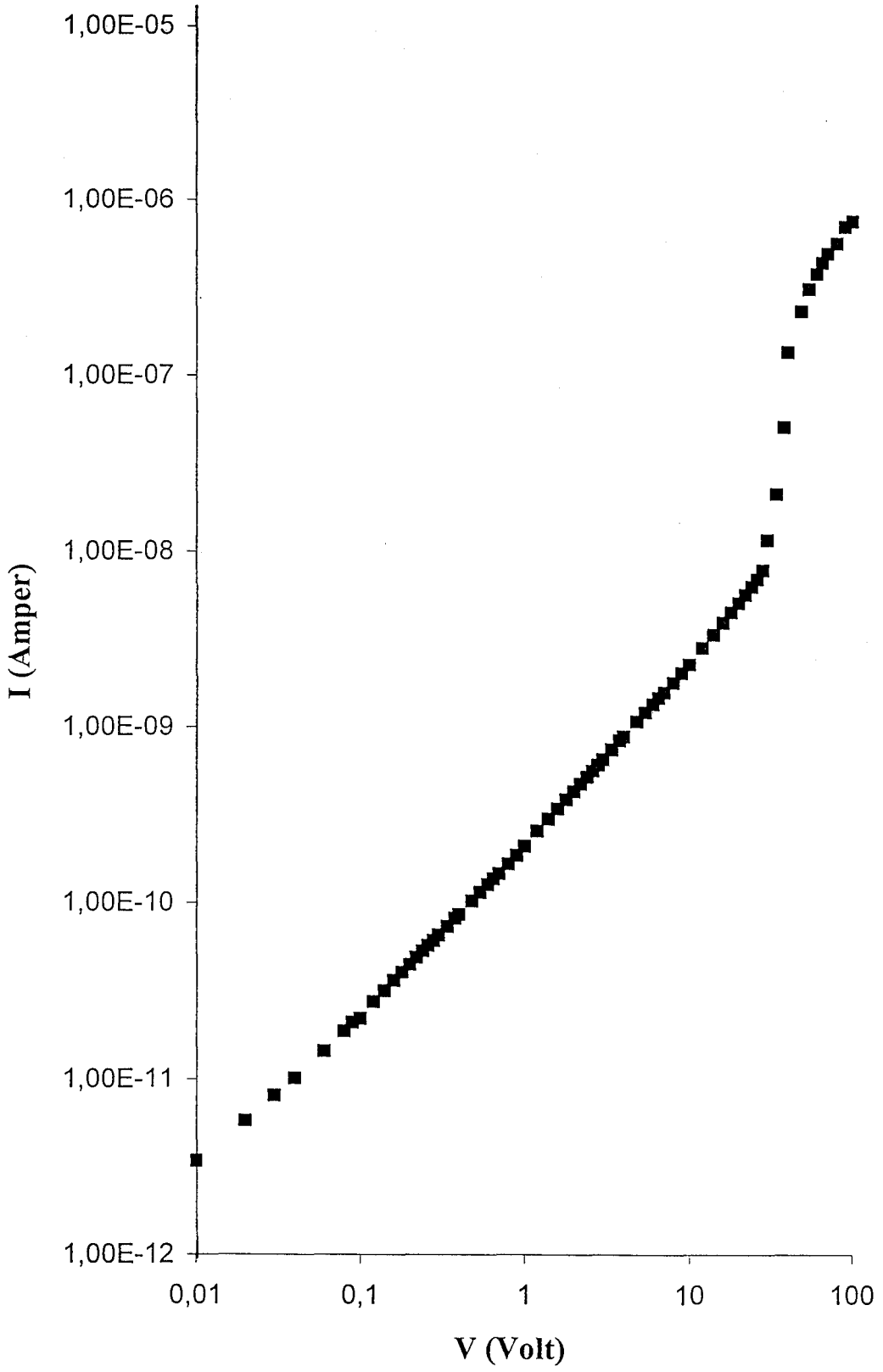
Şekil 6.9. 0,8 $\mu$ m kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği



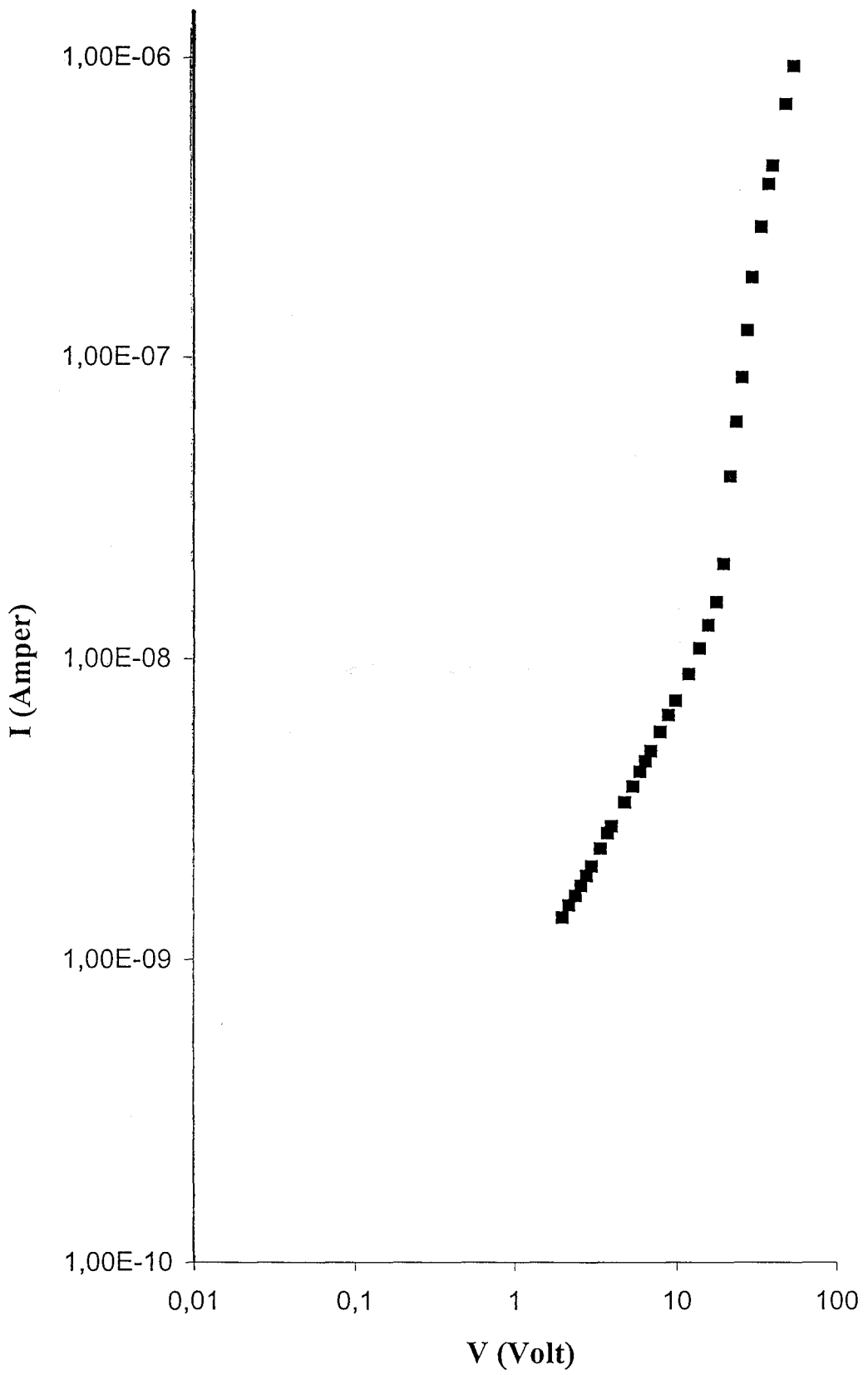
Şekil 6.10. 1,16μm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği



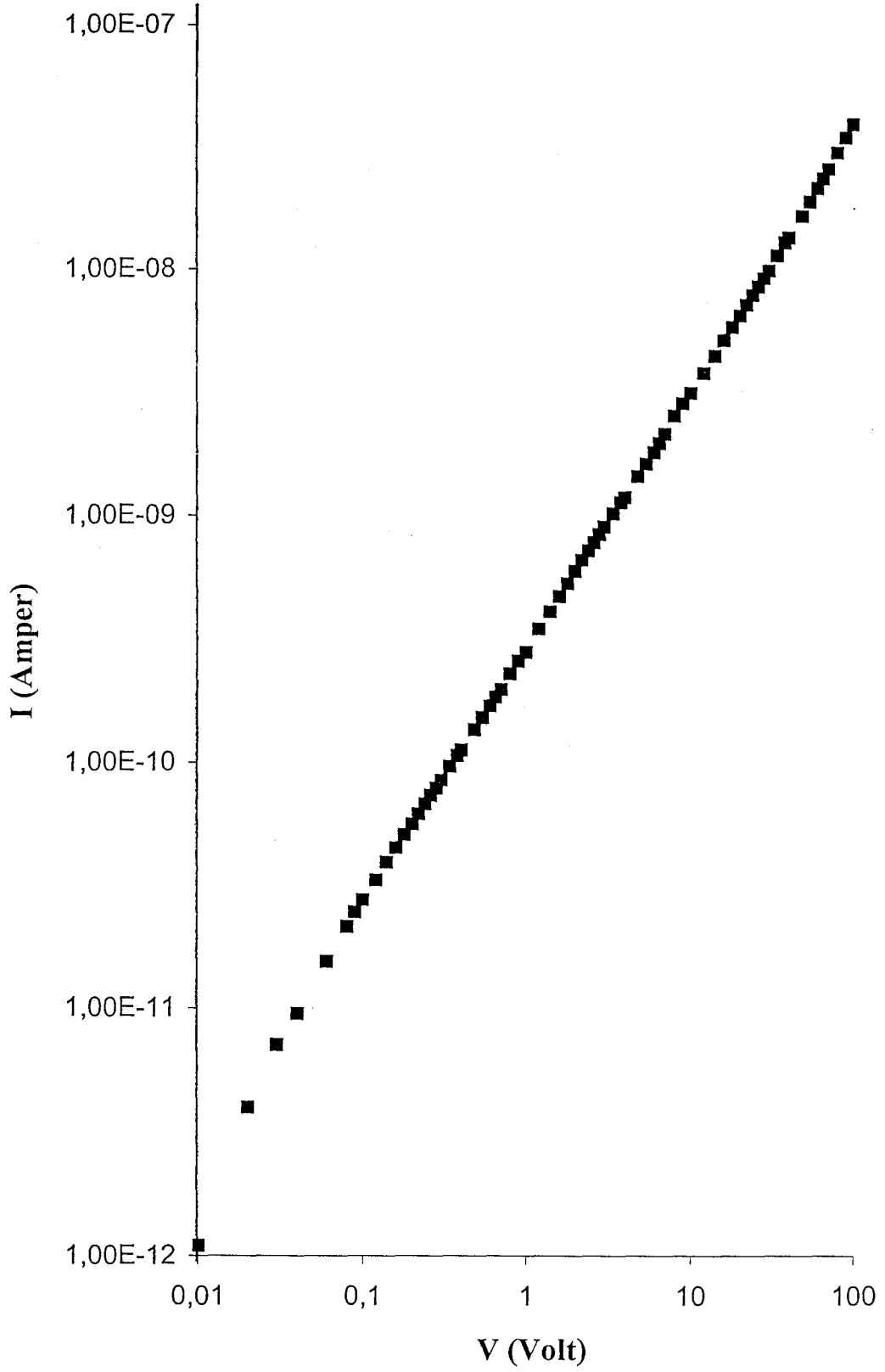
Şekil 6.11. 1,22μm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği



Şekil 6.12. 1,46µm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği



Şekil 6.13. 1,92µm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği



Şekil 6.13. 2,4μm kalınlığındaki Au-CdZnS-Au materyalinin akım-voltaj grafiği

## 7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, fotovoltaik piller ve güneş pillerinde kullanılan, spray pyrolysis yöntemiyle farklı kalınlıklarda elde edilmiş CdZnS yarıiletken filmlerin kristal yapıları, optik özellikleri ve dc elektrik özellikleri incelenmiştir. CdZnS bileşiğinin sulu çözeltileri  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  olacak şekilde hazırlanmıştır. Sulu çözeltiler  $250^{\circ}C$  sıcaklığındaki cam tabanlar üzerine sp yöntemiyle farklı sürelerle püskürtülmüş ve farklı kalınlıklarda ( $0.5\mu m-2.9\mu m$ ) CdZnS yarıiletken filmleri elde edilmiştir.

CdZnS yarıiletken filmlerin kristal yapılarını belirlemek için, filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden yararlanılmıştır. X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin hegzagonal (wurtzite)  $Cd_{7.23}Zn_{2.77}S$  ve ZnS olarak polikristal yapıda olduğu görülmüştür. Kırınım desenlerinden CdZnS filmlerinde kristallenmenin, bir film dışında, iyi olduğu belirlenmiştir. Kristallenmenin iyi olduğu filmlerin kırınım desenlerinde piklerin dar ve şiddetli olmasından anlaşılmaktadır. Ayrıca filmlerin kalınlıklarına bağlı olarak kristallenmenin farklılık gösterdiği kırınım desenlerinden belirlenmiştir. Bu durum,  $0,5\mu m$  ve  $2,9\mu m$  kalınlıklarındaki filmlerin kırınım desenlerinden görülmektedir.  $0,5\mu m$  kalınlığındaki CdZnS filmde kristallenme iyi olmadığı halde  $2,9\mu m$  kalınlığındaki CdZnS filmde kristallenmenin çok daha iyi olduğu söylenebilir. Filmlerde kalınlık arttıkça cam taban üzerinde daha çok CdZnS bileşiği tutunma ihtimalinin artmasıyla açıklanabilir.

CdZnS filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak,  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimleri çizilmiş ve filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak elde edilen CdZnS filmlerinin yasak enerji aralıkları  $2.71eV-3.05eV$  arasında hesaplanmıştır. Elde edilen filmlerin temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri incelendiğinde, filmlerin kalınlıklarında görülen artış yasak enerji aralıklarında herhangi bir artışa veya azalışa neden olmadığı görülmektedir.

CdZnS yarıiletken filmlerinde dc iletkenlik ölçümleri için, filmler üzerine altın buharlaştırarak, düzlemsel formda Au-CdZnS-Au yapılar elde edilmiştir.

Au-CdZnS-Au yarıiletken filmlerin n-tipi iletim özelliği gösterdiği sıcak uç (hot-probe) metoduyla belirlenmiştir. Au-CdZnS-Au yarıiletken filmlerin dc iletkenlik özellikleri I-V karakteristiklerinden belirlenmiştir. Filmlerin I-V karakteristikleri incelendiğinde ohmik ve space-charge-limited iletimlerinin olduğu görülmektedir. Ohmik iletimi materyaldeki serbest yükler oluştururken, SCL iletimini serbest ve enjekte edilen yükler oluşturmaktadır. SCL iletiminin varlığı materyalin derin tuzaklı yapıya sahip olduğunu gösterir. I-V karakteristiğinde ohmik iletimi trap-filled-limited bölgesinin izlemesi, materyalin yapısındaki tuzakların iletim bandının altında ve  $E_F$  civarında yer aldığını belirtir.

Metal-yarıiletken-metal yapılarında elektriksel iletim üzerine yüzey durumlarının etkisi olduğu bilinmektedir. Düzlemsel formda oluşturulan Au-CdZnS-Au filmlerinde de yüzey durumlarının etkisi olacağı açıktır. Au-CdZnS-Au filmlerinde, yüzey durumlarının da etkisiyle, elektriksel iletimin filmin yüzeyinden meydana geldiği düşünülmektedir. Çizelge 6.1'den film kalınlıkları ve elektrot boyları incelendiğinde, film kalınlıklarının  $0,38\mu\text{m}$  ile  $2,4\mu\text{m}$  ve elektrot boylarının  $0,65-0,72\text{cm}$  arasında olduğu görülmektedir. Öte yandan Çizelge 6.2'den filmlerdeki serbest taşıyıcı yoğunluğu ( $n_0$ )  $1,5.10^{13}-1,61.10^{14}\text{cm}^{-3}$  arasındaki değerleri aldığı görülmektedir. Filmlerdeki elektrot boyu ve film kalınlığı, elektrotlar arasından geçen akıma dolayısıyla serbest taşıyıcı yoğunluğuna etki eder. Filmlerdeki elektrot boyları birbirine çok yakın değerlerde ve film kalınlıklarının oldukça farklı değerlerde olduğu görülmektedir. Film kalınlıklarının farklı olması, akıma katkıda bulunan serbest taşıyıcı yoğunluğunu değiştirmesi beklenir, ancak serbest taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. Bu durumda, serbest taşıyıcıların yarıiletken filmlerin hacminden değil de film yüzeyine yakın belirli bir tabakadan akıma katkıda buldukları düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- AGNIHOTRI, O.P. ve GUPTA , B.K. *Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S Films for Low Cost Solar Cells*, Jap. J. Appl. Phys., **18**, 317-320 (1979).
- ALLISON, j. *Electronic Engeneering Semiconductors and Devices*, McGraw-Hill Book Company, UK (1990).
- AYBEK, A.Ş. *Zn(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)S Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir (1996).
- BABAN, C., RUSU, G.G., NICOLAESCU, I.I., RUSU, G.I. *Optical Properties of CdSe Films Deposited by the Quasi-Closed Volume Technique*, J. Phys.: Condens. Matter, **12**, 7687-7697 (2000).
- BAR-LEV, A. *Semiconductor and Electronic Devices*, Prentice Hall, UK (1993).
- BASOL, B.M. *Thin Films of Mercury Cadmium Telluride for Solar Cell Applications*, Solar Cells, 279-284 (1985).
- BLAKEMORE, J.S. *Solid State Physics*, W.B. Saunders Company, USA (1969).
- BRINKMAN, A.W. *Elektrical and Structural Properties of Wide Bandgap II-VI Semiconducting Compounds in Growth and Optical Properties of Wide-Gap II-VI Low-Dimensional Semiconductors*, Ed: MCGILL, T.C., TORRES, C.M.S., GEBHARDT, W. ve NATO ASI Series, Plenum Press, New York, 97-107 (1998).
- BUBE, R.H. *Photoconductivity of Solids*, John Wiley & Sons, Inc., London (1970).
- ÇAĞLAR, Y. *CdZnSSe Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel ve Optik Özellikleri*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir (2001).

GNATYUK, V.A. *Photoconductivity of ZnSe Crystals under High Excitation Rates*, Semicond. Sci. Technol., **15**, 523-528 (2000).

ILICAN, S. *Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilen In Katkılı CdZnS Filmlerinin Özellikleri*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir (2001).

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

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

KOLHÉ, S., KULKARNI, S.K., TAKWALE, M.G. ve BHIDE, V.G. *The Electrical Conduction in Sprayed CdS Films*, Solar Energy Materials, **13**, 203-211 (1985).

KÖKSAL, F., DİNÇER, M., ALTUNBAŞ, M. ve BAŞARAN, E. *Katthal Fiziği*, Literatür Yayıncılık, İstanbul (1999).

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

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

KWOK, H.B. ve BUBE, R.H. *Thermoelectric and Photothermoelectric Effects in Semiconductors: CdS Single Crystals*, J. Appl. Phys., **44**, 138-144 (1973).

KWOK, H.L. ve CHAU, Y.C. *Carrier Density and Mobility in  $Cd_xZn_{1-x}S$  Chemically Sprayed Films*, Thin Solid Films, **66**, 303-309 (1980).

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

LIDE, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78<sup>th</sup> Edition, CRC Press, New York (1998).

MADELUNG, O. *Semiconductor-Basic Data*, Springer-Verlag, Berlin (1996).

Many, A., GOLDSTEIN, Y. ve GROVER, N.B. *Semiconductor Surfaces*, North-Holland Publishing Company, Netherlands (1971).

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

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

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

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

PEKER, D.  *$CuAl_xIn_{1-x}S_2$  Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir (1999).

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

- SHAY, J.L. ve WERNICK, J.H. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications*, Pergamon Press, Oxford (1975).
- SIMMONS, J.G. *Theory of Metallic Contacts on High Resistivity Solids-I Shallow Traps*, J. Phys. Chem. Solids, **32**, 1987-1999 (1971).
- SZE, S.M. *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., USA (1981).
- WU, C. ve BUBE, R.H. *Thermoelectric and Photothermoelectric Effects in Semiconductors: Cadmium Sulfide Films*, J. Appl. Phys., **45**, 648-660 (1974).
- XIN, Z., PEATY, R.J., RUTT, H.N. ve EASON, E.W. *Epitaxial Growth of High-Quality ZnS Films on Sapphire and Silicon by Pulsed Laser Deposition*, Semicond. Sci. Technol., **14**, 695-698 (1999).
- YAMAGUCHI, T., YAMAMOTO, Y., TANAKA, T. ve YOSHIDA, A. *Preparation and Characterization of (Cd,Zn)S Thin Films by Chemical Bath Deposition for Photovoltaic Devices*, Thin Solid Films, **343-344**, 516-519 (1999).
- ZOR, M. *Spray Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS<sub>2</sub> Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara (1982).
- ZOR, M. ve HOGARTH, C.A. *High Field Electrical Conduction in Thin Films of Polypropylene*, Phys. Stat. Sol. (a), **99**, 513-519 (1987).