

1662713

**CdS YARIİLETKEN BİLEŞİĞİNİN SPRAY
PYROLYSİS YÖNTEMİ İLE ELDE
EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİ**

Elif GEDİK
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Eylül-2002

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif GEDİK' in "CdS Yarıiletken bileşiminin Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özellikleri" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 19 Eylül 2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye	: Prof. Dr. MUHSİN ZOR	
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. METİN KUL	
Üye	: Yard. Doç. Dr. SABIHA AKSAY	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.09.2002. tarih ve ..33/2.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CdS YARIİLETKEN BİLEŞİĞİNİN SPRAY PYROLYSIS YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

ELİF GEDİK

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimler Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Metin KUL

2002, Sayfa 100

Bu çalışmada CdS yarıiletken filmlerinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi ve bazı elektriksel ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Filmler 225, 250, 275, 300 ve 325°C taban sıcaklıklarında elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin polikristal oldukları belirlenmiştir. Absorpsiyon spektrumlarından filmlerin yasak enerji aralığı değerleri 2,37-2,43eV ve 2,58-3,38eV olarak hesaplanmıştır ve direkt bant geçişine sahiptir. Filmler n-tipi elektriksel iletim özelliği göstermektedirler. CdS filmlerinin oda sıcaklığında ve karanlıkta alınan I-V ölçümleri incelenmiş ve iki farklı space charge limited iletim mekanizması olduğu görülmüştür. Bunlar, ohmik bölgenin space charge limited (SCL) bölgesi ya da trap filled limited (TFL) bölgesi tarafından takip edilmesidir. Filmlerin elektriksel iletkenlikleri $5,11 \times 10^{-7}$ - $3,99 \times 10^{-6}$ (ohm-cm)⁻¹, serbest taşıyıcı yoğunluğu $7,13 \times 10^{15}$ - $2,49 \times 10^{16}$ cm⁻³, tuzak enerji seviyesi 0,66-0,7eV ve tuzak yoğunluğu $3,35 \times 10^{14}$ - $3,74 \times 10^{15}$ cm⁻³ olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Spray-Pyrolysis, X-Işını Kırınımı deseni, Optik Absorpsiyon,
Ohmik ve Space-Charge-Limited İletim

ABSTRACT**Master of Science Thesis****PRODUCTION OF CdS SEMICONDUCTOR COMPOUND
FILMS BY SPRAY PYROLYSIS METHOD AND SOME OF THEIR
PHYSICAL PROPERTIES****ELİF GEDİK****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Science****Physics Program****Supervisor: Yard. Doç. Dr. Metin KUL****2002, Pages 100**

In this study, CdS films were produced by the spray pyrolysis method and their electrical and optical properties were investigated. They were produced at 225°C, 250°C, 275°C, 300°C and 325°C substrate temperatures. The x-ray diffraction of the films showed that they are polycrystalline. The absorption spectra of the films showed that this compound is a direct band gap material whose band gap values varied between 2,37-2,43eV and 2,58-3,38eV. All the films showed n-type conductivities. The I-V measurements of the CdS films at room temperature and in dark indicated that the conduction mechanism carried out by the space-charge-limited (SCL) characteristics with two different properties which are that the ohmic region is either followed by the SCL region or by the trap-filled-limited (TFL) region. The conductivity values varied between $5,11 \times 10^{-7}$ - $3,99 \times 10^{-6}$ (ohm-cm)⁻¹, the free carrier densities $7,13 \times 10^{15}$ - $2,49 \times 10^{16}$ cm⁻³, trap densities $3,35 \times 10^{14}$ - $3,74 \times 10^{15}$ cm⁻³ and trap energy levels 0,66-0,7eV.

Keywords: Spray-Pyrolysis, X-Ray Diffraction, Optical Absorption, Ohmic Conduction, Space-Charge-Limited Conduction.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yaralandığım, saygı değer hocam Yard. Doç. Dr. Metin KUL' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

X-ışınları kırınım desenlerinin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Muhsin ZOR' a Yard. Doç. Dr. Şenol AYBEK' e, Yard. Doç. Dr. Sabiha AKSAY' a ve Araş. Gör. Evren ARABACI' ya, ayrıca Fizik Bölüm Başkanlığına ve Katıhal Fiziği Anabilim Dalına teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim ve çalışmam esnasında destek ve yardımlarını esirgemeyen canım anneme ve babam' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. II-VI Bileşikleri	2
1.3. CdS Bileşiği.....	6
1.4. Amaç	8
2. YARIİLETKENLER	9
2.1. Giriş.....	9
2.2. Katılarda Bant Oluşumu	10
2.3. Bant Yapısı	12
2.4. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenler	13
2.5. Katkılı (Impurity) Yarıiletkenler	18
2.5.1. n-tipi Yarıiletkenler	18
2.5.2. p- tipi Yarıiletkenler	20
2.6. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite.....	24
3. CdS YARIİLETKEN FİMLERİN ELDE EDİLMESİ	27
3.1. Giriş.....	27
3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi.....	28
3.3. CdS Yapısındaki Filmlerin Elde Edilmesi	30
3.3.1. Çözeltinin Hazırlanması	31

i) CdCl ₂ Çözeltisinin Hazırlanması.....	31
ii) (NH ₂) ₂ CS (Tioüre) Çözeltisinin Hazırlanması	32
3.3.2. Püskürtme Kabini	32
3.3.3. Isıtıcı, Sıcaklık Kontrolü ve Seçilen Sıcaklıkları	32
3.3.4. Püskürtme Başlığı (Spray-Head).....	33
3.3.5. Püskürtme Basıncı	34
3.3.6. Çözelti Akış Hızı	35
3.3.7. Deneyin Yapılışı.....	35
3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları	37
4. CdS FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ.....	39
4.1. Giriş	39
4.2. X-Işını Kırınımı	39
4.3. CdS Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri.....	43
5. CdS FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI.....	50
5.1. Giriş	50
5.2. Temel Absorpsiyon Olayı	51
5.2.1. Direkt Bant Geçişi	52
5.2.2. İndirekt Bant Geçişi	54
5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi	55
5.4. CdS Yapısındaki Filmlerin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları.....	55
6. CdS FİMLERİNİN DC İLETKENLİK.....	65
6.1. Giriş	65
6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar	65
6.3. Space-Charge Limited ve Ohmik Akımlar	67
6.3.1. Sığ Tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim	70

6.3.2. Derin Tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim	73
6.4. Metal-(n-tipi) Yarıiletken Yapılarda Yüzey Durumlarının Etkisi	74
6.5. CdS Filmlerinde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması	76
6.6. CdS Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri	77
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	87
KAYNAKLAR	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (Nag 1980)	3
1.2. Kübik (sphalerite) kristal yapı (Nag 1980)	3
1.3. (a) Sıkı paketlenmiş hegzagonal kristal yapı (b) Hegzagonal (wurtzite) kristal yapı	4
2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu (McKelvey 1966).....	11
2.2. Has bir yarıiletkenin (a) $T=0K$ ' de (b) $T>0K$ ' de şematik enerji bant diyagramı (McKelvey 1966).....	12
2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Streetman 1980).....	13
2.4. (a) İletim ve valans bantları (b) Dağılım fonksiyonu (c)Elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar 1975).....	15
2.5. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi.....	17
2.6. P atomu katkılanan n-tipi Si kristali ve iletim elektron' nun oluşumu (Smith 1990).....	18
2.7. n-tipi bir yarıiletkende enerji bant diyagramı	20
2.8. Si kristaline B atomu katkılanması (Neamen 1997).....	21
2.9. p-tipi bir yarıiletkende enerji bant diyagramı	21
2.10. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri	23
3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri (Siefert 1984).....	29
3.2. Spray Pyrolysis deney seti	31
3.3. Spray-Pyrolysis yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi	33
4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması.....	40
4.2. $225\pm 10^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin x-ışını kırınım deseni.....	45
4.3. $250\pm 10^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin x-ışını kırınım deseni.....	46

4.4. 275±10°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin x-ışını kırınım deseni.....	47
4.5. 300±10°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin x-ışını kırınım deseni.....	48
4.6. 325±10°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin x-ışını kırınım deseni.....	49
5.1. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu	51
5.2. Direkt bant geçişi	52
5.3. İndirekt bant geçişi	54
5.4. Yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden yasak enerji aralığının belirlenmesi	56
5.5. 225±10°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h \nu)^2$ $h \nu$ değişimi	60
5.6. 250±10°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h \nu)^2$ $h \nu$ değişimi	61
5.7. 275±10°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h \nu)^2$ $h \nu$ değişimi	62
5.8. 300±10°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h \nu)^2$ $h \nu$ değişimi	63
5.9. 325±10°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h \nu)^2$ $h \nu$ değişimi	64
6.1. Metal-(n-tipi) yarıiletken kontağının enerji bant diyagramı ($\phi_m > \phi_s$)	66
6.2. Metal-(n-tipi) yarıiletken ohmik kontağının enerji bant diyagramı ($\phi_m < \phi_s$)	67

6.3. Sığ tuzaklı SCL iletim için akım voltaj karakteristiği (Zor ve Hogarth 1987)	72
6.4. Derin tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği	73
6.5. Donör tipi durumlarının varlığında n-tipi yarıiletken için enerji bant diyagramı a) Yüzey durumlarının etkisiz olduğu durum b)Yüzey durumlarının etkili olduğu durum (Kao ve Hwang 1979).....	74
6.6. Yüzey durumlarının metal-yarıiletken kontağındaki enerji bant yapısına etkisi (Kao ve Hwang 1979).....	75
6.7. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapıların şematik görünüşleri.....	76
6.9. $225\pm 10^{\circ}\text{C}$ ' de elde edilen CdS filminin akım voltaj karakteristiği	82
6.10. $250\pm 10^{\circ}\text{C}$ ' de elde edilen CdS filminin akım voltaj karakteristiği	83
6.11. $275\pm 10^{\circ}\text{C}$ ' de elde edilen CdS filminin akım voltaj karakteristiği	84
6.12. $300\pm 10^{\circ}\text{C}$ ' de elde edilen CdS filminin akım voltaj karakteristiği	85
6.13. $325\pm 10^{\circ}\text{C}$ ' de elde edilen CdS filminin akım voltaj karakteristiği	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Bazı II-VI bileşilerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300K) (Fahrenbruch 1977)	2
3.1. CdS filmlerinin elde edilme özellikleri	36
3.2. CdS filmlerinin kalınlıkları ve yoğunlukları.....	38
5.1. CdS yarıiletken filminin bulunan yasak enerji aralık değerleri	59
6.1. Elde edilen yarıiletken-metal-yarıiletken yapılarda d ve ℓ değerleri.....	77
6.2. Elde edilen CdS filmlerinin elektriksel özellikleri.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E_F	: Yarıiletkenin fermi enerji seviyesi
E_{Fi}	: Has bir yarıiletken için fermi enerji seviyesi
E_H	: Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi
E_i	: İlk durum enerji seviyesi
E_p	: Fonon enerjisi
E_a	: Akseptör enerji seviyesi
E_d	: Donör enerji seviyesi
E_V	: Valans bandının maksimum enerji seviyesi
E_C	: İletim bandının minimum enerji seviyesi
E_t	: Tuzak enerji seviyesi
E_g	: Yasak enerji aralığı
eV	: Elektron volt
k	: Boltzman sabiti
$f(E)$: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
$g_c(E)$: İletim bandındaki elektronun durum yoğunluğu
$g_v(E)$: Valans bandındaki hollerin durum yoğunluğu
n	: İletim bandındaki elektron yoğunluğu
p	: Valans bandındaki hole yoğunluğu
n_i	: Has yarıiletkende serbest taşıyıcı yoğunluğu
m_e^*	: İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
m_p^*	: Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
N_c	: İletim bandındaki etkin durum yoğunluğu
N_v	: Valans bandındaki etkin durum yoğunluğu
N_D	: Donör yoğunluğu
N_A	: Akseptör yoğunluğu
h	: Planck sabiti
e	: Elektron yükü
μ_e	: Elektron mobilitesi
μ_h	: Hole mobilitesi

ϵ_0	: Boşluğun permitivitesi
ϵ_r	: Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
σ	: Elektriksel iletkenlik
σ_{oi}	: Has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik
σ_k	: Katkılı yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik
Δm	: Filmin kütlesi
ρ_f	: Filmin yoğunluğu
t_f	: Filmin kalınlığı
S	: Cam tabanın yüzey alanı
θ	: Bragg açısı
E	: X-ışınının enerjisi
λ	: X ışınının dalga boyu
c	: Işık hızı
ν	: Işığın frekansı
d	: Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
x	: Konsantrasyon
I	: Materyali geçen elektromagnetik dalganın şiddeti
I_0	: Materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti
α	: Lineer absorpsiyon katsayısı
φ	: Potansiyel engel yüksekliği
φ_m	: Metalin iş fonksiyonu
φ_s	: Yarıiletkenin iş fonksiyonu
A	: Richardson sabiti

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. GİRİŞ

Bugünkü teknolojinin ve bilimin gelişmesinde önemli bir yer tutan ince katı filmler, 1950' li yıllardan beri çeşitli metotlarla elde edilmiştir. İlk önceleri, metal ince filmler cam ve seramik üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmıştır. Daha sonraları gümüş tuzları kullanılarak cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir (Zor 1982). İlk metal filmi Faraday 1857' de elde etmiştir. Film elde etmekte elektroliz yöntemi, 1938' li yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. 1887' de Nahrwald vakum oluşturmak için "Joule ısıtması" kullanarak platin ince filmlerini elde etmiştir. Daha sonra Kundt aynı yöntemle metal filmler elde etmiştir (Özbaş 1993).

Günümüzdeki teknolojinin gelişmesiyle beraber modern cihazlar yapılmıştır. Bu modern cihazların kullanılmasıyla çeşitli ince katı filmler elde edilmiştir. Elde edilen bu filmlerin optiksel ve elektriksel özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Teknolojinin gelişmesiyle ince filmlerin kullanım alanları da çeşitlenmektedir. Elektronik cihazların gelişmesinin temelinde bu araştırmalar yatmaktadır (Aybek 1996 ve Kul 1996)

Yarıiletken ince katı filmler üç farklı yöntemle elde edilmektedir.

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

Tek ve çok katlı epitaksiyel filmler yaklaşık 10 μ m kalınlıklarda uygun kullanım alanı bulmaktadır. Örneğin, yarıiletkenler teknolojisinin önemli bir elemanı olan tek katlı silisyum kristali 4-14 μ m arasında bir kalınlığa sahiptir.

Polikristal filmler büyük yüzey alanlı, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle uygulama alanı çok olan, değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken materyallerdir (Özbaş 1993).

1.2. II-VI Bileşikleri

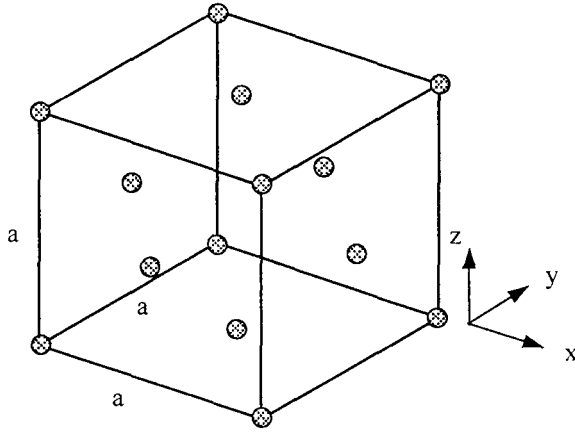
II-VI yarıiletken bileşikleri, periyodik cetvelin II. grup elementlerinden olan Cd, Zn ve Hg' nin VI. grup elementleri olan O, S, Te ve Se ile 12 tane ikili bileşik oluşturmaktadırlar. II-VI bileşiklerinin yasak enerji aralıkları geniş bir bant aralığını kapsamaktadır. Bundan dolayı teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda oldukça fazla kullanılmaktadır (Edamura ve Muto 1993). II-VI yarıiletken bileşiklerinden yapılmış transistör, heteroeklem diyod, fotorezistörler, fosforlu materyaller, fotoiletkenler, iyonize olmuş radyasyon doz sayıcıları, güneş pilleri ve infrared bölgede çalışan fotodedektörler Si ve GaAs' den yapılmış olanların alternatifini olarak tercih edilmektedir (Spánulescu ve ark 1986; Karanjai ve Dasgupta 1987; Das ve Sahu 1988; Al-Ani ve ark 1993; Günel ve Parlak 1997; Pal ve ark 1997 ve Ruaxandra ve Antohe 1998). II-VI bileşiklerinin enerji bant aralığı 1,8-4eV arasında değişmektedir. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri çizelge 1.1.' de verilmiştir (Nag 1980).

Materyal	İletkenlik tipi	E_g (eV)
CdS	n	2,42
CdSe	n	1,74
CdTe	n	1,47
ZnS	n	3,66
ZnSe	n	2,67
ZnTe	p	2,25

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

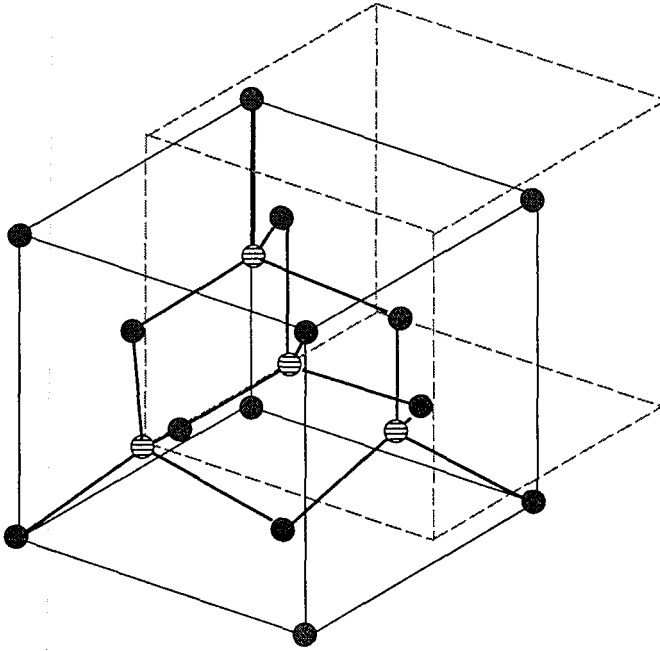
II-VI yarıiletken bileşikleri, kimyasal buhar depolama (CVD), elektro depozisyon, close-spaced buhar taşımını, sputtering, molecular beam epitaxy, vakumda buharlaştırma ve spray pyrolysis gibi çeşitli metotlarla elde

edilebilmektedirler (Krishkumar ve ark 1987; Örnek ve ark 1996; Bhattachayya ve Carter 1996 ve Ramailah ve ark 1998).



Şekil 1.1. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (Nag 1980).

II-VI yarıiletken bileşikleri hem kübik zincblende (spalerite) hemde hegzagonal (wurtzite) fazda kristalize olmaktadır.



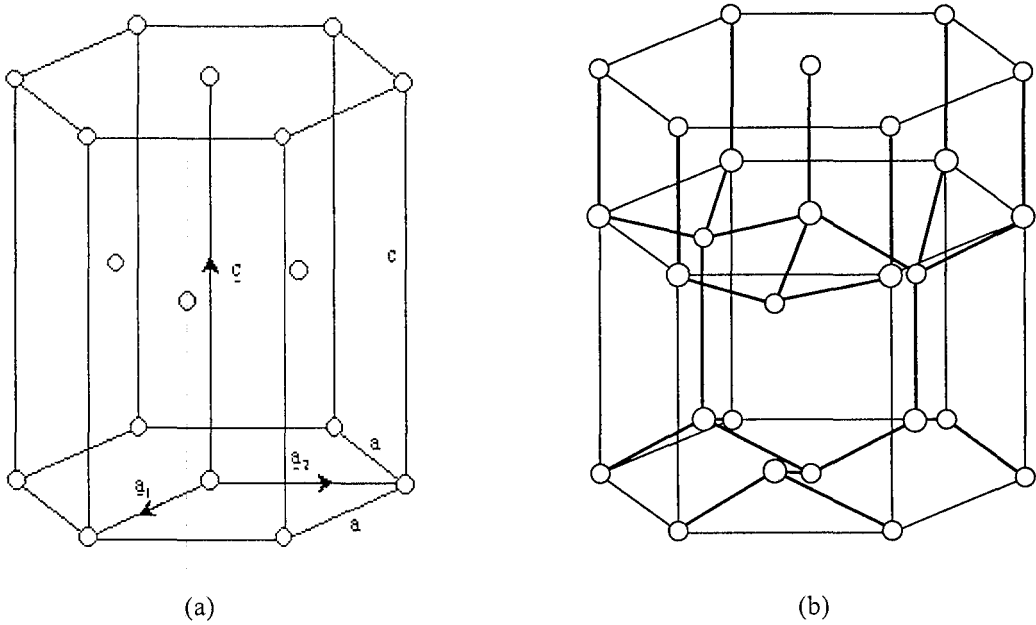
Şekil 1.2. Kübik (sphalerite) kristal yapı (Nag 1980).

Kübik yapı içerisinde bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Bu dört atom tetrahedronun tepesini oluşturmaktadır. Komşu atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan oluşmuştur. İki kübik örgü birbirine paralel olarak yönelmiş ve bir kübün köşesi,

diğer kübün gövde merkezinden geçen köşegenin üzerinde ve köşegen uzunluğunun dörtte biri uzaklıkta yerleşmiştir. Her kübik örgü aynı cins atomlar tarafından meydana getirilmiştir. Şekil 1.1.' de yüzey merkezli kübik yapı ve şekil 1.2.' de kübik zincblende kristal yapı gösterilmektedir.

Kübik kristal yapı, fcc örgü simetrisine sahiptir. Örgü sabiti, kübik örgünün kenar uzunluğu olan (a) kadardır. Kristalin birim hücre başına düşen atom sayısı ise $8/a^3$ ' dür.

Hekzagonal (wurtzite) yapıdaki atomların dizilişi kübik (sphalerite) yapıya benzemektedir. Bu yapıda ise, bir cins atom diğer ikinci tür dört atom tarafından tetrahedral olarak çevrililmektedir. Ancak tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki, atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı paketlenmiş hekzagonal örgüden oluşmuştur. Bu nedenle hekzagonal (wurtzite) yapı iki atomlu sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı olarak düşünülebilir. Sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı şekil 1.3.a.' da, hekzagonal (wurtzite) yapı şekil 1.3.b.' de gösterilmektedir (Nag 1980).



Şekil 1.3. (a) Sıkı paketlenmiş hekzagonal kristal yapı (b) hekzagonal (wurtzite) kristal yapı

Sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı bir uzay örgüsü değildir. Örgü, bir atomu $(0,0,0)$ ' da, diğeri $2\mathbf{a}_1/3 + \mathbf{a}_2/3 + \mathbf{c}/2$ vektörünün ucunda yer alan, iki temel

atomlu hekzagonal uzay örgüsüdür. Şekil 1.3.a.' da gösterilen ilkel dönüşüm vektörleri,

$$\underline{a}_1=(a/2)(\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}) \quad (1-1)$$

$$\underline{a}_2=(a/2)(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad (1-2)$$

$$\underline{c}=c\hat{z} \quad (1-3)$$

ile verilmektedir. Orjin olarak hekzagonalin yüzey merkezi seçilmiştir. Hekzagonalin kenar uzunluğu a ve a/c ise $(8/3)^{1/2}=1,63$ tür.

Temel dönüşüm vektörleri tarafından oluşturulan hücrenin köşegenlerindeki atomlar sekiz komşu hücre tarafından paylaşılır. Dolayısıyla hekzagonal örgüdeki böyle bir hücre bir tek atoma sahiptir. Sıkı paketlenmiş yapıda bu sayı iki, hekzagonal yapıda ise dördttür. Hekzagonal yapının birim hücre hacmi $\sqrt{3}a^2 c/2$ ve birim hücre başına düşen atom sayısı $8(\sqrt{3}a^2 c)^{-1}$ dir.

Kübik ve hekzagonal kristal yapıları birbirlerine oldukça benzemektedirler. Her iki yapıda da örgü boşluğu hemen hemen aynı olmasına rağmen, özellikle piezoelektrik ve pyroelektrik özellikleri açısından farklılıklar vardır. Kübik ve hekzagonal yapı arasındaki benzerlikten dolayı, II-IV bileşiklerinin enerji bant yapıları birbirine benzemektedir.

II-VI grup bileşiklerinden ZnS, ZnSe, ZnTe, ve CdTe oda sıcaklığında zincblende yapıda kristallenirler. Bu materyallerin kristal yapılarının kübik olması nedeniyle etkin kütlelerinin ve bunun sonucu olarak da elektron mobiliteleri' nin izotropik olduğu gözlenmiştir (Nag 1980).

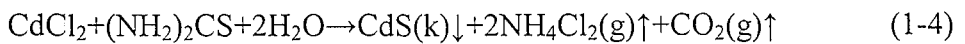
CdS, ZnO ve CdSe gibi II-VI grup yarıiletken bileşikler ise genellikle hekzagonal (wurtzite) kristal yapısına sahip bileşiklerdir. Bu materyallerin etkin kütleleri ve elektron mobiliteleri asimetric atomik potansiyel dağılımı nedeniyle anizotropik özellik gösterir. Bu da kübik yapıya sahip materyaller ile aralarındaki belirgin bir farklılıktır. Mobilitedeki bu anizotropik durum hem deneysel hem de teorik çalışmalar ile saptanmıştır (Nag 1980).

1.3. CdS Bileşigi

Kadmiyum sülfür (CdS) yarıiletken bileşiği periyodik tablonun II. grup elementlerinden olan Cd ile VI. grup elementlerinden olan S' den oluşan bir II-VI grubu bileşiktir. CdS filmlerinin tek kristali ya kübik (zincblende) fazda yada hegzagonal (wurtzide) fazda kristalize olur (Kobayashi ve ark 1979; Spanulescu ve ark 1986; Krishkumar ve ark 1987; Karanjai ve Dasgupta 1987; Ebenezer ve ark 1988; Das ve Sahu 1988; Lozada-Morales ve Zelaya-Angel 1996; Özsan ve ark 1996; Bhattacharyya ve Carter 1996; Cui ve Xi 1996; Pal ve ark 1997; Martinez ve ark 1997; Ileperume ve ark 1998; Ramaiah ve ark 1998; Ricolleau ve ark 1998; Al-Kuhaimi 1998; Ray ve ark 1998 ve Palofox ve ark 1998). Bu filmlerin polikristali her iki fazda da kristalize olabilir.

CdS yarıiletken filmi, vakumda buharlaştırma, RF sputtering, spray-pyrolysis ve kimyasal buhar depolama gibi çeşitli yöntemlerle elde edilir (Hayashi ve ark 1988; Dawar ve ark 1990; Touskova ve ark 1992; Sahu 1995 ve Oumous ve Hadiri 2001).

CdS yarıiletken filmi, püskürtme yöntemiyle en kolay elde edilen yarıiletken tabakalardan biridir. CdS formundaki yarıiletken filmlerin elde edilmesinde $CdCl_2$ ve tioüre veya N-N dimetil tioüre kullanılır. Çözeltiler aynı oranda karıştırılıp ısıtılan taban üzerine püskürtüldüğünde, açığa çıkan Cd ve S atomları sıcak taban üzerinde bileşerek CdS filmini oluştururlar. CdS filmi ilk olarak 1966' da Skartman ve Chamberlin tarafından püskürtme yöntemiyle elde edilmiştir. Isıtılan taban üzerine püskürtülen $CdCl_2$ ve $CS(NH_2)_2$ karışım çözeltisini kimyasal reaksiyonu,



şeklindedir (Ma ve ark 1977; Krunks ve ark 1986; Krishkumar ve ark 1987; Bougnot ve ark 1986; Das ve Ghosh 1989; Brown ve Bates 1990 ve Ramaiah ve ark 1998).

CdS bileşiğinin elektriksel özellikleri, elektronik devrelerde potansiyel uygulamaları sebebiyle önemli yer tutar. CdS filmi, fotovoltaj devrelerde yüksek potansiyele sahip olduğu söylenebilir.

CdS filmin yaygın olarak güneş pillerinde tercih edilmektedir. Yarıiletken CdS ince filmlerindeki azınlık taşıyıcıların ömrü, güneş pillerinin dizaynında baskın bir parametredir (Sze 1981). CdS ince film güneş pillerinin verimliliğinin %10 civarında olduğu bilinmektedir. CdS filmleri güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılmaktadır (Kim ve ark 1993).

CdS silisyuma nazaran daha kuvvetli absorplayıcı bir madde olduğundan, ışık kısa mesafede absorplanabilir. Bu özellik CdS' lü pillerin silisyumdan yapılmış olanlara nazaran daha ince olmalarını gerektirir. CdS filmi, silisyum pillerde olduğu gibi eriyikten büyütme tekniği ile elde edilebilir ve daha sonra p-tipi bakır iyonu ile muamele edilerek güneş pili olarak kullanılabilir.

CdS filmlerinin direkt bant geçişine sahip oldukları belirtilmektedir (Kazmerski ve ark 1972; Das ve Sahu 1988; Kim ve ark 1993; Özsan ve ark 1996; Pal ve ark 1997; Chavez ve ark 1997; Günel ve Parlak 1997; Ramaiah 1998 ve Ruxandra ve Antohe 1998). CdS filminin oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı değeri 2,46-2,5eV arasında değişmektedir (Nag 1980; Blakemore 1985; Kittel 1986; Das 1993; Kim ve ark 1993; Sahu 1995; Martinez ve ark 1997; Chavez ve ark 1997; Lide 1998; Ileperuma ve ark 1998 ve Jackson ve Schröter 2000). CdS bileşiklerinin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri 1×10^{-8} - $1 \times 10^8 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ (Kazmerski ve ark 1972; Ma ve Bube 1977; Drozdawa ve ark 1991; Touskova ve ark 1992; Günel ve Parlak 1997; Ruaxandra ve Antohe 1998; Ramaiah ve ark 1998; Al-Kuhaimi 1998; Palafox ve ark 1998; Guillen ve ark 1998; Bilgin 1998; Penthkar ve ark 1999; Su ve Choy 2000; Zinoview ve Angel 2001; Narayanan ve ark 2001 ve Rishova ve Rishov 2001), mobilite değerleri 1×10^{-1} - $90 \text{cm}^2/\text{Vs}$ arasında (Kazmerski ve ark 1972; Ma ve Bube 1977; Nag 1980; Günel ve Namıkoğlu 1990; Dawar ve ark 1991; Günel ve Parlak 1997 ve Ruaxandra ve Antohe 1998), serbest taşıyıcı yoğunluk değerleri 10^{15} - 10^{20}cm^{-3} arasında (Kazmerski ve ark 1972; Dawar ve ark 1991; Chavez ve ark 1997; Günel ve Parlak 1997; Ruaxandra ve Antohe 1998; Maedo ve ark 1998; Mahmoud ve ark 2000; Chenthamarai 2000; Ullrich ve ark 2001; Schon ve ark 2001 ve Alcober ve Bilmes 2002), tuzak enerji seviyesi 0,2-0,8eV arasında (Partain 1988; Ruxandra ve Antohe 1998 ve Alcober ve Bilmes 2002) ve tuzak yoğunluğu 10^{14} - 10^{18}cm^{-3}

arasında (Partain 1988; Ruxandra ve Antohe 1998 ve Alcober ve Bilmes 2002) değişmektedir.

X-ışını difraksiyon desenlerinden elde edilen kristalografik örgü parametresi olan örgü sabiti hekzagonal CdS için $a=4,136 \text{ \AA}$ ve $c=6,713 \text{ \AA}$; kübik CdS için $a=5,825 \text{ \AA}$ ' dur (Kittel 1986; Dawar ve ark 1991; Sahu 1995; Kalafi ve ark 1995; Mathew ve ark 1995; Bhattachyaya ve Carter 1996; Madelung 1996; Martinez ve ark 1997; İzci ve Köse 1997; Lide 1998; Ricolleau ve ark 1998; Ray ve ark 1998 ve Ramaiah ve ark 1998).

1.4. Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, ekonomik ve pratik bir teknik olan spray-pyrolysis tekniği kullanarak II-VI ikili yarıiletken bileşiklerinden olan CdS yarıiletken filmini farklı taban sıcaklıklarında elde edilmesi ve elde edilen filmlerin optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Yarıiletkenlerin tarihi Edmond Becquerel ve Faraday' a kadar uzanır. 1839' da Edmond Becquerel, aynı zeolit içine batırılmış iki elektrottan biri üzerine ışık düşürüldüğü zaman elektrotlar arasında bir potansiyel farkın meydana geldiğini gözlemiştir. 1883 yılında, Faraday gümüş sülfatın direncinin sıcaklık ile değişim katsayısının negatif olduğunu keşfetmiştir. 1915 yıllarına doğru galen (PbS) dedektörler hizmete girdi. 1923' de Schottky kuru redresörlerin teorisini yayınladı ve bu teori yarıiletkenlerin teorik incelenmesinde ilk adım oldu (Oral 1979).

Katılar elektriksel ve optik özelliklerine göre; metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç grupta toplanır. Yarıiletkenler $T=0K$ ' de yalıtıcıdır. Fakat yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılmayla erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. Bu tür materyaller yarıiletkenler olarak bilinir. Yarıiletken ve yalıtkan arasında kesin bir ayırım yoktur. Ancak yarıiletkenlerin en önemli özelliğinin yasak enerji aralıklarının $4eV$ ' tan az olduğu söylenir (Ashcroft ve Mermin 1976). Metallerin (gümüş, bakır v.s.) özdirençleri 10^{-8} - $10^{-3}\Omega.cm$ arasında değişirken endüstriyel iyi yalıtkanlar (mika, yağlar, plastik maddeler) için özdirenç 10^8 - $10^{20}\Omega.cm$ arasında değişim gösterir. Bu iki grup arasında yer alan ve özdirençleri 10^{-3} - $10^8\Omega.cm$ arasında değişen materyaller ise yarıiletkenlerdir. Bununla beraber, özdirencin değeri yarıiletkenleri tanımlamak için yeterli değildir. Saf halde yarıiletkenler bir yalıtkan gibi davranır. Aksine saf olmayan birçok yarıiletkenler, bazı metalik iletkenler kadar iletkenlerdir. Sıcaklık yükseldiği zaman özdirencin küçülmesi yarıiletkenleri metallerden ayıran bir özelliktir (Oral 1979).

Periyodik tablonun IV. grup elementleri olan Ge ve Si en önemli yarıiletkenlerdir. Bu grupta olan elmas yapıdaki karbon yalıtıcıdır ($E_g=5,5eV$). Gri kalay ise yarıiletkenidir. Çünkü yasak enerji aralığı çok küçüktür. IV. grup elementleri kovalent kristallerdir ve atomlar kovalent bağlanma ile bir arada tutulurlar.

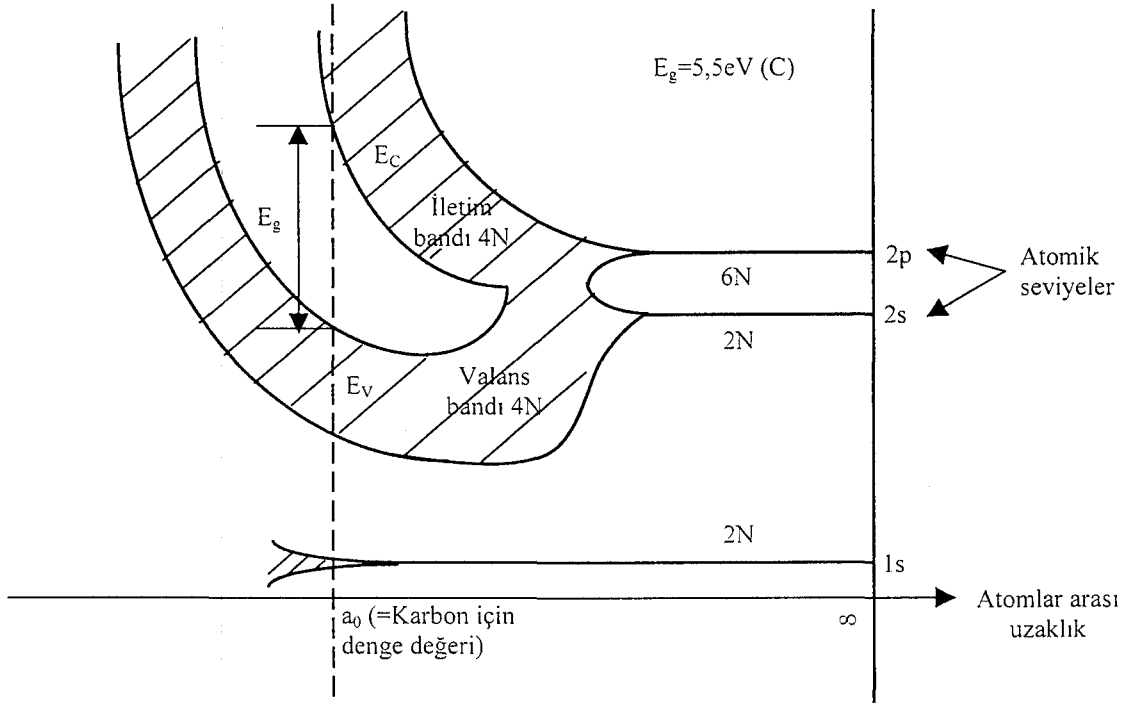
Yarıiletkenlerin diğeri önemli bir sınıfını da III-V bileşikleri oluşturur, III. grup elementiyle V. grup elementinin bir araya gelmesiyle oluşurlar. Bu gruba örnek olarak GaAs, InSb, GaP ve InAs verilebilir. III-V bileşikleri kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. III-V bileşiklerin bağlanma tipi de kovalenttir. Diğeri önemli yarıiletken bileşikler II-VI bileşiklerdir. II-VI bileşiklerinde bağlanma tipi iyonik ve kovalenttir. Bu bileşikler hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristallenirler. Bu grubun en önemli bileşikleri CdS, CdZnS, ZnS ve CdSSe gibidir (Omar 1975). Yarıiletkenler yaygın olarak ışığın yayınlanmasını ve soğurulmasını gerektiren cihazlarda kullanılmaktadır. Örneğin silisyum doğrultucular, transistörler, entegre devreler, lazer v.s. gibi birçok yarıiletken cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Streetman 1980).

Teknolojide oldukça önemli bir yeri olan yarıiletken materyallerin ince ayrıntılar dışında fiziksel özellikleri birbirlerine benzer. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği, sıcaklığa oldukça bağlıdır. Sıcaklık yükseltildiğinde, bir yarıiletkenin öz direncinin küçülmesi onun en belirgin özelliğidir. Bu özellik öz direnci esas olarak fonon saçılmasından ileri gelen, metallerdeki durumdan tamamen farklıdır.

Yarıiletkenlere uygun katkı maddesi katkıldığında ise öz direnç küçülür. Metallerde ise yarıiletkenlerin aksine, saflık arttıkça öz direnç küçülür (Dikici 1993).

2.1. Katılarda Bant Oluşumu

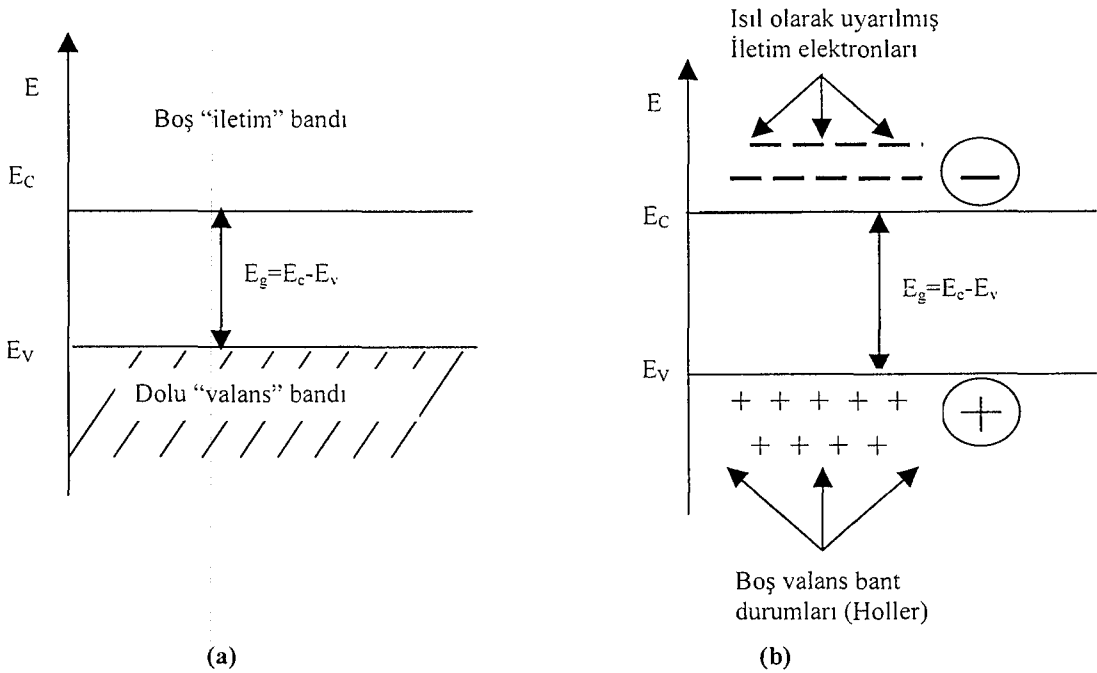
Yarıiletkenlerin bant yapısını anlamak için birbirine benzeyen atomların bir katıyı oluşturacak şekilde bir araya geldiklerinde neler olacağını bilmek gerekir. Kristallerde, atomlar periyodik diziler halinde yerleşmişlerdir. Atomların bu şekilde bir arada olmasını aralarında bulunan bazı kuvvetler sağlamaktadır. Kristal örgü içerisinde atomlar birbirlerine çok yakın bulunmalarından dolayı son yörüngelerindeki elektron dalgaları birbirlerini kuvvetli bir biçimde etkilemektedir. Bu son yörüngelerdeki etkileşmeler sonucunda, farklı enerji değerlerine sahip bir takım yarılmalar meydana gelir. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır (Seeger 1982).



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

Yarıiletkenlerdeki elektron ve hol iletiminin fiziksel mekanizması şekil 2.1.'den anlaşılabilir. Yarıiletkenlere karbon, germanyum ve silikon örnek olarak verilebilir. Bu maddeler elmas yapısında kristaller oluştururlar. Şekil 2.1. elmasın hesaplanan enerji band yapısını göstermektedir. Şekil çizilirken kullanılan diğer nicelik atomlar arası boşluktur. Bir kristalde N tane izole edilmiş atom olduğunda, $2s$ ve $2p$ atomik seviyeler ilk olarak enerji bandlarına doğru genişler. Atomlar arası mesafe azaldıkça bu bantlar daha da genişler ve sonunda kesişirler. Atomlar arası mesafe daha da küçülürse, bu oluşan geniş ve tek band tekrar iki banda ayrılır. $2s$ ve $2p$ 'nin ilk durumlarındaki gibi oluşan bu son durumda her enerji bandı $4N$ durumu içerir. Denge durumu olan atomlar arasındaki a_0 mesafesinde, bu bantlar ΔE genişliğindeki bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılmışlardır. Karbonun elektronik yapısı $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklinde olduğundan dolayı, $4N$ valans elektronu vardır. Bu elektronlar aşağıdaki iki bandı doldurmak için yeterlidir. Böylelikle kristalin

valans bandı oluşur. Yukarıdaki bant iletim bandı olmaktadır. Ayrıca şekil 2.1.' den anlaşılacağı gibi ΔE , basıncın bir fonksiyonu olacaktır. Hidrostatik gibi yöntemlerle uygulanan basıncın etkisiyle atomlar arası mesafenin azalmasıyla, ΔE artar (McKelvey 1966).



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

2.3. Bant Yapısı

Bir yarıiletkende $T=0K$ sıcaklıkta elektronik durumları tamamen dolu olan bir valans bandı ile bu banttan yasak enerji aralığı kadar yukarıda tamamen boş olan bir iletim bandı vardır. $T=0K$ ' de yarıiletkenin bütün elektronları valans bandında bulunduğu için elektriksel iletim gözlenmez ve bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır (şekil 2.2.a.). Sıcaklık $T=0K$ ' den itibaren yükseltirse, elektronlar, yasak enerji aralığını geçerek, iletim bandına geçerler ve geride hole adı verilen boşluklar bırakırlar. Bu hole valans bandındaki başka bir elektron tarafından doldurulur. Dolayısıyla hole ile elektron yer değiştirmiş olur. Yani pozitif yüklü olan

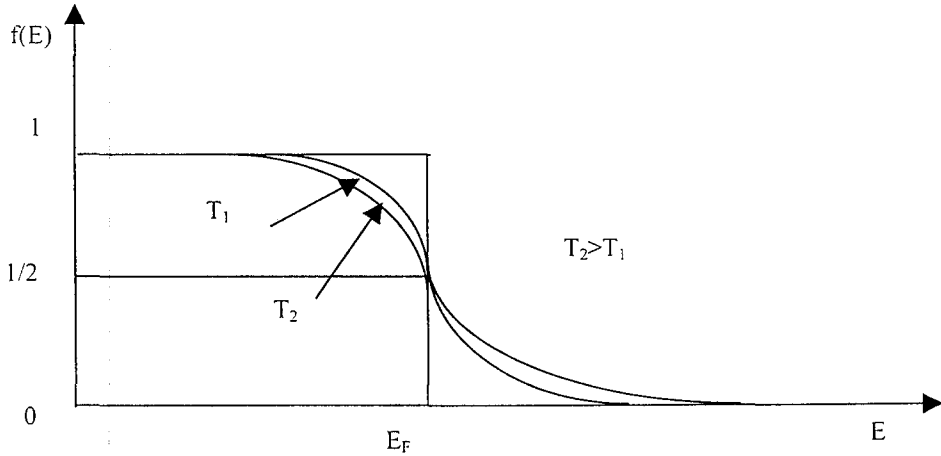
valans bandı içinde hareket etmiş olur. Böylece yarıiletkenlerde, iletim bandında elektronlar, valans bandında holler hareket ederek iletme katkıda bulunurlar. Sıcaklığın daha da artmasıyla elektronlar ve hollerin sayısı hızla artar ve bu yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden biri olan iletkenliğin sıcaklıkla büyümesi özelliğini açıklar (McKelvey 1966 ve Dikici 1993).

Kristal yapıdaki katıların bant yapısı, kristalin içerisindeki serbest bir elektronun ya da serbest bir holün davranışı hakkında bilgi verir. Böylece, bir katının bant yapısının bilinmesi, o katının elektriksel ve optik özellikleri hakkında bilgi vermesi açısından oldukça önemlidir (Sze 1981).

2.4. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde elektronlar ve holler genellikle serbest taşıyıcı veya taşıyıcı olarak adlandırılır. Bunun sebebi elektrik akımının elektronlar ve holler tarafından sağlanmasıdır.

Birim hacimdeki taşıyıcıların yoğunluğu, yarıiletkenin önemli bir özelliğidir ve yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini tayin eder. Bu yüzden, yasak enerji aralığına bağlı olarak, has taşıyıcıların konsantrasyonunu bulmak gerekmektedir.



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

T sıcaklığındaki bir sistemde, enerjisi E olan bir seviyenin bir elektron tarafından işgal edilme ihtimali, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

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

ile verilir. Burada;

E_F , Fermi seviyesi

k, Boltzman sabiti' dir.

Şekil 2.3.' e göre sıcaklık arttıkça Fermi enerji seviyesinden daha küçük enerjili işgal edilmemiş bölge büyük olmaktadır. Yani yüksek enerjili durumların işgal edilmesi, sıcaklık arttığı için artmaktadır. Sıcaklık göz önüne alınmazsa $E=E_F$ seviyesinde $f(E)=\frac{1}{2}$ ' dir. Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı $\frac{1}{2}$ ' ye eşittir. Denklem (2-1)' de $(E-E_F) \gg kT$ olduğunda Maxwell Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür. Buradan,

$$f(E) = e^{-\frac{(E-E_F)}{kT}} \quad (2-2)$$

olur. Buna göre iletim bandındaki elektronların konsantrasyonu $(E, E+dE)$ enerji bölgesinde bulunan durumların sayısı $g_c(E)dE$ ' ye eşittir, burada $g_c(E)$ elektronun durum yoğunluğu' dur. Bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı $f(E)$ ise, bu enerji aralığında bulunan elektronların yoğunluğu $f(E)g_c(E)dE$ ' dir. İletim bandındaki elektronların yoğunluğu n,

$$n = \int_{E_{C1}}^{E_{C2}} f(E) g_c(E) dE \quad (2-3)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

E_{C1} ve E_{C2} , iletim bandının alt ve üst enerji değerleridir.

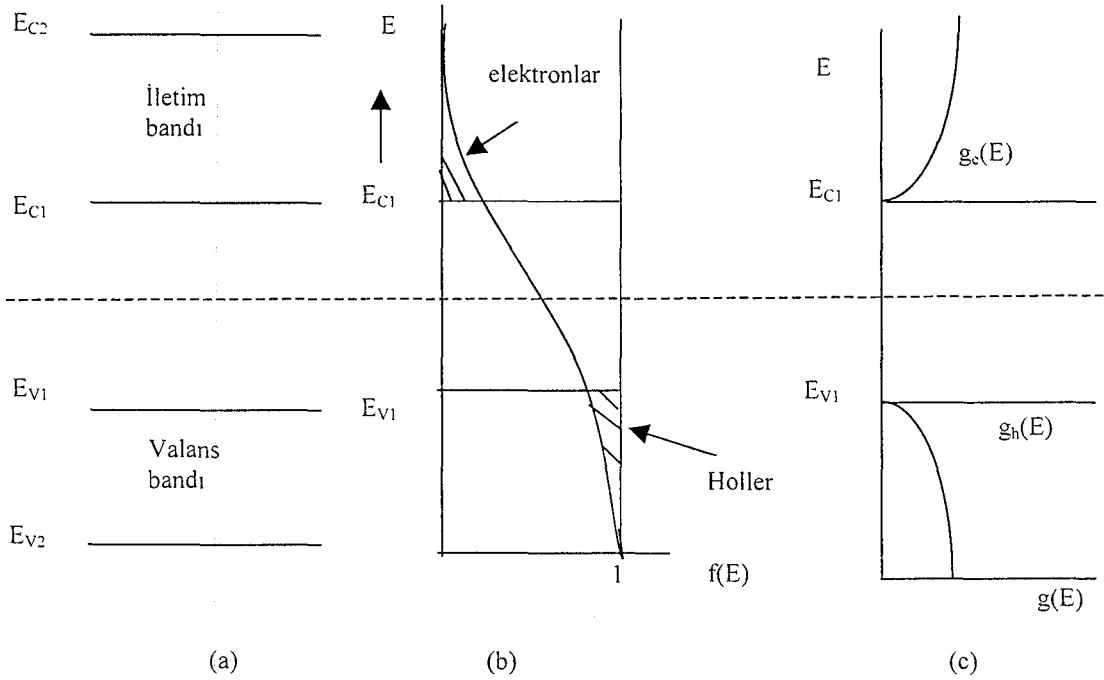
Valans ve iletim bandlarının sınırları şekil 2.4.' de gösterilmektedir (Omar 1975 ve Dikici 1993).

İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu,

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (2-4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

m_e^* , 'iletim bandındaki elektronların etkin kütlesi' dir.



Şekil 2.4. a) İletim valans bantları b) Dağılım fonksiyonu c) Elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar 1975)

$E < E_g$ ise $g_c(E)$ sıfıra gider. $E > E_g$ ise $g_c(E)$ sınırlıdır. Denklem (2-4)' ü denklem (2-3)' de yerine yazarsak iletim bandındaki elektron yoğunluğu,

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

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

$$n = N_c e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad (2-5)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

N_c , iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu m_e^* , iletim bandındaki elektronların etkin kütlesi h , Planck sabitini göstermektedir.

Aynı şekilde valans bandında hol yoğunluğu

$$p = \int_{E_{V2}}^{E_{V1}} [1 - f(E)] g_v(E) dE \quad (2-6)$$

bağıntısıyla verilir. Burada;

$g_v(E)$, valans bandındaki hol yoğunluğu

$g_v(E)dE$, holler için $(E, E+dE)$ enerji bölgesindeki durumların sayısı

E_{V1} ve E_{V2} , valans bandının üst ve alt enerji değerleri' dir.

Bu durumların her biri işgal edilme olasılığı $(1-f(E))$ ' ye sahip olduğu için, bu enerji bölgesinde bulunan hollerin yoğunluğu $(1-f(E))g_v(E)dE$ ' ye eşittir. Böylece yarıiletkenlerde valans bandındaki hol yoğunluğu p ,

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_F - E_V)/kT}$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$p = N_v e^{-(E_F - E_V)/kT} \quad (2-7)$$

bağıntısıyla verilir. Burada;

N_v , valans bandındaki etkin durum yoğunluğunu,

m_p^* , valans bandındaki hollerin etkin kütlelerini göstermektedir (McKelvey 1966 ve Omar 1975).

Eğer yarıiletken has yarıiletken ise elektron ve hollerinin konsantrasyonu eşit olmalıdır. Çünkü valans bandındaki bir elektron ısıl uyarılmayla iletim bandına çıkarsa valans bandında bu elektrona karşılık sadece bir tane hole oluşur. Bu nedenle iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n) valans bandındaki hole yoğunluğuna (p) eşit ve çarpımları sabit olup

$$n = p \quad (2-8)$$

$$np = n_i^2(T) \quad (2-9)$$

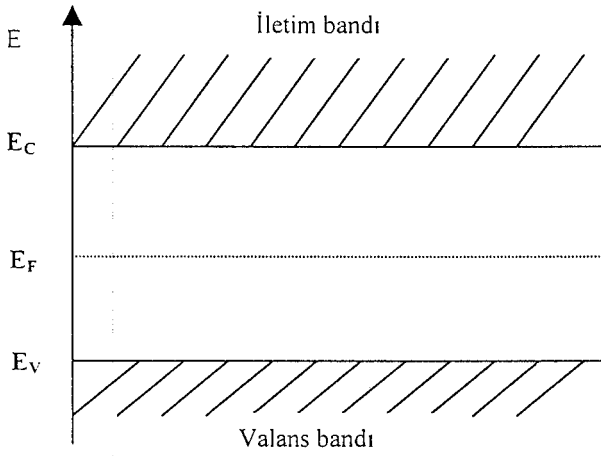
ile verilir. Bu mass-action yasası olarak adlandırılır. Burada;

$n_i(T)$, has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu' dur.

Elektron ve hollerin taşıyıcı yoğunlukları için bulunan ifadeleri denklem (2-9) da yerine yazarsak, taşıyıcı yoğunluğu $n_i(T)$,

$$n_i(T) = 2 \left[\frac{2\pi(m_c^* m_p^*)^{1/2} kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (2-10)$$

bağıntısıyla verilir. Bu ifadeden anlaşılacağı gibi, taşıyıcı yoğunluğu taşıyıcıların etkin kütlelerine, yasak enerji aralığına ve sıcaklığa bağlıdır. Verilen bir yarıiletken için yasak enerji aralığı ve etkin kütleler hemen hemen sabit olarak kabul edildiği zaman taşıyıcı yoğunluğu $n_i(T)$ sadece sıcaklığa bağlıdır.



Şekil 2.5. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi

Mutlak sıfır sıcaklıkta bir katının elektronlarının Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye E_F Fermi enerji seviyesi denir. Has yarıiletkenlerde, elektron ve hol konsantrasyonları birbirine eşit olacağından, (2-5) ve (2-7) denklemleri (2-8) denkleminde yerine yazılırsa,

$$E_{F_i} = \frac{1}{2} E_g + \frac{1}{2} kT \ln \left(\frac{m_p^*}{m_e^*} \right)^{3/2} \quad (2-11)$$

ifadesi elde edilir. Has yarıiletkenlerde, elektron ve hol etkin kütlelerinin birbirine eşit alındığında ($m_p^* = m_e^*$) Fermi enerji seviyesi şekil 2.5.' teki gibi yasak enerji aralığının tam ortasındadır (McKelvey 1966).

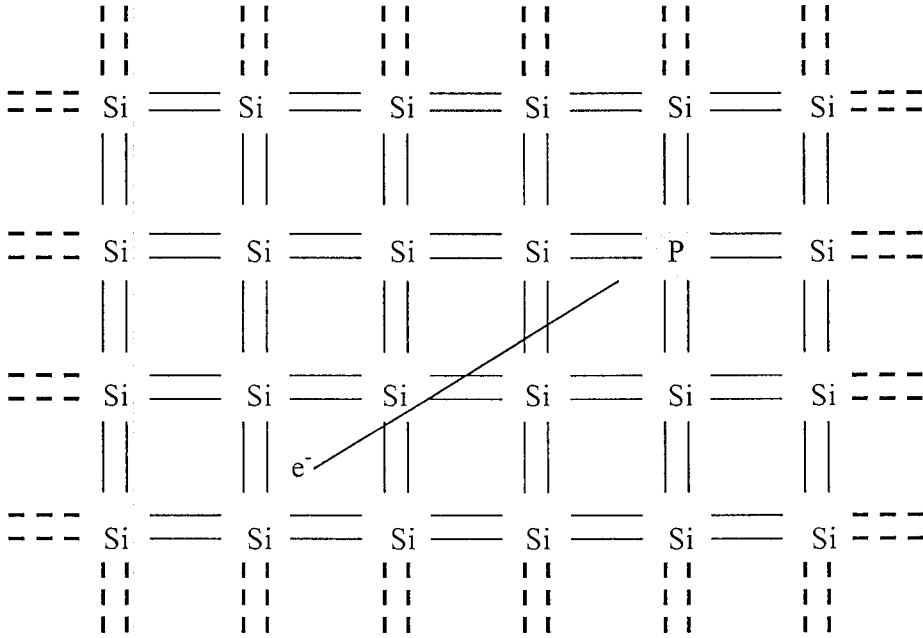
2.5. Katkılı (Impurity) Yarıiletkenler

Saf bir yarıiletkende elektron ve hole konsantrasyonları eşittir, çünkü valans bandındaki bir hole sadece bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasıyla oluşturulabilir. Pratikte önemli olan bir çok uygulamada taşıyıcılardan sadece birinin bulunduğu örneklere ihtiyaç duyulur. Uygun safsızlıkların yarıiletkene katılmasıyla, sadece elektronlar veya holleri içinde bulunduran yarıiletkenler hazırlanabilir. Bazı katkılamalar, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi yada p-tipi özellik gösterirler (Omar 1975 ve Hook ve Hall 1999).

2.5.1. n-tipi Yarıiletkenler

Saf yarıiletken olan silisyum (Si) ve germanyum (Ge)' a katılan katkı atomları bu yapıların özelliklerine etki eder. Silisyum ve germanyum, elmas yapıda kristalleşir. IV. grup elementi olan silisyum ve germanyum' a belirli yöntemlerle V. grup elementlerinden herhangi birisinin (As, Sb, N, vs.) katılmasıyla n-tipi yarıiletken elde edilir. Şekil 2.6' da silisyum kristaline fosfor (P) atomunun katılması görülmektedir. Silisyumun son yörüngesinde dört valans elektronu ve katkı elementi olan fosforun beş valans elektronu vardır. Kristal içerisinde fosfor atomunun dört elektronu silisyum atomunun dört elektronu ile kovalent bağ yapar. Fosfor atomunun beşinci elektronu fosfor atomuna zayıf bir kuvvetle bağlıdır. Bu beşinci elektron ortamdaki ısı ile kolayca iyonlaşabilir ve bir ekstra iletim elektronu ortaya çıkar. Fosfor atomu ise dört komşu Si atomu tarafından sıkı bir bağla bağlı olduğu için hareketsizdir.

Şekil 2.6.' daki gibi kristallerde elektron yoğunluğu, hole yoğunluğundan fazla olduğu için n-tipi yarıiletken denir. Kristale katılan atomlara elektron verici anlamında donör ve katılan atomların bulunduğu enerji seviyesine de donör enerji seviyesi denir. Şekil 2.7.' de n-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı gösterilmektedir (Neaman 1977 ve Smith 1990).



Şekil 2.6. P atomu katkılanan n-tipi Si kristali ve iletim elektron' nun oluşumu (Smith 1990)

Katkılı yarıiletkeninde donör enerji seviyesi

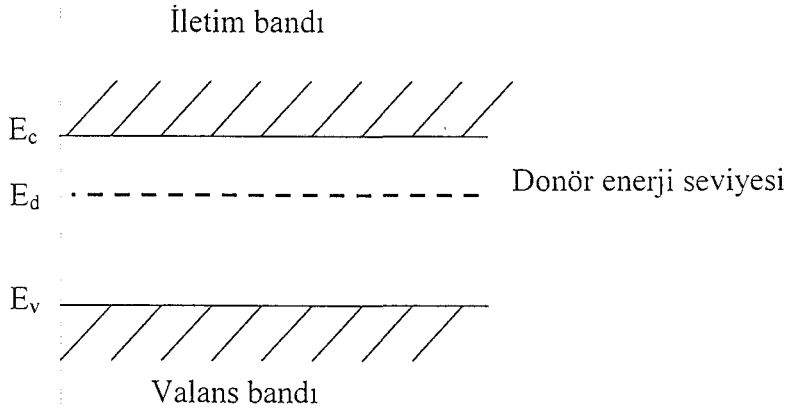
$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right) E_H \quad (2-12)$$

bağıntısı ile verilir. Bu denklemde;

ϵ_r , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti

E_H , Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir (13,6eV).

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomunun iyonlaşması ile donör enerji seviyesinden iletim bandına çıkan elektronlara karşılık valans bandında holler oluşmaz. Donör yoğunluğuna bağlı olarak, n-tipi yarıiletken materyallerde elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan büyük olacağından, elektriksel iletkenliğe elektronlardan gelen katkı daha fazla olacaktır. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenlerde elektronlara çoğunluk taşıyıcıları (n_n) ve hollere ise azınlık taşıyıcıları (p_n) dır (Smith 1990).



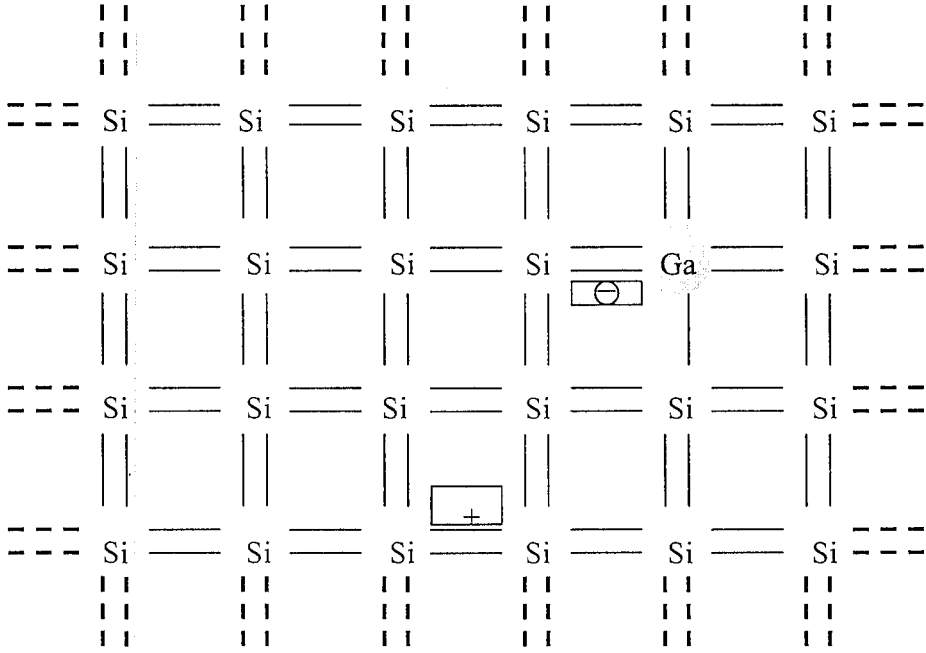
Şekil 2.7. n-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı

2.5.2. p-tipi Yarıiletkenler

Germanyum veya silisyum yarıiletkenine; B, Al, Ga veya In gibi üç değerlikli elementler katkılanırsa, bu elementler ana yarıiletkendeki atomların örgü noktalarına yerleşirler. Şekil 2.8. deki gibi silisyum tarafından işgal edilmiş olan bir örgü noktasına galyum (Ga) atomunun geçtiği kabul edilsin. Galyum, üç değerlikli olduğu için; onu saran dört silisyum atomu ile yapacağı dört kovalent bağdan birinde bir elektron eksik kalır. Bu eksiklik bir başka bağdan ayrılan elektron tarafından doldurulur. Böylece elektronun ayrıldığı yerde bir hole oluşur. Sonuçta, elektron kazanan galyum atomu, Ga^- iyonu haline geçer. Oluşan hole, kristal içinde serbestçe hareket edebilir durumdadır. Sonuç olarak; silisyum yarıiletkenine üç değerlikli Ga atomunun uygun oranlarda katkılanmasıyla, yarıiletkendeki hole konsantrasyonu istenen seviyeye çıkarılabilir.

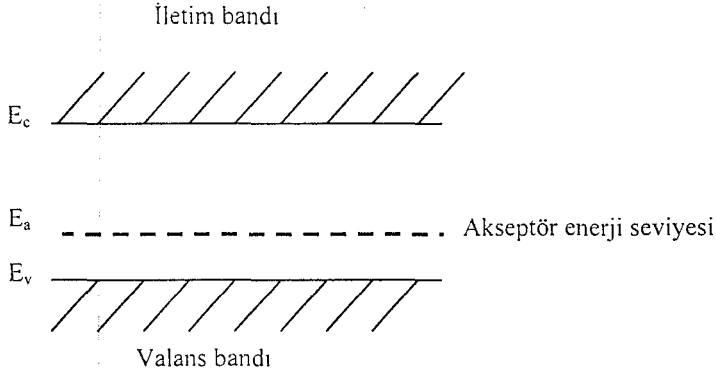
Üç değerlikli katkı atomu tetrahedral bağı tamamlayabilmek için bir elektron kabul etmek zorunda olduğundan, buna akseptör (alıcı) denir.

Akseptör eksi yüklü ve oluşan hole artı yüklü olduğundan, bunlar arasındaki bağlanma enerjisi, vericilerde olduğu gibi hesaplanır. Bu enerji 0,01eV basamağındadır ve bütün akseptörler oda sıcaklığında iyonlaşırlar.



Şekil 2.8. Si kristaline B atomu katkılanması (Neamen 1997)

Akseptör enerji seviyesi, valans bandının üstünde yer almaktadır. Bu durum şekil 2.9.' da gösterilmektedir.



Şekil 2.9. p-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı

Akseptör enerji seviyesi, akseptör tarafından bir holün yakalanabilmesi için gerekli enerjiye eşittir. Akseptör iyonlaştığında, yani, bir elektron valans bandından holün bulunduğu yeri dolduracak şekilde uyarıldığında, hole valans bandının en üst

enerji seviyesine düşer ve serbest bir taşıyıcı haline gelir. Bu yüzden iyonlaşma olayı, enerji diyagramında elektronun yukarıya doğru çıkışı, holün ise aşağı inişi olarak temsil edilebilir (Dikici 1993).

Donör enerji seviyelerine benzer olarak akseptör enerji seviyeleri,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_p^*}{m_p} \right) E_H \quad (2-13)$$

bağıntısı ile verilmektedir.

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri has yarıiletkenlerdeki durumdan daha farklıdır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri yasak enerji aralığında, katkı atomlarının cinsine ve yoğunluğuna göre değişir. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi,

$$E_F = E_{F_i} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2-14)$$

ifadesiyle verilir. Burada;

N_D , donör yoğunluğu

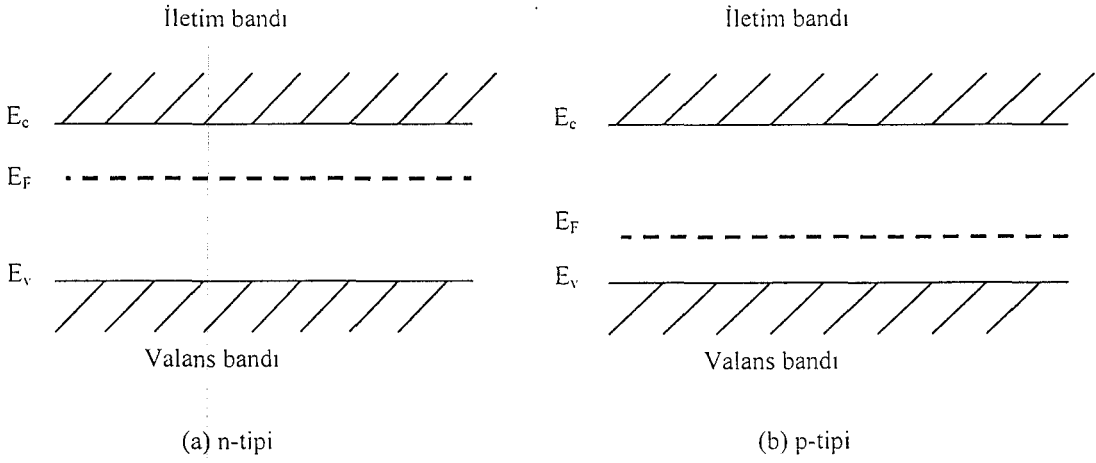
N_A , akseptör yoğunluğu

E_{F_i} , has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi' dir. Bu ifadeye göre katkılı yarıiletkende Fermi enerji seviyesi, ($N_D - N_A$) net katkı yoğunluğuna bağlı olarak, n-tipi yarıiletkende iletim bandına; p-tipi yarıiletkende valans bandına daha yakındır. Şekil 2.10.' da bu durum gösterilmektedir.

Katkılı yarıiletkenlerde, aynı yarıiletken materyal için, n-tipi veya p-tipi durumuna göre,

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2(T) \quad (2-15)$$

bağıntısı vardır. Belirli bir sıcaklıkta elektron ve hol yoğunluklarının çarpımı sabit, fakat toplamları farklıdır. Taşıyıcıların yoğunluğu uygun katkılama yapılarak birbirlerine göre arttırılabilir veya azaltılabilir (Omar 1975).



Şekil 2.10 Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri

Bu çalışmada, elde edilen CdS ince filminin iletkenlik tipinin belirlenmesinde, basit ve pratik bir yöntem olan sıcak-uç (hot-probe) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, tipi belirlenecek yarıiletkenin yüzeyine, aralarında belirli bir mesafe olmak üzere, iki metal uç (probe) dokundurulur. Daha sonra bu uçlardan biri ısıtılır, diğeri ise oda sıcaklığında bırakılır. Yarıiletkenin ısınan bölgesindeki serbest yükler, sahip oldukları, termal hızla soğuk bölgelere hareket ederler. Uçlara bir voltmetre bağlanacak olursa ve pozitif uç ısıtılırsa, voltmetrenin pozitif yönde sapması yarıiletkenin n-tipi olduğunu, negatif yönde sapması yarıiletkenin p-tipi olduğunu gösterir (Pierret 1996). Elde edilen CdS filmlerine sıcak uç yönteminin uygulanması sonucunda n-tipi iletkenlik özelliği gösterdikleri belirlenmiştir. Bu sonuç literatürdeki CdS filmleri ve benzer yapıdaki filmler ile yapılan diğerk çalışmaları uyum içindedir (Kazmerski ve ark 1972; Ma ve Bube 1977; Dhare ve ark 1987; Touskova ve ark 1992; Das ve ark 1993; Touskova ve ark 1994; Venugopal ve ark 1996; Cui ve Xi 1996; İzci ve Köse 1997; Chavez ve ark 1997; Günal ve Parlak 1997; Illeperuma ve ark 1998; Palafox ve ark 1998 ve Patel ve ark 1999).

2.6. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Yarıiletkenlerde elektrik akımına hem iletim bandındaki elektronlar (n), hem de valans bandındaki holler (p) katkıda bulunurlar. Elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu taşıyıcıların yükleriyle hızlarının çarpımına eşittir. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} ;

$$\vec{J} = \rho_e \vec{v}_e + \rho_h \vec{v}_h$$

$$\vec{J} = -en \vec{v}_e + ep \vec{v}_p \quad (2-16)$$

ifadesiyle verilir. Burada;

-e, n, \vec{v}_e , sırasıyla elektronun yükünü, yoğunluğunu ve sürüklenme hızını

+e, p, \vec{v}_h , sırasıyla holün yükünü, yoğunluğunu ve sürüklenme hızını göstermektedir.

Yarıiletkene bir elektrik alan uygulandığı zaman elektronlar elektrik alanla zıt yönde, holler ise elektrik alanla aynı yönde hareket ederler. Elektronların ve hollerin sahip olduğu sürüklenme hızları, uygulanan elektrik alanın büyüklüğü ile orantılı olacaktır. Bu orantı sabiti mobilite olarak adlandırılır. Mobilite, birim elektrik alan başına yüklü parçacıkların hızıdır. \vec{E} elektrik alanı varlığında bir yarıiletkende elektron ve hol mobiliteleri aşağıdaki ifadeler ile verilir.

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad (2-17)$$

$$\mu_h = \frac{v_h}{E} \quad (2-18)$$

Burada;

μ_e , elektron mobilitesi

μ_h , hole mobilitesi' dir.

Mobilite, yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığına bağlıdır. Yarıiletkende iyonlaşmış katkı atomlarının ve fononların bulunması, serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür ve çarpışma sayısını artırır. Bu durum mobilitenin

azalmasına sebep olur. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende toplam akım yoğunluğu \vec{J} ,

$$\vec{J} = e(n\mu_c + p\mu_h)\vec{E} \quad (2-19)$$

şeklinde yazılabilir. Elektriksel iletkenlik σ . birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanır. Yani,

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2-20)$$

ile verilir. Bu denklemde, (2-18) akım yoğunluğu ifadesi yerine yazılırsa, elektronların ve hollerin oluşturduğu elektriksel iletkenlik σ .

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_c + \sigma_h \\ \sigma &= e(n\mu_c + p\mu_h) \end{aligned} \quad (2-21)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeye göre iletkenlik, yük taşıyıcıların yoğunluğuna ve mobilitesine bağlıdır.

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

$$\sigma_i = en_i(\mu_c + \mu_h) \quad (2-22)$$

bağıntısı ile verilir. Bu ifade (2-10)' da verilen n_i ifadesi denklem (2-21)' de yerine yazılırsa,

$$\sigma_i = 2e(\mu_c + \mu_h) \left[\frac{2\pi(m_c^* m_p^*)^{1/2} kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (2-23)$$

elde edilir. Bu denklemde, exponansiyel terimin dışındaki diğer terimler σ_{oi} ile gösterildiğinde iletkenlik ifadesi

$$\sigma_i = \sigma_{oi} e^{-E_g/2kT} \quad (2-24)$$

şeklinde yazılabilir.

Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik σ_k ,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-E_g/kT} \quad (2-25)$$

olarak verilir. Burada;

E_k , katkı atomların enerji seviyesi

σ_{ok} , katkı yarıiletkene bağlı bir sabittir.

Herhangi bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_t ,

$$\sigma_t = \sigma_{oi} e^{-E_g/2kT} + \sigma_{ok} e^{-E_k/kT} \quad (2-26)$$

bağıntısı ile verilir. Burada E_g ve E_k , farklı sıcaklık bölgelerinde farklı büyüklüklere sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda denklem (2-26)' in birinci terimi etkin olur ve yarıiletken has yarıiletken özelliğindedir. Düşük sıcaklıklarda ise denklem (2-26)' in ikinci terimi etkin olur ve katkı yarıiletken özelliğindedir (Mott ve Davis 1971 ve Omar 1975).

3. CdS YARIİLETKEN FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

İnce film, kalınlıkları 100Å ile birkaç µm arasında değişen kaplamalardır. İnce film, kaplama parçacıkları olan atomların ya da moleküllerin, kaplanacak yüzeye tek tek dizilmesi ile hazırlanmaktadır. (Wasa ve ark 1992 ve Akkoyunlu 2000).

İnce filmleri elde etmek için bilimsel ve endüstriyel araştırmalarda çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerden birisi olan spray pyrolysis yöntemi ile ince film elde etme çalışmaları 1940' lı yıllarda başlamıştır. Bu yöntemle elde edilen ilk film saydam ve iletken olan SnO₂ filmi olmuştur. 1960' lı yıllarda Chamberlin ve Skarman, spray pyrolysis yöntemiyle CdS ve CdSe filmlerini elde etmişlerdir. 1970 yılından itibaren ise bu yöntemle üçlü, dördü ve beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır (Zor 1982; Kul 1996 ve Çağlar 2001).

Günümüzde ince film teknolojisinin en büyük uygulama alanı yarıiletken sanayidir. Transistörler, entegre devreleri (IC), ışık yayan diyotlar (LED), ekranlar, lazerler bu teknoloji ile yapılmaktadır. Güneş pilleri, gece görüş dürbünleri gibi optik algıçlar ve araçlarda bu teknolojinin ürünleridir. Optik ve manyetik kayıt cihazları, fiziksel ve kimyasal aşınmaya dirençli sert ve dekoratif kaplamalar da ince film teknolojisinin en yaygın kullanım alanları arasındadır.

Kaplama koşulları ve kaplama tekniklerindeki farklılıklar hacimli malzemelerde bulunmayan pek çok özelliği ince filmlerde ortaya çıkarmaktadır. Bu ince film malzemelere hacimli malzemelere göre üstün özellikler kazandırmaktadır. İnce film teknolojisinin üstünlükleri şöyledir,

- i) Hacimli malzemelerde olmayan ölçüde saf malzeme eldesi
- ii) Atomik büyütme dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerin kontrol edilebilmesi.
- iii) Küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi, homojenliğin kontrol edilebilmesi.
- iv) Kaliteli malzemedan tasarruf sağlanması.

- v) Hızlı kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknoloji olması.
- vi) Ardışık işlemlere imkan vermesi, böylece çok katlı ve çok değişik özelliklerde film elde edilmesi.
- vii) Kalınlık, kristal yönlenmesi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkileri ve diğer boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi (Wasa ve ark 1992).

3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi

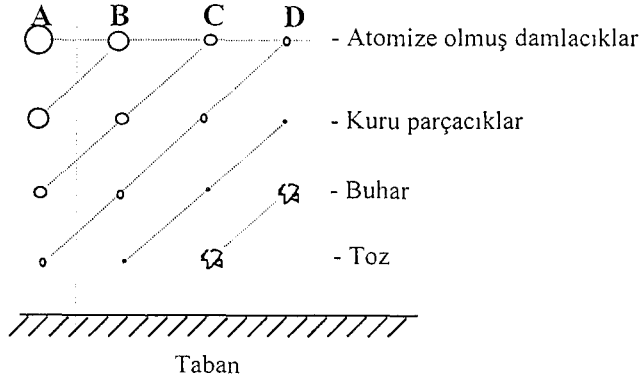
Temel olarak spray pyrolysis tekniği elde edilecek ince film için hazırlanan uygun çözeltilerin karıştırılarak ısıtılan taban üzerine püskürtülmesiyle yapılan bir kimyasal çöktürme tekniğidir. Bu yöntemle elde edilen filmler polikristal yapıda oluşmaktadır. Bu yöntemin çok kullanılmasının nedeni basit ve ekonomik bir yöntem olmasından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar, taban sıcaklığı, tabanın cinsi, taban ile püskürtme başlığı (spray-head) arasındaki mesafe, püskürtülen çözelti bileşimi, gaz ve çözeltinin akış hızları, taşıyıcı gaz, püskürtme süresi ve püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiğidir.

Çözelti damlacıklarının film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaşmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda uniform bir damlacık boyutu elde edilmeyebilir. 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 Süreci; burada çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Damlacıkların çevresinden absorbladığı ısı tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli değildir. Damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak tamamen buharlaşır ve filmi oluşturacak kimyasal reaksiyon oluşmaz.

Damlacığın belirli bir yerde buharlaşması ısının çoğunu alıp götürür. Taban sıcaklığı bu noktada azalır. Böylece yüzey pürüzlü oluşur ve iletim önemli derecede azalır.



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

B Süreci; burada çözelti damlacıklarının boyutu A sürecindekilere 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 Süreci; burada çözelti damlacıklarının boyutları A ve B sürecindekilere göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar tabana ulaşmadan önce tamamen buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir. Bu heterojen reaksiyon şu safhalarda oluşur:

- 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
- Buhar durumunda, yüzeyde meydana gelen moleküllerin difüzyonu

D Süreci; burada damlacık 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 oluşur. Fakat en ideali C sürecidir. Burada homojen reaksiyondan heterojen reaksiyona bir geçiş vardır. Çünkü üniform

damlacık boyutu atomizasyonla kazanılamaz. Çoğu damlacıklar yüksek bir depozisyon verimine erişmek için C yöntemine maruz kalmalıdır (Siefert 1984).

Spray pyrolysis metodunda kullanılan tabanlar iki ana grupta toplanmaktadır. Birincisi silikonlu camlardır. Bu camlar yalıtkan olduklarından dolayı yarıiletken tabakalar çöktürülmeden önce kontağı sağlayacak iletken tabaka bu cam tabanların üzerine çöktürülmesi gerekmektedir. Bu tabaka hem şeffaf, hem de iletken olmalıdır. İkincisi metalik tabanlardır. Bu tabanların en yaygın olarak kullanılanları paslanmaz çelik, titanyum, tungsten ve alüminyum gibi metaller' dir. Bu tabanlardan başka özel olarak yapılmış payreks camlar, seramik, plastik ve polimer tabanlarda kullanılmaktadır (Sze 1981 ve Köse 1993).

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

3.3. CdS Yapısındaki Filmlerinin Elde Edilmesi

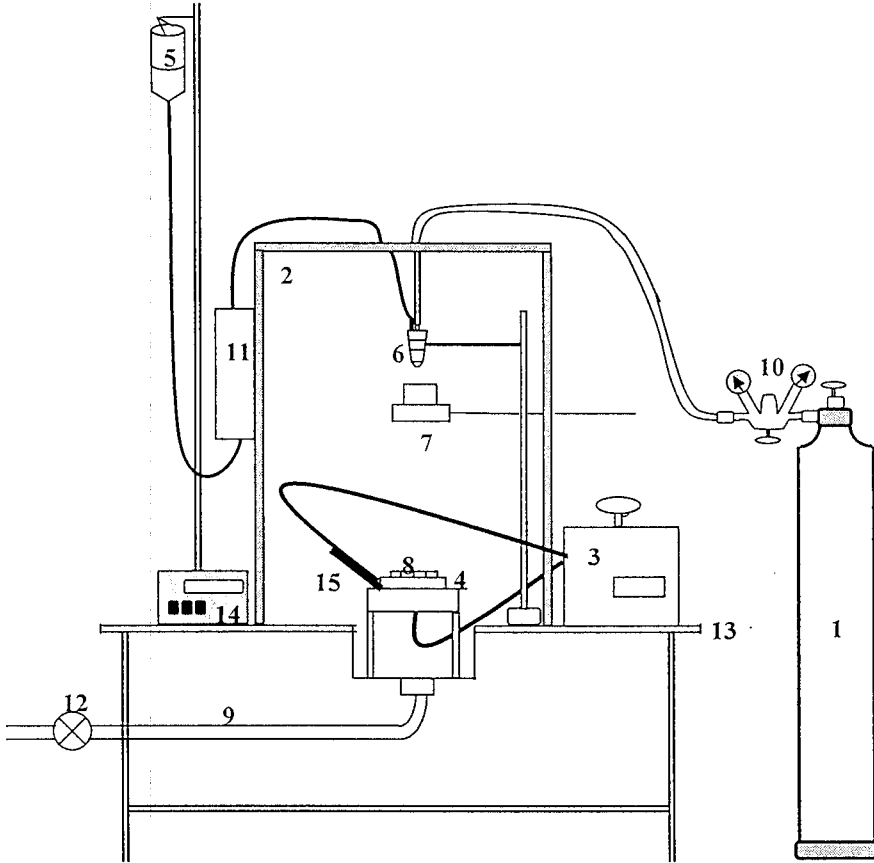
II-VI bileşiklerinden olan CdS ince filmi şekil 3.2.' de gösterilen spray pyrolysis deney düzeneğinde elde edilmiştir.

Şekil 3.2.' de (1) azot gazı tüpünü, (2) püskürtme odasını, (3) ısıtıcıyı, (4) bakır bloğu, (5) çözelti kabını, (6) püskürtme başlığı (spray-head), (7) püskürtme başlarken ve sona erdiğinde damlaları önleyici sürgülü kap, (8) payreks cam tabanları, (9) püskürtme basıncı göstergelerini, (10) azot gazı ve püskürtme basıncı göstergelerini, (11) ayarlanabilir flow-metreyi, (12) vantilatörü, (13) masayı, (14) spray-head kontrol ünitesi ve (15) termokuplı göstermektedir.

CdS filmleri spray pyrolysis yöntemi ile aşağıdaki sıra takip edilerek elde edilmiştir.

3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması

CdS filminin içerisindeki elementleri oluşturan kimyasal maddeler, aktif anyon ve katyonları azaltılmış deiyonize su içerisinde çözülerek hazırlanmıştır.



Şekil 3.2. Spray pyrolysis deney seti

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

Cd kaynağı olarak %98' lik $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılmıştır. Çözelti 0,1M konsantrasyonunda ve 500ml' lik deiyonize su içerisinde 10,2714gr $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

ii) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (Tioure) Çözeltisinin Hazırlanması

S kaynağı olarak % 99' luk $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (tioure) tuzu kullanılmıştır. Çözelti 0,1M konsantrasyonunda ve 500ml' lik deiyonize su içerisinde 3,8439gr $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

Bu çözeltiler hazırlandıktan sonra ayrı ayrı temizlenmiş şişelere süzgeç kağıdından süzülerek konulmuştur. CdS bileşiğinin çözeltisini oluşturmak için 0,1M CdCl_2 ' den 100ml ile 0,1M $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ' den 100ml alınıp karıştırılmıştır. Çözelti bu durumda püskürtmek için hazır hale gelmiştir.

3.3.2. Püskürtme Kabini

Püskürtme kabini şekil 3.2' de görüldüğü gibi $80 \times 80 \times 80 \text{cm}^3$ ebatlarında ve 2cm kalınlığındaki suntadan yapılmıştır. Kabinin altında bulunan lavabo ve buna bağlanan bir aspiratör vardır. Bu püskürtme esnasında meydana gelecek atık gazların ortamdan atılmasını sağlar. Ön yüzünde açılıp kapanan bir pencere vardır.

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

3.3.3. Isıtıcı, Sıcaklık Kontrolü ve Seçilen Sıcaklıkları

Isıtıcı olarak 5kW gücünde ısıtıcı kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlamak için $15 \times 15 \times 1 \text{cm}^3$ ebadında yüzeyi düz bakır blok kullanılmıştır. Cam taban olarak mikroskop lamaları kullanılmıştır.

Cam tabanların yüzey sıcaklığını ölçmek için demir-konstantan termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık okumalarından kaynaklanacak olan hataları azaltmak için cam

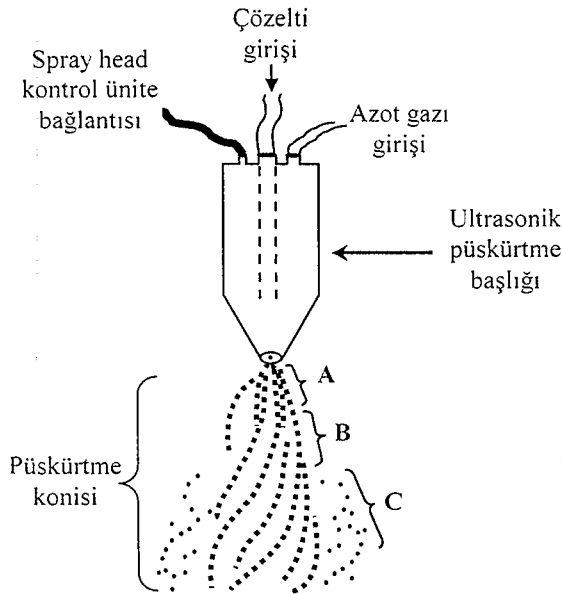
taban ile termokupl arasındaki temas, indiyum (In) konularak daha iyi bir şekilde sağlanmıştır.

CdS filmleri 225-250-275-300-325°C taban sıcaklıklarında elde edilmiştir.

3.3.4. Püskürtme Başlığı (Spray Head)

Püskürtme işleminde çözeltinin parçalanmasını sağlayan püskürtme başlığı'dır. Püskürtme başlığı püskürtme gazının yardımıyla çözeltinin atomize edilmesini sağlar. Spray pyrolysis yönteminde, püskürtme işlemi pyrex camdan veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı ve aerodinamiği şekil 3.3.' te gösterilmiştir. Deneyde taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır.

Püskürtücüden çıkan damlacıklar tabana ulaşınca kadar değişik safhalar şekil 3.3' te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Spray pyrolysis yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi

A bölgesinde; çözelti, taşıyıcı gaz (N_2) tarafından püskürtücünün ucunda ivmelendirilir. Akış girdaplı ve koni şeklindedir. Bu kısımda damlalar sıvı haldedir.

B bölgesinde; taşıyıcı gazın, girdaplı akış içerisinde sıvıya uyguladığı kesme kuvvetleri atomize damla oluşumu sağlar. Damlalar birbirlerinden uzaklaşarak sıcak tabana doğru hareket ederler. Akış püskürtücünün ucundan B bölgesinin sonuna kadar bir helis görünümündedir.

C bölgesi; tabana daha çok yakındır. İstenmeyen bir durum' dur. Bu bölgenin oluşumu püskürtücü ucundaki mekanik aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortunun akışı bozması neticesinde meydana gelir. Bu nedenle çözeltinin geçtiği hortumda ve püskürtme başlığında oluşan tortuları önlemek için, her püskürtme sonunda, çözeltinin geçtiği 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 parçacıklara ayrılmaktadır.

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

CdS yarıiletken filmler elde edilirken, püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafe deneme yolu ile çeşitli yükseklik değerleri denenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda filmler için en iyi oluşumun 30cm yüksekliğinde olduğu gözlenmiştir.

3.3.5. Püskürtme Basıncı

Püskürtücünün çıkışına kadar gelen çözeltiyi atomize etmek için basıncı $0,2\text{kg/cm}^2$ ' lik azot gazı kullanılmıştır. Azot gazı basıncı, azot tüpü üzerinde bağlantılı ve el ile kontrol edilebilen $0-1\text{kg/cm}^2$ aralıklı bir manometre yardımı ile istenilen değerde sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı da, azot tüpü ile bağlantılı olan $(0-300)\text{kg/cm}^2$ aralıklı diğer bir manometreden kontrol edilmiştir Basınç değerlerinin arttırılması cam tabanların hızlı soğumasına dolayısıyla sıcaklığın sabit değerde tutulamamasına neden olmuştur. Azaltılması halinde de püskürtülen çözeltiyi atomize edemeyerek bozuk film oluşmasına neden olmuştur.

3.3.6. Çözelti Akış Hızı

Püskürtülecek çözeltinin akış hızını belirlemek için bir flow-meter kullanılmıştır. Akış hızı 1ml/dk olarak seçilmiştir. Bu akış hızlarını arttırılması gözenekli filmlerin oluşmasına, azaltılması ise enerji ve zaman kaybına neden olmuştur.

3.3.7. Deneyin Yapılışı

CdS filmleri için $11 \times 26 \text{mm}^2$ ve $10 \times 10 \text{mm}^2$ ebatlarında kesilmiş 1mm kalınlığında olan mikroskop camları taban olarak kullanılmıştır. Bu camlar önce deterjanlı saf su ile kaynatılmış ve daha sonra saf su ile durulanmış. Bu camları chromic asit' ten geçirdikten sonra saf su ile durulanıp aseton' dan geçirilerek temiz hale getirilmiştir.

Her püskürtme işleminden önce cam tabanların konulduğu bakır bloğun üzeri zımpara kağıdıyla zımparalanıp aseton ile tozlarından arındırılmıştır. Püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe istenilen değere ayarlanmıştır ve bir şakül yardımı ile merkezlenmiştir. Bu ayarlama tamamlanınca bakır blok üzerine temizlenmiş camlar merkezde olacak şekilde yaklaşık 50cm^2 ' lik bir alana düzgün ve aralıksız olarak dizilmiştir.

Önceden hazırlanan püskürtülecek çözelti miktarı çözelti deposuna konulmuş ve depo püskürtme odasından yüksek bir konuma yerleştirilmiştir. Merkezlenmenin kontrolünü yapmak amacıyla taban ısıtılmadan önce camları koruyacak biçimde kağıt ile kapatılarak bir deneme püskürtme işlemi yapılmıştır. Sapma olduğunda püskürtme başlığının konumu değiştirilerek tekrar ayarlanmıştır.

Blok üzerine dizilmiş camlardan bir tanesinin üzerine sıcaklık kontrolü için demir konstantan termokupl konulmuştur. Termokupl' ın ucu püskürtme başlığından sıçrayacak çözelti parçacıklarından korumak için ısıya dayanıklı olan yanmaz teflon bant ile kapatılmıştır.

Deneme sırasındaki püskürtme başlığının ucunda kalan çözelti damlacıklarının cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap püskürtme başlığının tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Bu işlem bittikten sonra püskürtme odasının penceresi kapatılarak sistem deney için hazır hale getirilmiştir.

Isıtıcı çalıştırılarak cam tabanları ısıtma işlemine başlamıştır. Sıcaklık kontrolü ısıtıcı üzerindeki dijital gösterge yardımıyla sağlanmıştır. Cam tabanların ısıtılması işleminde, belirlenen sıcaklık değerine kadar 50°C' lik artışlar ile her bir sıcaklık değerinde 10-15 dk beklenmiştir. İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra azot gazı istenilen basınç değerine ve flow-meter istenilen akış hızı değerine ayarlanarak püskürtme işlemi başlanmıştır.

Püskürtme işlemi boyunca; çözelti akış hızı, taban sıcaklığı ve azot basıncı devamlı kontrol edilmiştir. Filmlerin elde edilme özellikleri çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Filmler	Taban sıcaklığı (°C)	Azot basıncı (kg/cm ²)	Çözelti akış hızı (ml/dk)	Püskürtme yüksekliği (cm)	Püskürtme süresi(dk)
CdS	225	0,2	1	30	46
CdS	250	0,2	1	30	60
CdS	275	0,2	1	30	46
CdS	300	0,2	1	30	75
CdS	325	0,2	1	30	90

Çizelge 3.1. CdS filmlerinin elde edilme özellikleri

Püskürtme işlemi bittikten sonra, çözelti akışı durdurulmuş ve ısıtıcı devre dışı bırakılmıştır. Sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirildikten sonra azot

gazı kesilmiştir. Bu halde elde edilen filmler belli bir süre soğumaya bırakılmıştır. Soğuma süresince atık gazların dışarı çıkması için aspiratör açık bırakılmıştır.

Soğuma işlemi bittikten sonra elde edilen filmlerden homojen görünümlü olanlar seçilip, ayrılmıştır.

3.4.Elde Edilen CdS Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerinde elde edilen CdS filmlerinin kalınlıkları tartı metodu ile belirlenmiştir. Tartım işlemi maksimum 210gr tartabilen 0,0001gr hassasiyetli AND HM-200 model elektronik terazi ile yapılmıştır. İlk önce filmler cam taban ile tartılmıştır. Cam taban üzerindeki CdS filmi nitrik asitte tamamen çözülmüştür. Cam taban sudan geçirilip kurutulmuştur. Cam taban tekrar tartılmıştır. İki tartım arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmin kalınlıkları

$$t_f = \Delta m / S \cdot \rho_f \quad (3-1)$$

formülü ile bulunmuştur. Burada;

Δm , filmin kütlesi

ρ_f , filmin yoğunluğu

S, cam tabanın yüzey alanını

göstermektedir. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu, yapının kübik ve yoğunluklarının bulk değerine eşit olduğu, kabul edilmiştir.

Elde edilen filmlerin kalınlıkları ve yoğunlukları çizelge 3.2.' de verilmektedir.

Filmler	Taban sıcaklığı (°C)	Kalınlık (μm)	Yoğunluk (gr/cm^3)
CdS	225	0,84	4,82
CdS	250	0,13	4,82
CdS	275	0,20	4,82
CdS	300	0,38	4,82
CdS	325	0,27	4,82

Çizelge 3.2. CdS filmlerinin kalınlıkları ve yoğunlukları

4. CdS FİLMLEİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

4.1. Giriş

Kristal yapı, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların ortaya koydukları yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarı ile oluşur. Katıların kristal yapısı, katıyı oluşturan atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur (Cullity 1966 ve Durlu 1992).

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

Bir kristalin yapısı, atomla etkileşen dalgaların kırınım desenleri incelenerek tayin edilir. Kırınım doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, kırınımdan sorumlu kristal yapı ile ilgili bilgi elde edilir.

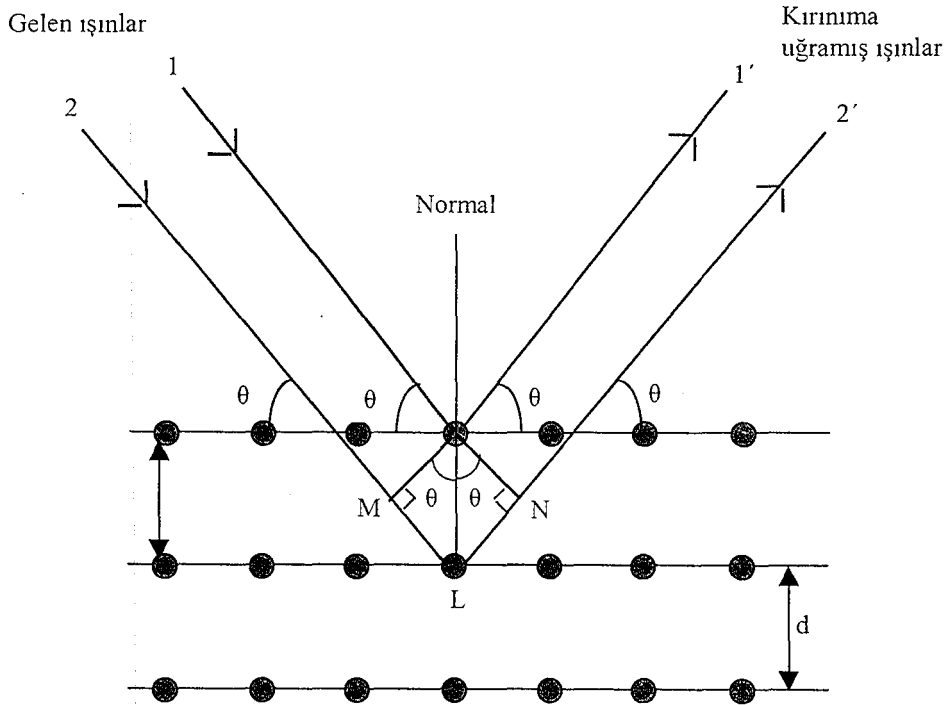
Kristalin yapısına ve kristalle etkileşen ışının dalga boyuna bağlı olarak değişik kırınım desenleri meydana gelir. Işının dalga boyu, kristalin örgü sabitine eşit veya ondan daha kısa olduğunda, gelen ışının doğrultusundan tamamen farklı doğrultularda kırınım uğramış demetler elde edilir. Bu yüzden, yapısı tayin edilmek istenen kristalin örgü sabitine bağlı olarak uygun dalga boyunda ışının seçimi önemlidir (Dikici 1993).

4.2. X-Işını Kırınımı

Katıların kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışınlarının kırınımından yararlanılır. Bir x-ışının enerjisi ile dalga boyu arasındaki bağıntı $E=hu=hc/\lambda$ eşitliği ile verilir. X-ışınlarının dalga boyları $0,1\text{Å}$ ile 100Å arasında değişir. Kristal yapıların tayininde $0,2\text{Å}$ ile $2,5\text{Å}$ arasındaki dalga boylu x-ışınları kullanılır.

X-ışınlarının kristalde kırınımına uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. X-ışınları; bir kristal üzerine düşürüldükleri zaman 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 ışınlar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışınlar yapıcı ve yıkıcı girişim yaparlar.

Kristal yapının incelenmesinde Bragg yasasından yararlanır. Bragg yasasına göre; monokromatik x-ışınları incelenecek kristale θ açısı yaparak gelsin ve atomların paralel düzlemleri arasındaki uzaklık d olsun. Kristale giren x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, bu ışınlar şekil 4.1.'de gösterildiği gibi düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır.



Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması

Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkilerler. Girişim kuvvetlendirici ise 1' no lu ve 2' no lu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır. Buradan

$$\text{Yol farkı} = ML + LN$$

$$\text{Yol farkı} = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (4-1)$$

ile verilir. Yani,

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

yazılır. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada;

d, kristal düzlemleri arası mesafe

n, 1,2,3 değerleri alabilen bir tamsayı

λ , x-ışınının dalga boyu' dur.

X-ışını kırınım verileri çeşitli yöntemler kullanılarak belirlenir. Bu yöntemler arasındaki farklılıklar, kullanılan numuneden, ışığın dalga boyu ve gelme açısından kaynaklanmaktadır. Bu durum üç değişik yöntemle yapılır.

	λ (gelen ışığın dalga boyu)	θ (gelme açısı)
Laue yöntemi	değişken	sabit
Döner kristal yöntemi	sabit	değişken
Toz yöntemi	sabit	değişken

Laue yöntemi; tek kristalin simetrisini ve yönelimini hemen tayin edebilmek için kullanılır. Sürekli spektruma sahip x-ışını demeti, demete göre sabit bir yönelime sahip olacak şekilde tutturulan tek kristale gelir. Sürekli spektruma sahip gelen ışın demetinde bütün dalga boyları bulunduğundan; kristal, aralarında d uzaklığı bulunan ve gelen ışınla θ açısı yapan her düzlem takımı için (d ve θ Bragg yasasını sağlayacak şekilde) uygun bir dalga boyu seçer ve bu dalga boylu ışını kırınıma uğratar. Kırınıma uğrayan her demet film düzlemi üzerinde bir kırınım noktası oluşturur. Film üzerindeki her kırınım noktasına gelen ışının dalga boyu ölçülemediği için, düzlemler arası uzaklıkların gerçek değerleri tayin edilemez ancak bunların oranları elde edilir. Bu yüzden de, birim hücrenin mutlak büyüklüğü değil, şekli ve simetrisi belirlenir.

Laue yönteminde kullanılan x-ışını kaynağı $0,2\text{\AA}$ ile 2\AA arasında olan bütün dalga boylarını verir. Kristalin boyutu 1mm den büyük olmamalıdır.

Döner kristal yöntemi, bir single kristal bir ekseni veya önemli bir kristallografik doğrultusu monokromatik x-ışını demetine dik olarak yerleştirilir. Silindirik bir film kristalin etrafına sarılır ve kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülür, filmin ekseni kristalin ekseni ile çakışmaktadır.

Kristal belirlenmiş bir eksen etrafında döndürülürken Bragg yasasını gerçekleyen açılarda difraksiyon meydana gelecek ve fotoğraf üzerinde düzenli lekeler meydana gelecektir.

Döner kristal yöntemiyle kristal yapı belirlenirken, yapıya ait eksenlerden biri bilinmelidir.

Toz yöntemi, tek kristal yerine, ince toz haline getirilmiş örnek kullanılır. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konulur. Tek renkli ışın, bu tüpün dönme eksenine dik olarak gelecek şekilde, yeteri kadar ince bir demet halinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme ekseni ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir.

Çok büyük sayılardaki küçük kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bunun sonucu olarak da, uygun açılarda kırınımına uğramış ışın saçılır. Tüpün içindeki örnek tüple beraber tüpün ekseni etrafında döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Böylece, aynı dalga boylu ışın için, farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Özel olarak, kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir (Cullity 1966 ve Dikici 1993).

Spray-pyrolysis yöntemi ile farklı taban sıcaklıklarında elde edilen CdS filmlerinin kristal yapıları, toz yöntemi ile oluşturulan x-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir.

4.3. CdS Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri

Spray-pyrolysis yöntemi ile çeşitli taban sıcaklıklarında elde edilen CdS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, Rigaku x-Ray Spektrophotometresinde $\lambda=1,54\text{\AA}$ dalga boylu CuK_α ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ aralığında elde edilmiştir.

Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde pik şiddetlerinin ve genişliklerinin filmler arasında farklı olduğu görülmektedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve genişlikleri küçük ise filmlerde kristallenmenin iyi olduğu, piklerin şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük ise filmlerde kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Pik genişliklerinin büyük olduğu yerlerde filmlerin amorf yapıya daha yakın olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada elde edilen CdS filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinde piklerin üzerine ilgili düzlemlerin Miller indisleri ve hangi kristale ait olduğu belirtilmiştir.

Şekil 4.2.' de $225\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden CdS filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Kübik ve hekzagonal yapıda CdS bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir.

Şekil 4.3.' te $250\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden CdS filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Kübik ve hekzagonal yapıda CdS bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.' teki kırınım desenleri karşılaştırılırsa şekil 4.2.' deki piklerin şekil 4.3.' teki piklere göre şiddetlerinin büyük olduğu ve yarı pik genişliklerinin dar olduğu görülmektedir. Bu durumda, $225\pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS yarıiletken filmi $250\pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS yarıiletken filmine göre daha iyi kristallenmiş olduğu söylenebilir.

Şekil 4.4.' te $275\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden CdS filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Kübik ve hekzagonal yapıda CdS bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. Şekil 4.2. ve Şekil 4.4.' teki kırınım desenleri

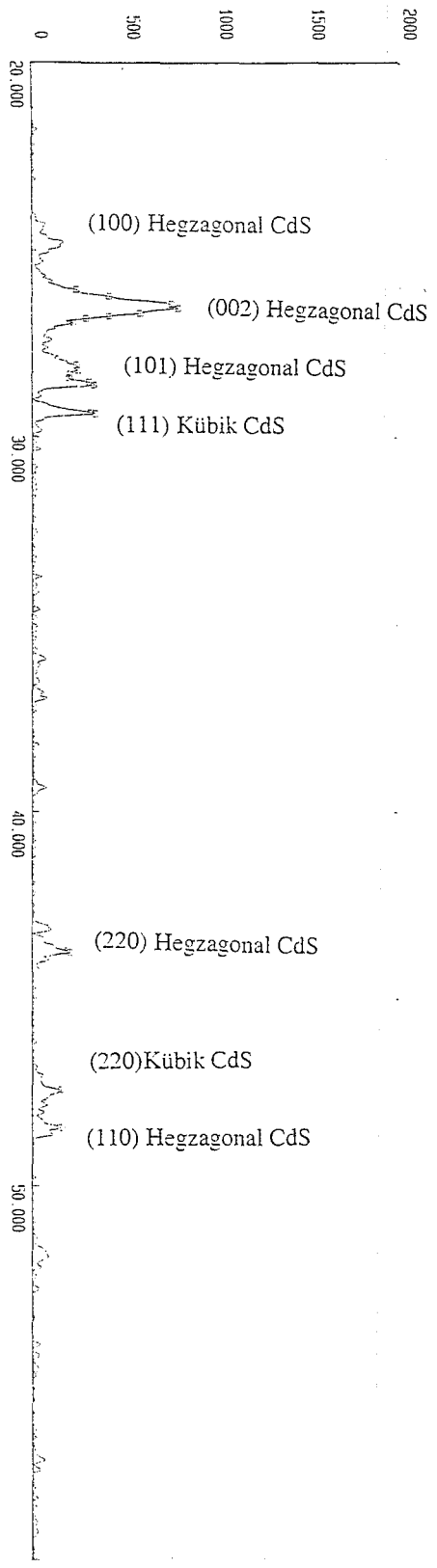
karşılaştırılırsa şekil 4.4.' teki piklerin şekil 4.2.' deki piklere nazaran şiddetlerinin büyük olduğu ve yarı pik genişliklerinin dar olduğu görülmektedir. Bu durumda, $275\pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS yarıiletken filmi $225\pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS yarıiletken filmine göre daha iyi kristallenmiş olduğu söylenebilir.

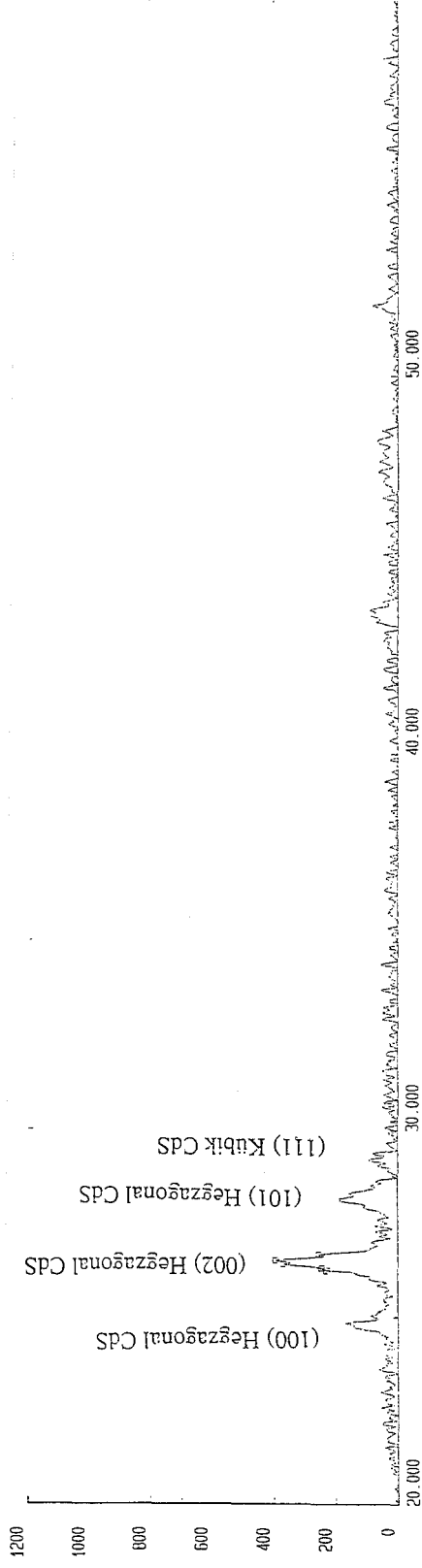
Şekil 4.5.' te $300\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden CdS filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Kübik ve hekzagonal yapıda CdS bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.' teki kırınım desenleri karşılaştırılırsa şekil 4.5.' teki piklerin şekil 4.4.' teki piklere nazaran şiddetlerinin büyük olduğu ve yarı pik genişliklerinin dar olduğu görülmektedir. Bu durumda, $300\pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS yarıiletken filmi $275\pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS yarıiletken filmine göre daha iyi kristallenmiş olduğu söylenebilir.

Şekil 4.6.' da $325\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden CdS filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Kübik ve hekzagonal yapıda CdS bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.' daki kırınım desenleri karşılaştırılırsa şekil 4.6.' daki piklerin şekil 4.5.' teki piklere nazaran şiddetlerinin büyük olduğu ve yarı pik genişliklerinin dar olduğu görülmektedir. Bu durumda, $325\pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS yarıiletken filmi $300\pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS yarıiletken filmine göre daha iyi kristallenmiş olduğu söylenebilir.

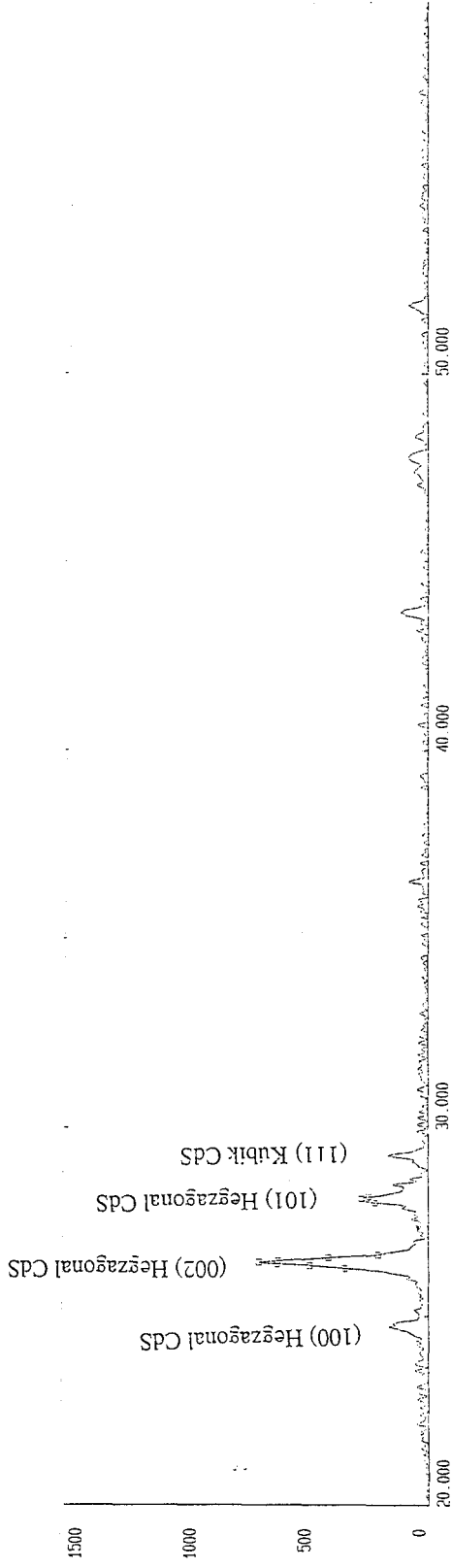
Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen CdS filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinin hemen hemen hepsinde aynı 2 θ değerlerinde en şiddetli pike rastlanmıştır. Piklerin şiddetlerinde ve yarı genişliklerinden en iyi oluşumun 325°C ' de olduğu söylenebilir.

Şekil 4.2. 225±10°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin x-ışın kırınım deseni

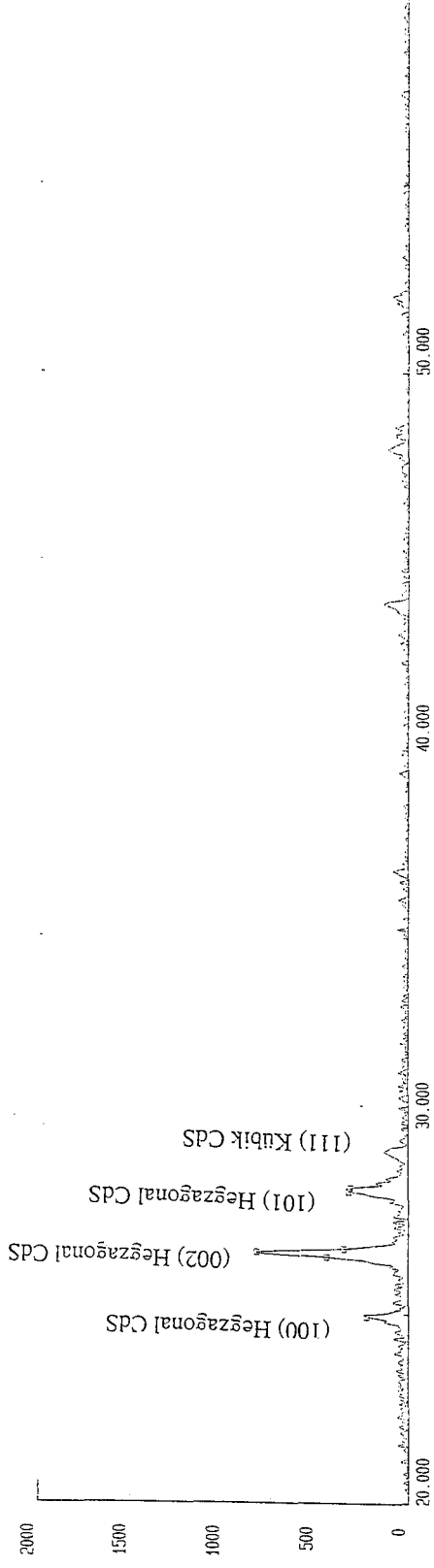




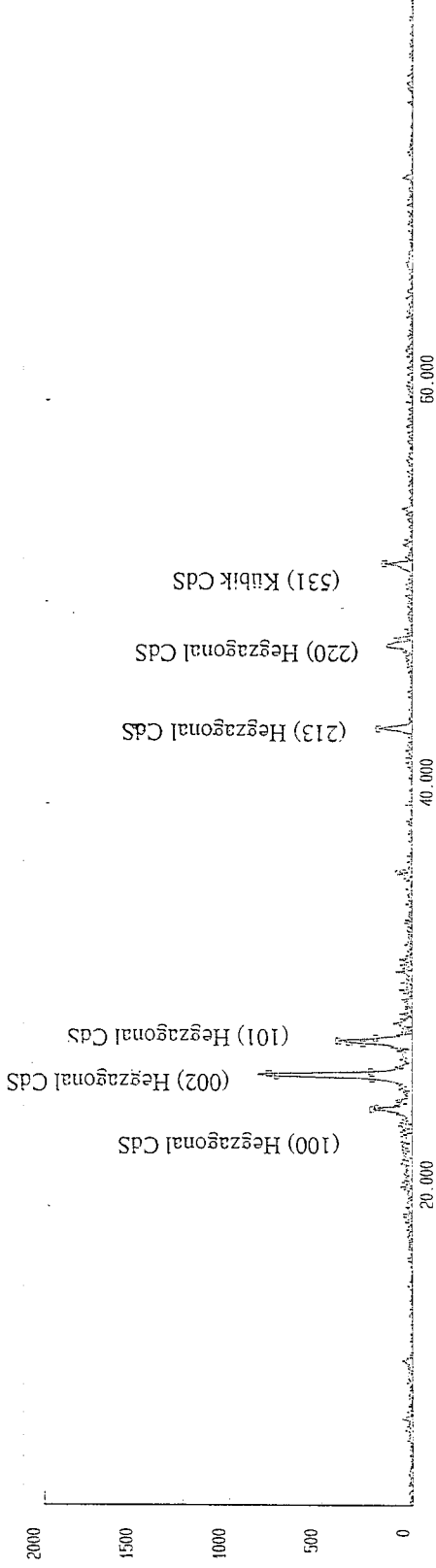
Şekil 4.3. 250±10°C (taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.4. $275 \pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin x-ışın kırınım deseni



Şekil 4.5. $300 \pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin x-ışın kırınım deseni



Şekil 4.6. $325 \pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin x-ışını kırınım deseni

5. CdS FİLMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

5.1. Giriş

Yarıiletkenlerin bant yapısının belirlenmesinde kullanılan en yaygın yöntem optik absorpsiyon yöntemi' dir. Bu yöntem yarıiletkenin hem yasak enerji aralığını hem de bant tipi hakkında bilgi verir. Absorpsiyon, katıya gelen elektromagnetik ışınının herhangi bir nedenle soğurulmasıdır. Kristal kusurları dikkate almazsak, ışığın absorplanmasının en belirgin nedenleri şunlardır;

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

Burada elektromagnetik ışınımınla yüklü taneciklerin etkileşimleri söz konusudur (Mott ve Davis 1971).

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

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

bağıntısı ile verilir. Burada;

I , x kalınlıklı materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddeti

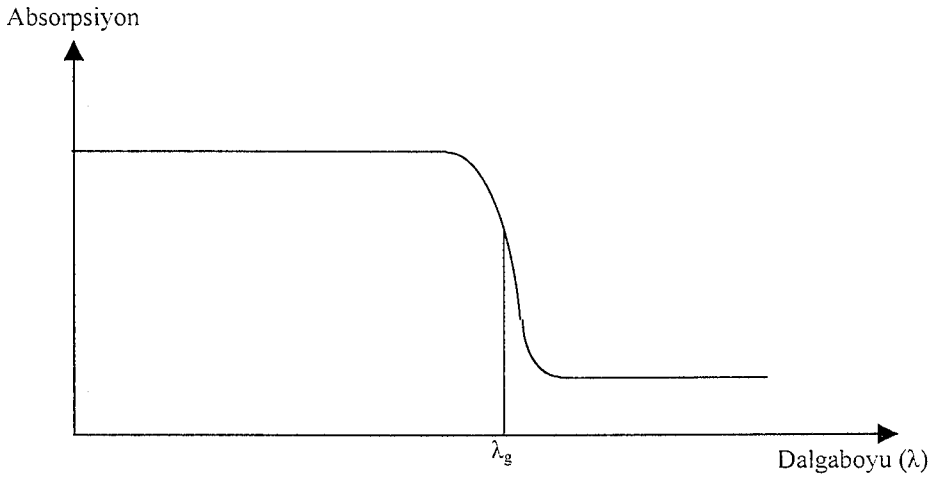
I_0 , materyalle gelen elektromagnetik dalganın şiddeti

α , lineer absorpsiyon katsayısını göstermektedir.

Absorpsiyon katsayısı elektromagnetik dalganın dalga boyuna ve materyalin yapısına bağlıdır. Absorpsiyon katsayısının artması materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini azaltacaktır (Cullity 1966 ve Omar 1975).

5.2. Temel Absorpsiyon

Temel absorpsiyon olayı valans bandındaki bir elektronun materyale gelen ışından bir foton absorplayarak iletim bandına geçmesi olarak tanımlanır. Bu olayın gerçekleşmesi için fotonun enerjisi materyalin yasak enerji aralığına eşit veya büyük olması gerekir. Yarıiletkenlerdeki temel absorpsiyon spektrumu şekil 5.1.' de verilmiştir.



Şekil 5.1. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu

Frekansı ν olan bir fotonun enerji $h\nu$ ise,

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

veya

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

olmalıdır. Burada;

λ_g , fotonun dalga boyu

c , ışığın boşluktaki hızıdır.

Şekil 5.1.' de, λ_g dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenir ve λ_g den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterirler. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.

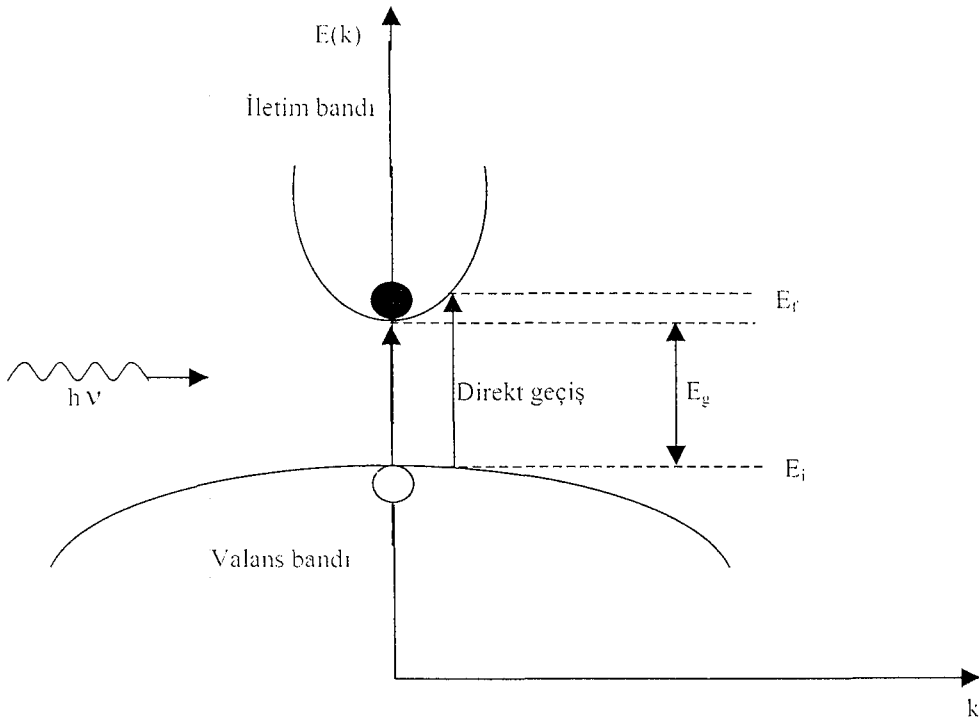
Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt olmak üzere iki tür geçiş vardır (Mott ve Davis 1971).

5.2.1. Direkt Bant Geçışı

Yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \bar{k} değerinde ise ($\Delta\bar{k}=0$) bu tür bantlara direkt bant adı verilir. Bu bantlar arasındaki geçiş te direkt bant geçişi olarak adlandırılır. Direkt bant geçişi şekil 5.2.' de görülmektedir. Şekil 5.2.' ye göre yarıiletkende E_i , ilk durum, E_f son durum enerji seviyesi ise,

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

ile verilmektedir.



Şekil 5.2. Direkt bant geçişi

Parabolik bantlarda,

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

ve

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

ile verilir. E_f ve E_i değerlerini denklem (5-4)' te yazarsak,

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

bağıntısı elde edilir. Direkt geçişte eksiton oluşumu veya elektron-hole etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı α , gelen fotonun enerjisine

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

eşitliğiyle bağlıdır. Burada;

A^* bir sabittir ve

$$A^* \cong \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_c^*}{(m_h^* + m_c^*)} \right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_c^*} \quad (5-9)$$

ifadesiyle verilir. Direkt bant geçişinde absorpsiyon katsayısı ile foton' nun enerjisi arasındaki bağıntı

$$n_0 \alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (5-10)$$

ile verilir. Burada;

n , bir sabit

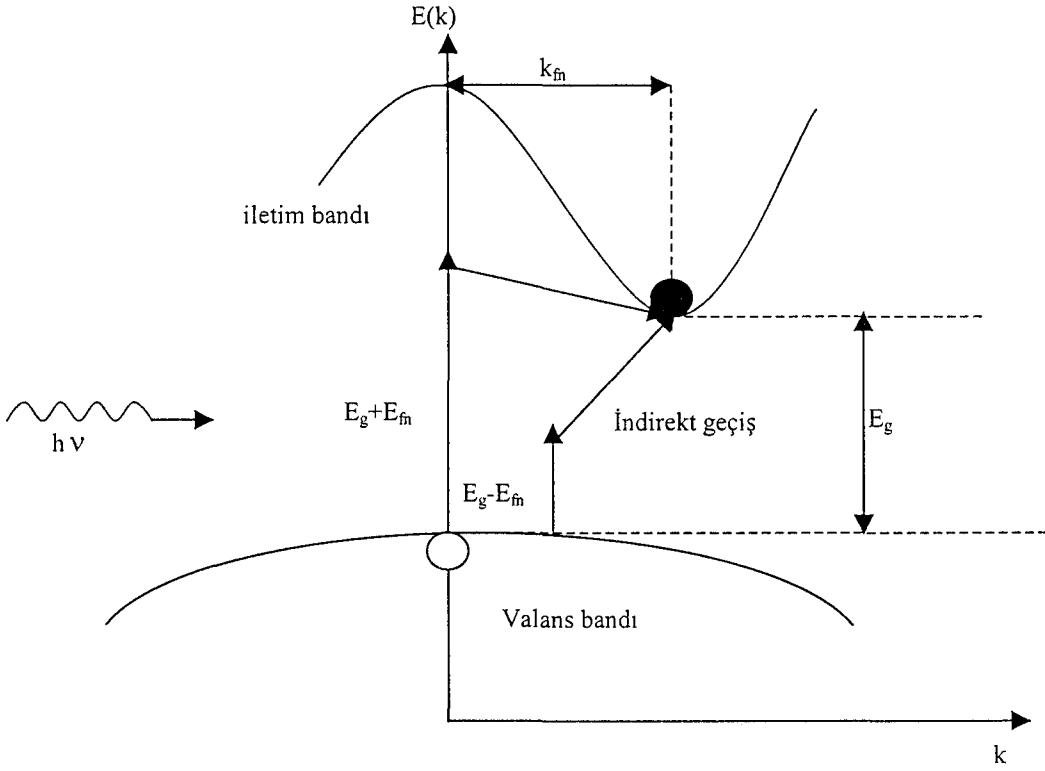
n_0 , kırılma indisi' dir.

Bu denklemde $n=1/2$ ise izinli direkt geçiş, $n=3/2$ ise izinsiz direkt geçiştir. (Pankove 1971; Mott ve Davis 1971 ve Farag ve Khodier 1991).

GaAs, CdS, CdSe, ZnS ve InSb gibi materyaller direkt bant yapısına sahiptirler (Nag 1980).

5.2.2. İndirekt Bant Geçişi

İletim bandının minimumu ile valans bandının maksimum enerji momentum uzayında aynı \vec{k} değerine karşılık gelmiyorsa ($\Delta\vec{k} \neq 0$) bu tür bantlara indirekt bant adı verilir. Bu bantlar arasındaki geçiş te indirekt bant geçişi olarak adlandırılır. İndirekt bant geçişi şekil 5.3.' te gösterilmiştir.



Şekil 5.3. İndirekt bant geçişi

İndirekt geçişlerde enerji korunur fakat momentum korunumu için bir fononun absorpsiyonu veya emisyonu gerekir. Bu geçişler

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_{fn} \quad (\text{Fonon emisyonu için}) \quad (5-11)$$

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_{fn} \quad (\text{Fonon absorpsiyonu için}) \quad (5-12)$$

ile verilir. Burada,

E_{fn} , fononun enerjisi' dir.

Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı ($h\nu > E_g - E_{fn}$ için)

$$\alpha_o(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_{fn})^n}{\exp\left(\frac{E_{fn}}{kT}\right) - 1} \quad (5-13)$$

ile verilir. Fonon emisyonlu geçişler için absorpsiyon katsayısı ($h\nu > E_g + E_{fn}$ için)

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{fn})^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_{fn}}{kT}\right)} \quad (5-14)$$

ile verilir. Hem fonon emisyonu hemde fonon absorpsiyonu olduğu zaman absorpsiyon katsayısı (α) ile frekans (ν) arasındaki bağıntı,

$$n_o \alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g - E_{fn})^n}{\exp\left(\frac{E_{fn}}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g + E_{fn})^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_{fn}}{kT}\right)} \quad (5-15)$$

ifadesi ile verilir. Burada;

n , indirekt bant geçişli bir yarıiletken için $n=2$ ise izinli indirekt geçiş veya $n=3$ ise izinsiz indirekt geçiştir (Mott ve Davis 1971; Pankove 1971 ve Dawar ve ark 1990).

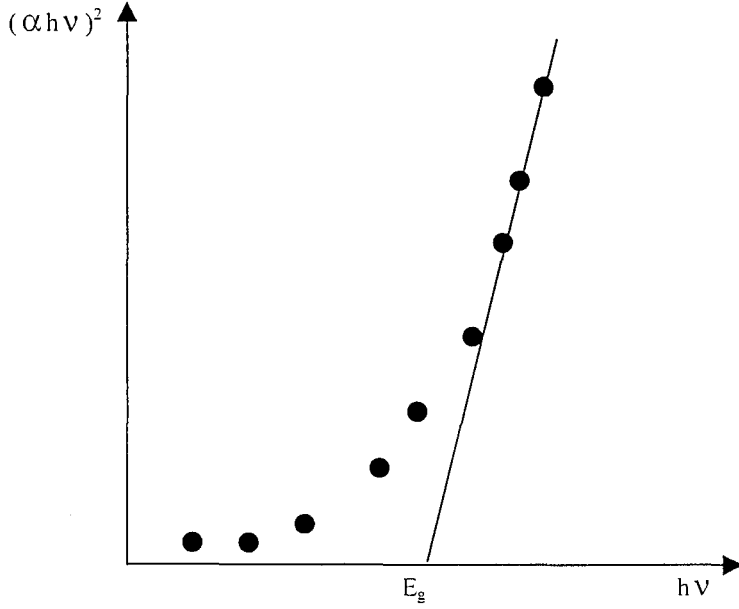
5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

CdS filmlerinin yasak enerji aralığının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Optik absorpsiyon yöntemi, yarıiletkenlerin bant aralığının belirlenmesinin yanı sıra bant yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde $(\alpha h\nu)^n \sim h\nu$ değişim grafiği çizilir (şekil 5.4.). Değişimin lineer olduğu kısmına karşı gelen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^n=0$ ' de kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığını verir.

5.4. CdS Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

Farklı taban sıcaklığında spray-pyrolysis yöntemi ile elde edilen CdS filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumları 200-900nm tarama

bölgesine sahip Shimadzu UV-2101 PC UV-VIS Scanning Spectrophotometer cihazından elde edilmiştir.



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

CdS filminin elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak $(\alpha hv)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı n 'in bütün mümkün değerleri için grafikleri çizilmiştir. Filmler için en uygun grafikler $n=2$ değerinde elde edildiğinden geçişler direkt bant geçişleridir.

Şekil 5.5.' de $T=225\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede de $(\alpha hv)^2$ 'nin fotonun enerjisi ($h\nu$)' ye göre değişimi (b) görülmektedir. Şekil 5.5.a.' da temel absorpsiyon spektrumunda iki absorpsiyon bölgesi tespit edilmiştir. Bu iki absorpsiyon bölgesi ayrı ayrı temel absorpsiyon sınırı olarak dikkate alınmış ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Şekil 5.5.b.' deki grafikten yasak enerji aralıkları büyük dalga boyları için $E_{g1}=2,42\text{eV}$ ve küçük dalga boyları için $E_{g2}=2,58\text{eV}$ olarak bulunmuştur. Absorpsiyon spektrumunda gözlenen büyük dalga boyları için bulunan yasak enerji aralığı CdS' in temel yasak enerji aralığı değeridir. Absorpsiyon

spektrumunda küçük dalga boylarına karşılık gelen yasak enerji aralığının bulunması valans bandının üst sınırından bir elektronun iletim bandının alt sınırına değil de daha üst enerji seviyesine geçişi olarak değerlendirilebilir.

Şekil 5.6.' de $T=250\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ ' nin fotonun enerjisi $(h\nu)$ ' ye göre değişimi (b) görülmektedir. Şekil 5.6.a.' da temel absorpsiyon spektrumunda iki absorpsiyon bölgesi tespit edilmiştir. Bu iki absorpsiyon bölgesi ayrı ayrı temel absorpsiyon sınırı olarak dikkate alınmış ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Şekil 5.6.b.' deki grafikten yasak enerji aralıkları büyük dalga boyları için $E_{g1}=2,37\text{eV}$ ve küçük dalga boyları için $E_{g2}=3,13\text{eV}$ olarak bulunmuştur. Absorpsiyon spektrumunda gözlenen büyük dalga boyları için bulunan yasak enerji aralığı CdS' in temel yasak enerji aralığı değeridir. Absorpsiyon spektrumunda küçük dalga boylarına karşılık gelen yasak enerji aralığının bulunması valans bandının üst sınırından bir elektronun iletim bandının alt sınırına değil de daha üst enerji seviyesine geçişi olarak değerlendirilebilir.

Şekil 5.7.' de $T=275\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede $(\alpha h\nu)^2$ ' nin fotonun enerjisi $(h\nu)$ ' ye göre değişimi (b) görülmektedir. Şekil 5.7.a.' da temel absorpsiyon spektrumunda iki absorpsiyon bölgesi tespit edilmiştir. Bu iki absorpsiyon bölgesi ayrı ayrı temel absorpsiyon sınırı olarak dikkate alınmış ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Şekil 5.7.b.' deki grafikten yasak enerji aralıkları büyük dalga boyları için $E_{g1}=2,39\text{eV}$ ve küçük dalga boyları için $E_{g2}=3,3\text{eV}$ olarak bulunmuştur. Absorpsiyon spektrumunda gözlenen büyük dalga boyları için bulunan yasak enerji aralığı CdS' in temel yasak enerji aralığı değeridir. Absorpsiyon spektrumunda küçük dalga boylarına karşılık gelen yasak enerji aralığının bulunması valans bandını üst sınırından bir elektronun iletim bandının alt sınırına değil de daha üst enerji seviyesine geçişi olarak değerlendirilebilir.

Şekil 5.8.' de $T=300\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede

$(\alpha h\nu)^2$ ' nin fotonun enerjisi $(h\nu)$ ' ye göre değişimi (b) görölmektedir. Şekil 5.8.a.' da temel absorpsiyon spektrumunda iki absorpsiyon bölgesi tespit edilmiştir. Bu iki absorpsiyon bölgesi ayrı ayrı temel absorpsiyon sınırı olarak dikkate alınmış ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Şekil 5.8.b.' deki grafikten yasak enerji aralıkları büyük dalga boyları için $E_{g1}=2,42\text{eV}$ ve küçük dalga boyları için $E_{g2}=3,38\text{eV}$ olarak bulunmuştur. Absorpsiyon spektrumunda gözlenen büyük dalga boyları için bulunan yasak enerji aralığı CdS' in temel yasak enerji aralığı değeridir. Absorpsiyon spektrumunda küçük dalga boylarına karşılık gelen yasak enerji aralığının bulunması valans bandının üst sınırından bir elektronun iletim bandının alt sınırına değil de daha üst enerji seviyesine geçişi olarak değerlendirilebilir.

Şekil 5.9.' de $T=325\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede $(\alpha h\nu)^2$ ' nin fotonun enerjisi $(h\nu)$ ' ye göre değişimi (b) görölmektedir. Şekil 5.9.a.' da temel absorpsiyon spektrumunda iki absorpsiyon bölgesi tespit edilmiştir. Bu iki absorpsiyon bölgesi ayrı ayrı temel absorpsiyon sınırı olarak dikkate alınmış ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Şekil 5.9.b.' deki grafikten yasak enerji aralıkları büyük dalga boyu için $E_{g1}=2,43\text{eV}$ ve küçük dalga boyu için $E_{g2}=3,25\text{eV}$ olarak bulunmuştur. Absorpsiyon spektrumunda gözlenen büyük dalga boyları için bulunan yasak enerji aralığı CdS' in temel yasak enerji aralığı değeridir. Absorpsiyon spektrumunda küçük dalga boylarına karşılık gelen yasak enerji aralığının bulunması valans bandını üst sınırından bir elektronun iletim bandının alt sınırına değil daha üst enerji seviyesine geçişi olarak değerlendirilebilir.

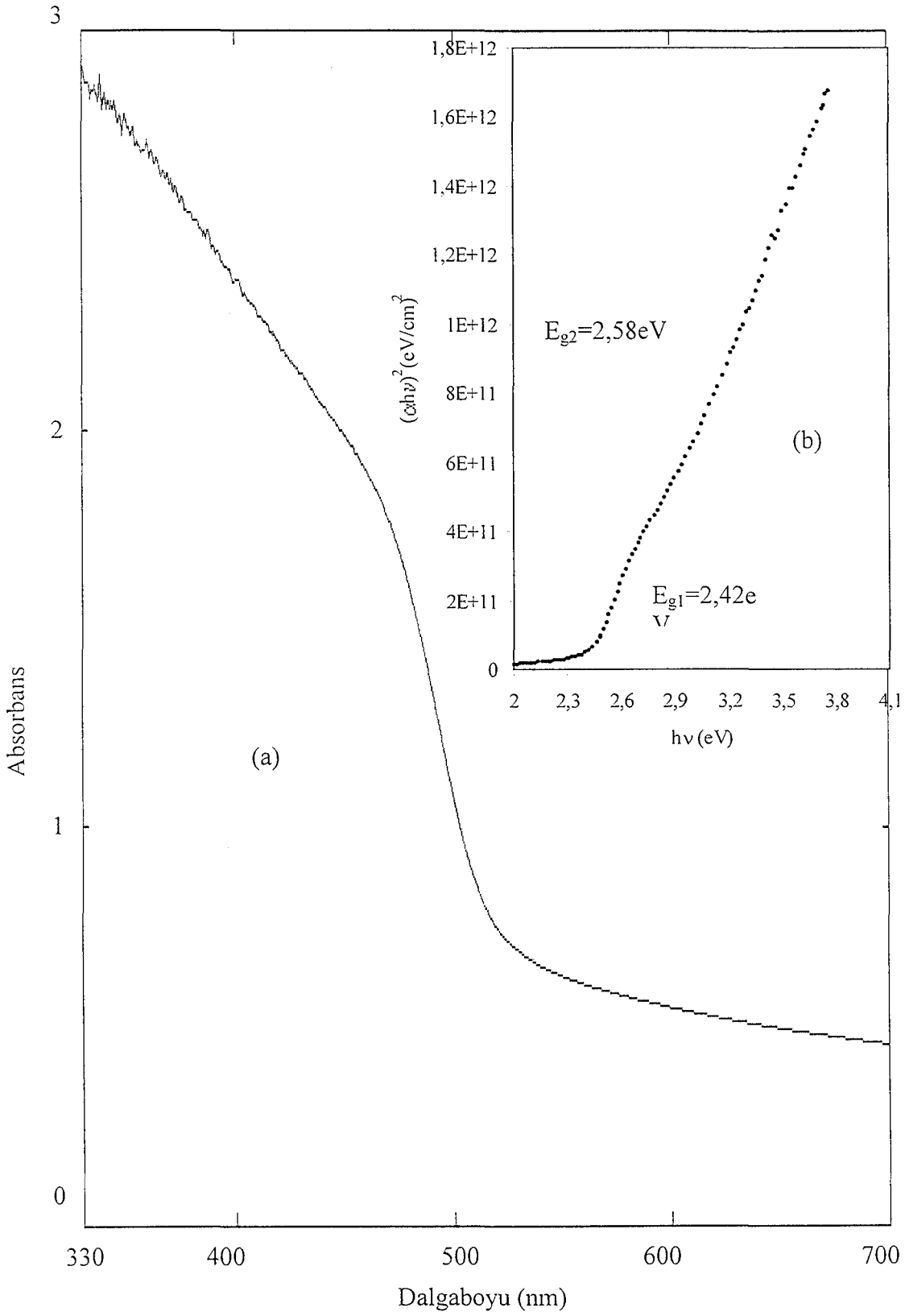
Çizelge 5.1. de CdS yarıiletken filmleri için bulunan yasak enerji aralıkları verilmiştir.

Elde edilen filmlerin temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak çizelge 5.1.' deki yasak enerji aralığı değerlerine bakıldığında, taban sıcaklığı artıkça yüksek dalga boylarına karşılık gelen yasak enerji aralığı değerleri, 225°C taban sıcaklığındaki film hariç artmıştır. Düşük dalga boylarına karşılık gelen yasak enerji aralığı değerleri de 325°C taban sıcaklığındaki film hariç artmıştır. CdS yarıiletken

filmleri için bulunan yasak enerji aralığı değerleri literatürdeki sonuçlarla uyum içindedir (Chemseddine ve Fearheiley 1994; Örnek ve ark 1996; Rolo ve ark 1996; Özsan ve ark 1996; İzci ve Köse 1997; Al-Kuhami 1998; Perna ve ark 2001 ve Nemeç ve ark 2002).

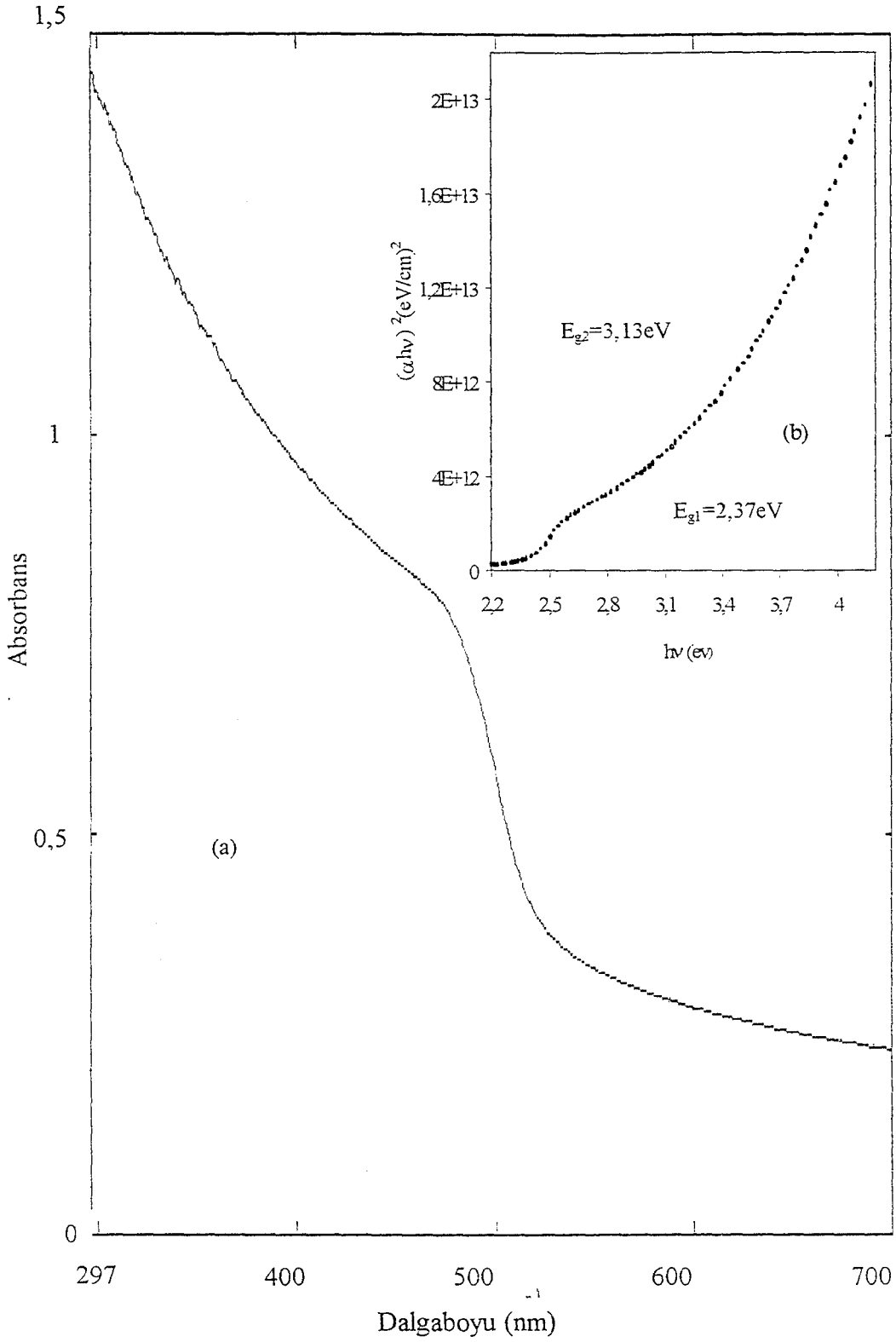
Filmler	Taban sıcaklığı (C)	E_{g1} (eV)	E_{g2} (eV)
CdS	225	2,42	2,58
CdS	250	2,37	3,13
CdS	275	2,39	3,30
CdS	300	2,42	3,38
CdS	325	2,43	3,23

Çizelge 5.1. CdS yarıiletken filminin bulunan yasak enerji aralık değerleri

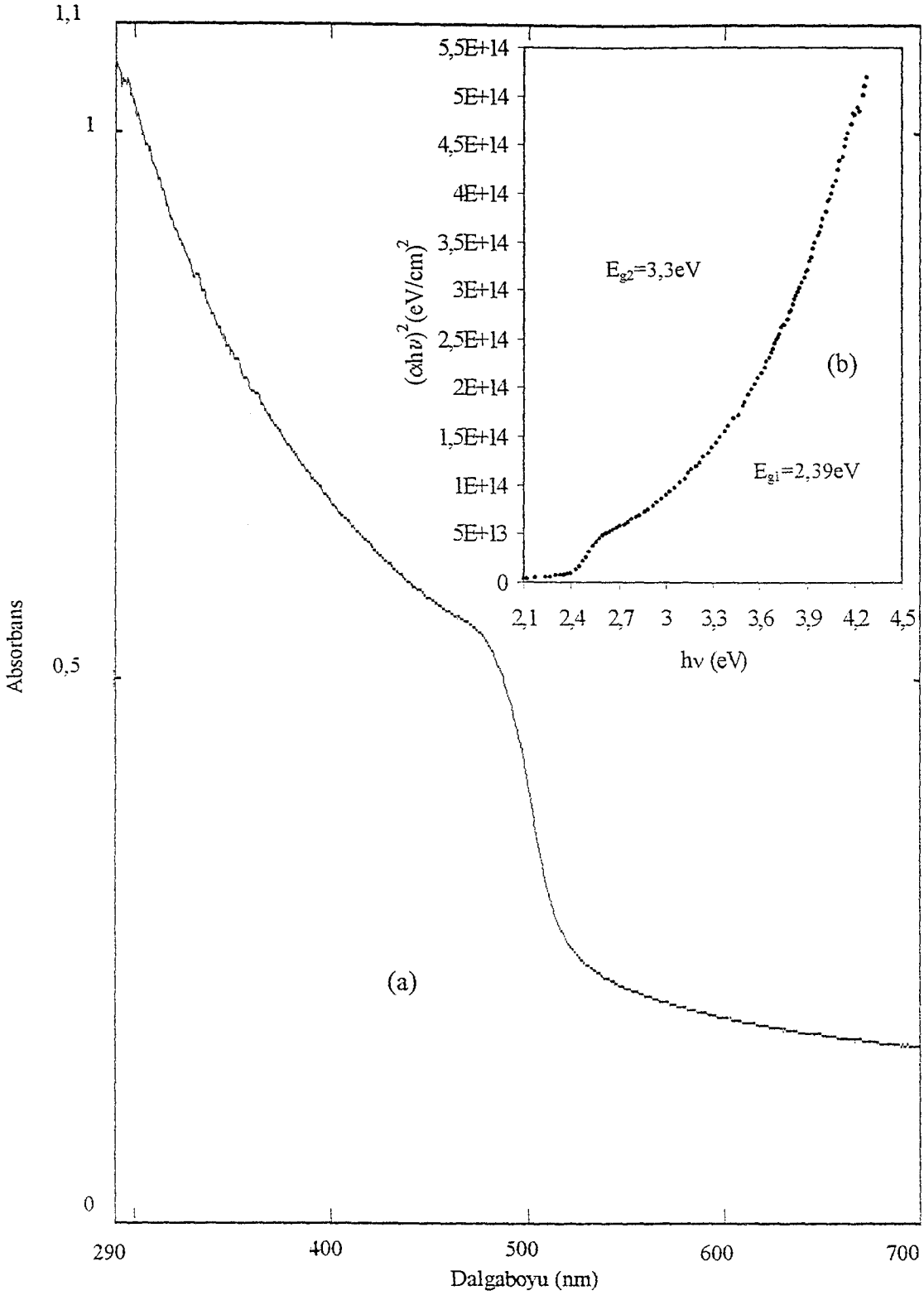


Şekil 5.5. $225 \pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin oda sıcaklığında

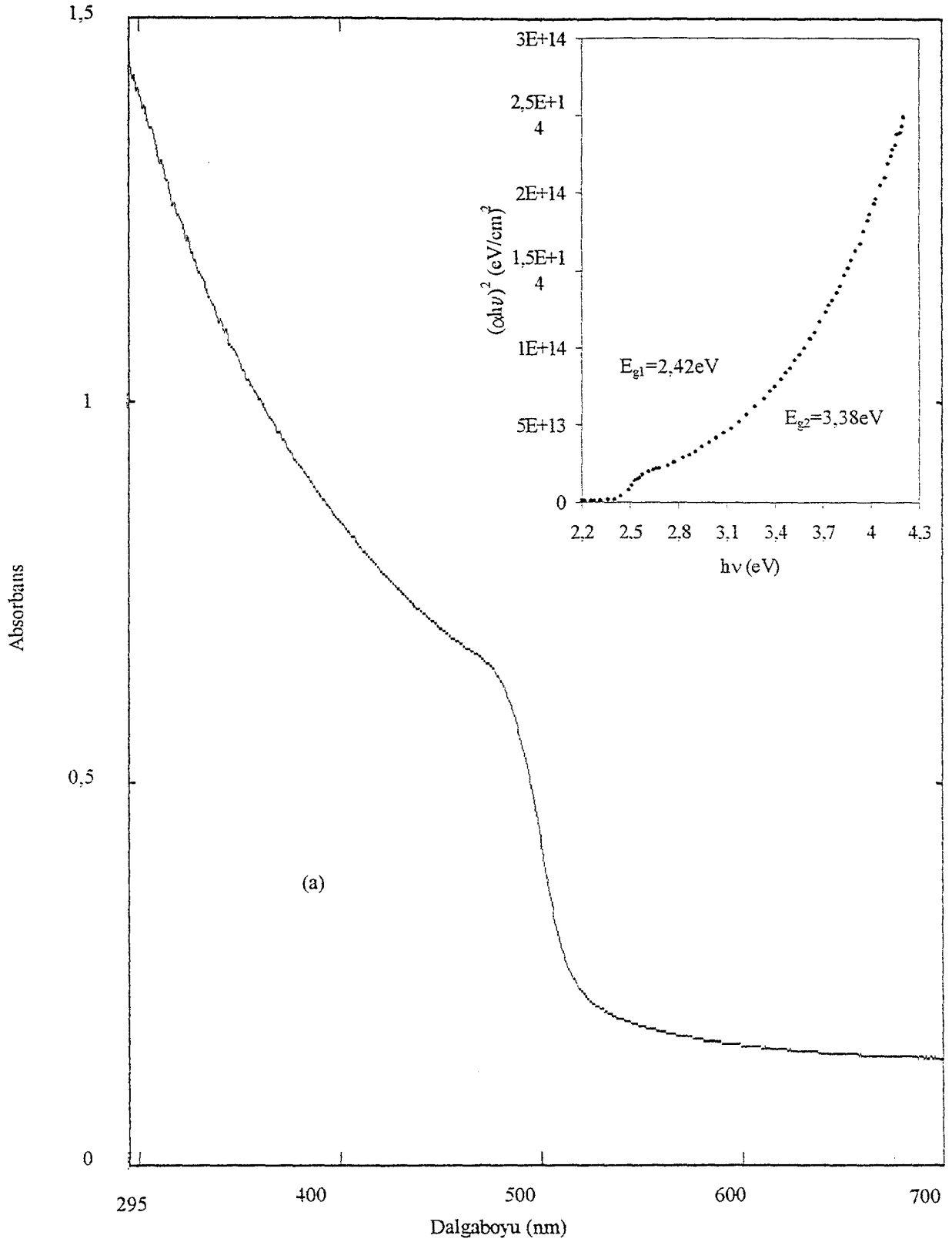
(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.



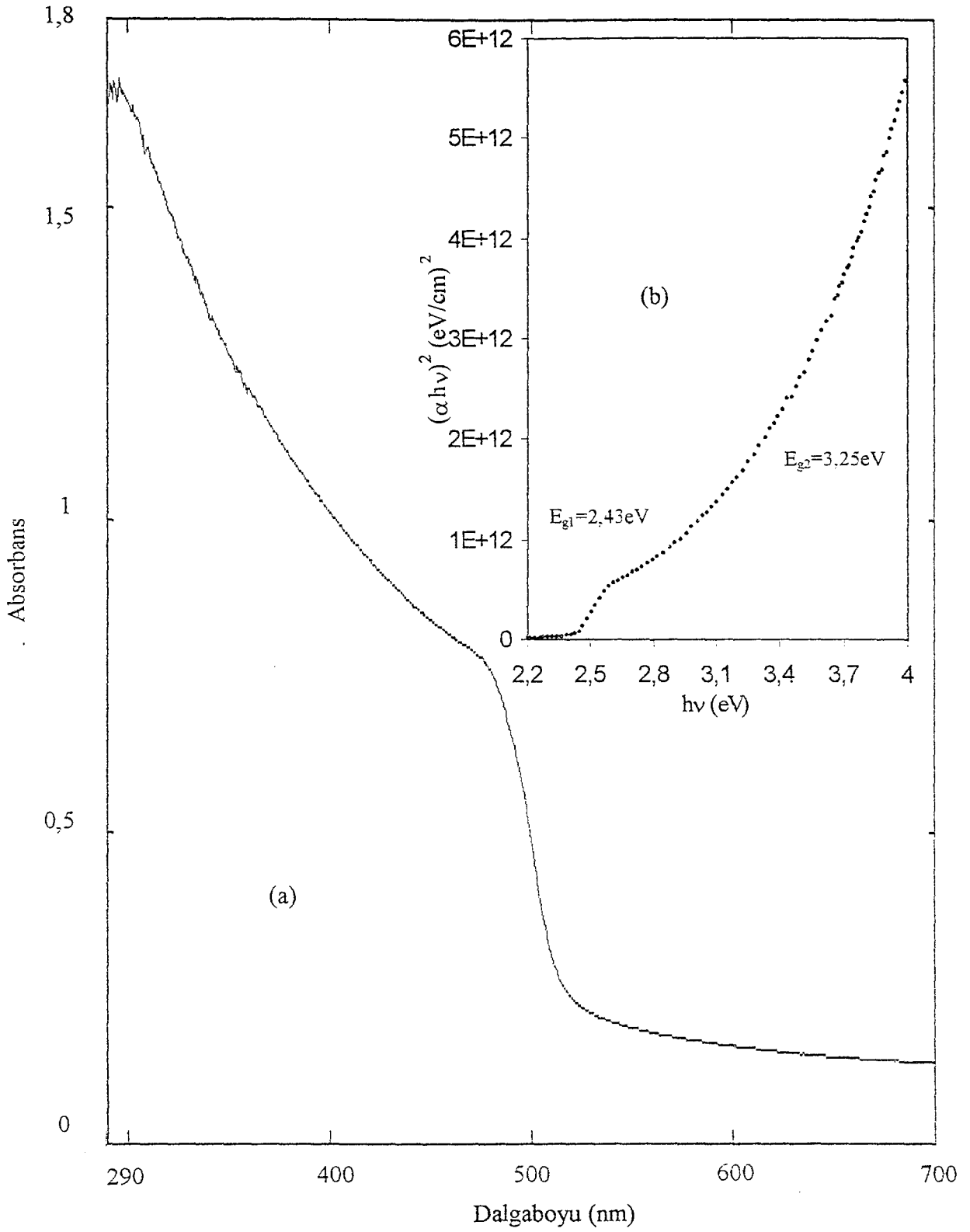
Şekil 5.6. $250 \pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi



Şekil 5.7. $275 \pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin oda sıcaklığında
 (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi



Şekil 5.8. $300 \pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin oda sıcaklığında
 (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi



Şekil 5.9. $325 \pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin oda sıcaklığında

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

6. DC İLETKENLİK

6.1. Giriş

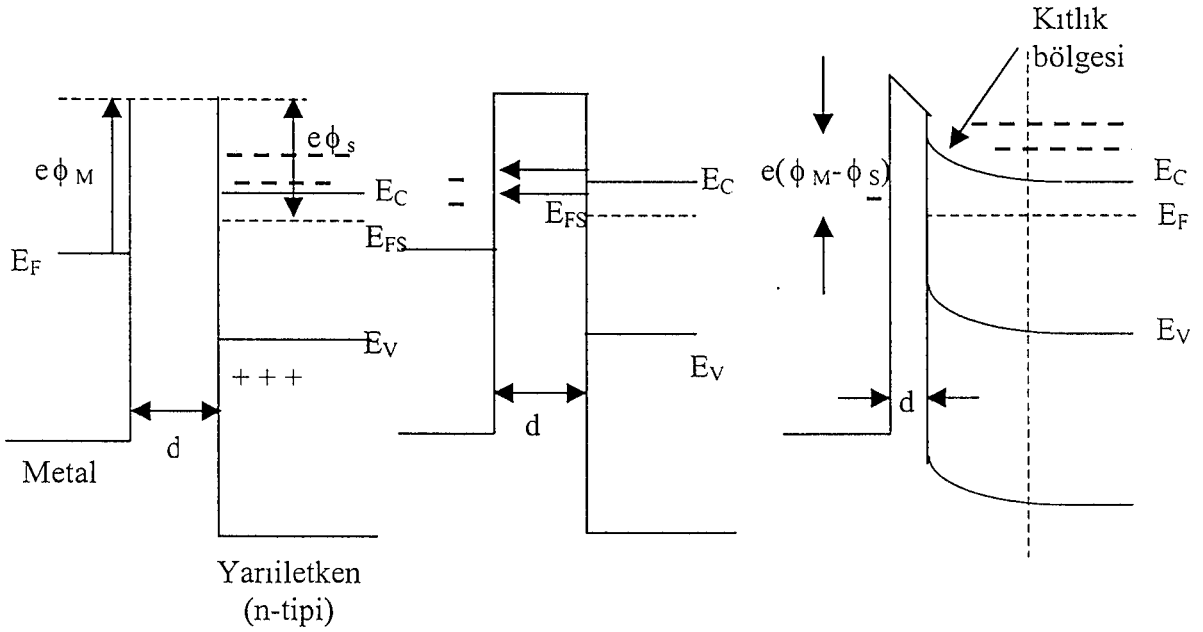
Yarıiletken materyallerin akım-voltaj karakteristiğinden yararlanarak o materyalin elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu amaçla metal elektrotlar yardımıyla metal-yarıiletken kontak oluşturulmalıdır. Elektrot olarak altın, gümüş, indiyum, bakır gibi farklı iş fonksiyonuna sahip metaller kullanılır. İş fonksiyonu materyalden bir elektron koparabilmek için gerekli enerji miktarı olarak tanımlanmaktadır.

6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar

Yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan büyük veya küçük olmasına göre iki şekilde metal-yarıiletken kontak oluşturulur. Bir metal ile bir n-tipi yarıiletken arasındaki kontak şekil 6.1.' de görülmektedir. Burada metalin iş fonksiyonu ϕ_m , yarıiletkenin iş fonksiyonu ϕ_s ' den büyüktür (McKelvey 1966; Sze 1981 ve Ferendeci 1991). 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' de görüldüğü gibi, metal-yarıiletken arasındaki uzaklık elektronların yarıiletkenden metale geçmesine yetecek kadar azaltılırsa elektronlar metale engelden tünelleyerek geçeceklerdir. Böylece yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi metale göre düşecek ve iki materyalin Fermi enerji seviyeleri eşitlenecektir. Yarıiletkende kontak potansiyel farkından dolayı elektrik alan değeri artacaktır. Böylece yarıiletkenin iç kısımlarında, iletim bandının alt sınırında durgun olan bir elektronun potansiyel enerjisi yüzeydeki bir elektronun potansiyel enerjisinden $e(\phi_m - \phi_s)$ değeri kadar farklı olacaktır. Bu nedenle yarıiletkenin yüzeyinde iletim ve valans bant sınırları şekil 6.1.c.' deki gibi Fermi enerji seviyesine göre kavis çizeceklerdir. Materyallerin Fermi enerji seviyeleri çakıştığında yarıiletkenin ara yüzeyi yakınında net taşıyıcı yoğunluğu iç kısımlardaki değerine göre azalır ve bu bölgeye uzay-yük bölgesi (kıtık bölgesi)

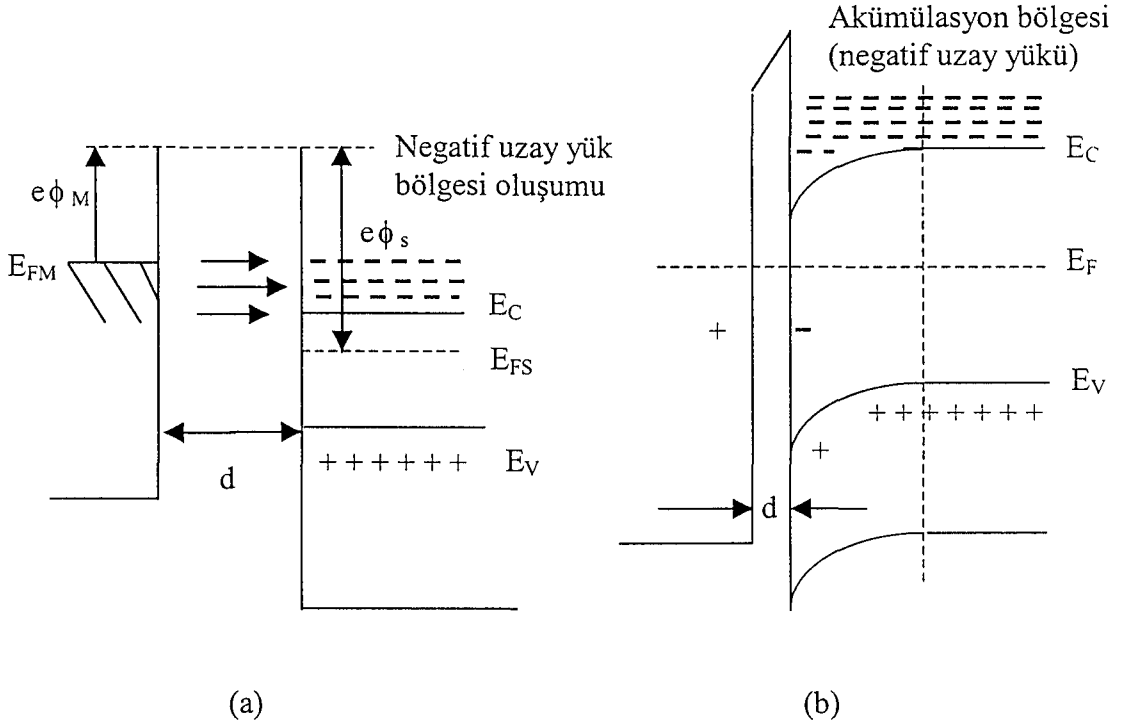
adı verilir. Metal ve n-tipi yarıiletken ara yüzeyleri sırasıyla negatif ve pozitif olarak yüklenir (Bube 1970 ve Pierret 1996).



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

Şekil 6.2.' de metal ile n-tipi yarıiletken arasındaki ohmik kontak görülmektedir. Şekil 6.2.a.' da yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan büyüktür ($\phi_s > \phi_m$). Metal-yarıiletken kontakı arasında d kadar mesafe bulunduğu elektronların geçişi meydana gelmeyecektir.

Şekil 6.2.b.' de görüldüğü gibi, metal ve yarıiletken kontak durumuna getirildiği zaman metalden yarıiletkene elektron akışı meydana gelir ve yarıiletken ara yüzeyinde elektron yoğunluğunun büyük olduğu yığılma bölgesi oluşur. Metal ara yüzeyinde ise elektronların bıraktığı boşluklardan kaynaklanan pozitif yükler artar. Yarıiletken ara yüzeyinde (akümülyasyon bölgesi) mevcut olan bu elektron deposu yarıiletkene ihtiyacı kadar yükü kolayca verebilir. Böyle özelliğe sahip olan bir kontak ohmik kontak olarak adlandırılır. Ohmik kontak serbest taşıyıcılara bir engel teşkil etmez. Ohmik kontakta geçen taşıyıcılar, uygulanan voltajın büyük bir bölümünde Ohm kanununa uyarlar (Bube 1970 ve Bar-Lev 1984).



Şekil 6.2. Metal-(n-tipi) yarıiletken ohmik kontağının enerji-bant diyagramı ($\Phi_m < \Phi_s$)

6.3. Space-Charge Limited ve Ohmik Akımlar

Paralel düzlem elektrotları arasında Space-Charge Limited (SCL) akım teorisi ilk olarak 1940 yılında Mott ve Gurney tarafından verilmiştir. 1956 yılında Lampert da dahil olmak üzere birkaç bilim adamı tarafından SCL akım teorisi genişletilmiştir. SCL akımı ohmik kontak özelliğindeki metal-yarıiletken-metal yapılar da gözlenmektedir (Murgatroyd 1970).

SCL akımının meydana gelmesi için yarıiletkene yeteri kadar taşıyıcının enjekte edilmesi gerekir. Tuzak etkisinin bulunmadığı bir materyale bir elektrik alanı uygulandığı zaman SCL akımının büyük olması beklenir. Ancak pratikte büyük SCL akımlarının nadiren bulunması materyalde bulunan tuzakların SCL iletim olayını etkilediğine atfedilir.

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

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

$$\frac{dE(x)}{dx} = \left(\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \right) \quad (6-1)$$

bağıntısı ile verilir (Kao ve Hwang 1979). Burada;

E, elektrik alanı

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

$n_i(x)$, tuzaklı elektronların yoğunluğunu

ρ , space-charge yoğunluğunu

ε_0 , boşluğun bağıl dielektrik sabitini ve

ε_r , materyalin bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.

Akım yoğunluğu J

$$J = e \mu_e n(x) E(x)$$

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

$$\sigma = e \mu_e n(x) \quad (6-3)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

μ_e , elektronun mobilitesi

σ , materyalin iletkenliğini göstermekte ve

$$E(x) = \frac{V(x)}{x} \quad (6-4)$$

eşitliği ile verilmektedir.

Tuzaklı elektronların yoğunluğu $n_i(x)$,

$$n_i(x) = \int_{E_i}^{E_u} h(E, x) f(E) dE \quad (6-5)$$

ile verilir. Burada;

E_u , tuzak enerji seviyesinin üst sınırını

$f(E)$, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunu göstermekte

$h(E, x) = N_i(E) S(x)$ ile tanımlanmaktadır.

$N_i(E)$, tuzakların enerjisini

$S(x)$, uzaysal dağılım fonksiyonlarıdır.

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

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

ile verilir. Burada;

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

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

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

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

elde edilir. Akım ve voltaj arasındaki bağıntıda (6-7) denklemi yerine yazılıp, integrali alınır

$$V(x) = \int_0^d E(x) dx \quad (6-8)$$

ve

$$V = \frac{2}{3} \left(\frac{2J}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_e} \right)^{1/2} d^{3/2} \quad (6-9)$$

ve buradan akım yoğunluğu

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \epsilon_0 \epsilon_r}{d^3} V^2 \quad (6-10)$$

elde edilir. Burada;

d, iki metal kontak arasındaki mesafeyi göstermektedir.

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

Bu durumda uygulanan düşük voltajlarda ohm kanunu denklem (6-2) ile verilmektedir. Voltajı arttırmaya başlarsak enjekte edilen serbest elektron yoğunluğu artar ve n_0 serbest elektron yoğunluğuna yaklaşır. Bu ana kadar ohm kanunundan önemli bir sapma yoktur. Ohmik iletimden SCL iletimine geçişin olduğu noktada akım yoğunlukları eşit olacağından denklem (6-2) ile denklem (6-10) birleştirilirse,

$$en_0 \mu_e \frac{V}{d} = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \epsilon_0 \epsilon_r}{d^3} V^2 \quad (6-11)$$

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

$$V_{tr} = \frac{8 en_0 d^2}{9 \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6-12)$$

bağıntısı ile verilir (Lampert ve Mark 1970 ve Kao ve Hwang 1979).

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.

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

Denklem (6-10) 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

$$\theta_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_t} \quad (6-13)$$

$$\theta_0 = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \quad (6-14)$$

ile verilir (Simmons 1971). Burada;

N_t , tuzak yoğunluğunu

E_t , iletim bandı altındaki tuzak enerji seviyesini göstermektedir.

Tuzaksız durum için $n_t=0$ ve $\theta_0=1$ olacaktır. Tuzakların varlığında ise θ_0 birden küçük hatta çok çok küçük olur. Sığ tuzaklar SCL akımını etkileyecektir. Bu durumda akım yoğunluğu denklem (6-10)' den θ_0 çarpanı kadar farklı olacaktır ve

$$J = \frac{9 \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_n \theta_0}{8 d^3} V^2 \quad (6-15)$$

ile verilir.

Ohmik bölgeden SCL iletme geçiş voltajı da denklem (6-12)' den θ_0^{-1} çarpanı kadar farklı olacaktır. Yani bu geçiş voltajı,

$$V_{tr} = \frac{8 \varepsilon_0 \mu_n d^2}{9 \varepsilon_0 \varepsilon_r \theta_0} \quad (6-16)$$

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

Bir yarıiletkenin akım-voltaj karakteristiği $I \propto V^m$ ye göre $m=1$ olduğu zaman ohmik iletim, $m \geq 2$ olduğunda ise SCL iletim özelliği gösterir. Sığ tuzaklı SCL iletim için enerji bant diyagramı ve akım-voltaj karakteristiği şekil 6.3.' te verilmiştir.

Şekil 6.3.' te A-B bölgesi ohmik akıma karşılık gelen durumdur. Düşük voltajlarda kristal içine enjekte edilen serbest taşıyıcıların sayısı ihmal edilebilir düzeydedir. Bu bölgedeki akım ohm yasasına uyar ve akım yoğunluğu,

$$J = \mu_n e n_0 E$$

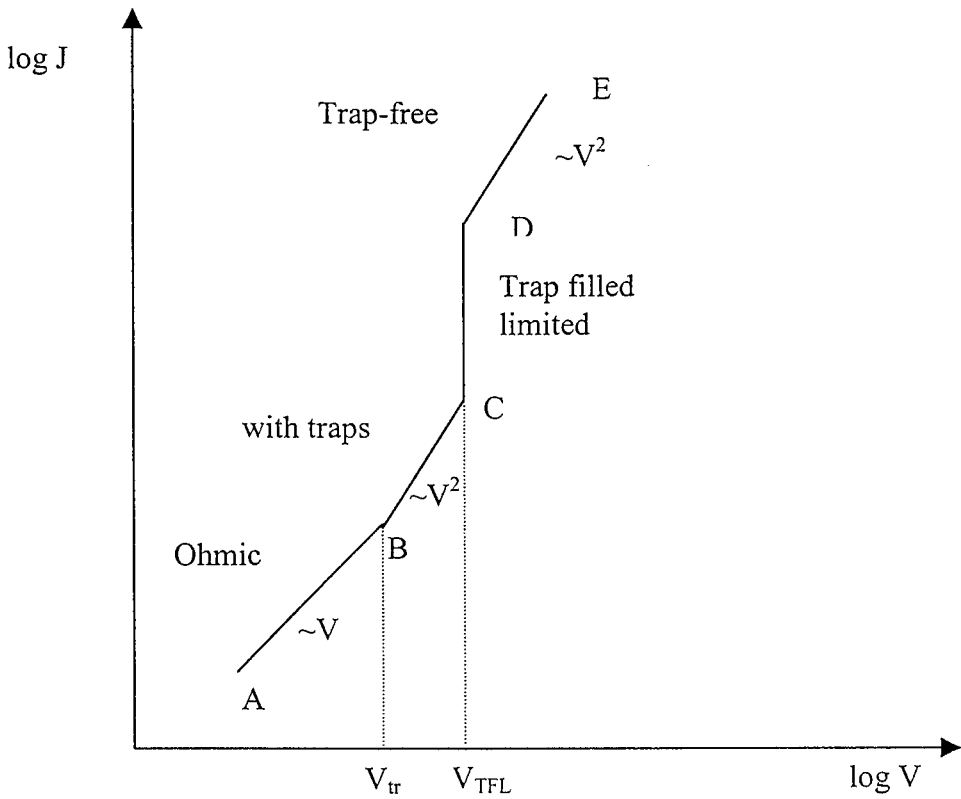
$$J = \frac{\mu_n e n_0 V}{d} \quad (6-17)$$

ile verilir.

B-C bölgesinde enjekte edilen taşıyıcıların sayısı daha baskındır. A-B bölgesinden B-C bölgesine geçiş voltajı V_{tr} , denklem (6-12) ile verilmektedir. Ohm yasasına uyan serbest taşıyıcıların oluşturduğu geçiş akım yoğunluğu J_{tr} ,

$$J_{tr} = \frac{e n_0 \mu_n}{d} V_{tr} \quad (6-18)$$

ile verilir. Bu bölgede tuzaklar etkili olup serbest taşıyıcılar boş tuzaklar tarafından yakalanmaktadır. Bu bölgede akım V^2 ile değişmektedir.



Şekil 6.3. Sığ tuzaklı SCL iletim için akım voltaj karakteristiği (Zor ve Hogarth 1987)

C-D bölgesinde voltajı daha da artırdığımızda, SCL akımındaki artışla beraber tuzaklar dolmaya başlar. Uygulanan voltaj öyle bir değere ulaşır ki, bu voltajda bütün tuzaklar doldurulur. Tuzakların tamamının dolmasına karşılık gelen voltaj V_{TFL} voltajı olarak adlandırılır.

D-E bölgesinde akım trap-free square law' a uyar. Bu bölgede Fermi enerji seviyesi tuzak enerji seviyesine yaklaşır. Tuzakların tamamen dolduğu durumda serbest taşıyıcı yük yoğunluğu eN_t' ye eşittir. Kontaklar arasında uygulanan E elektrik alanı ve $N_t \gg n$ durumunda geçiş voltajı V_{TFL} ise, dx mesafesindeki taşıyıcıların yoğunluğu

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{eN_t}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6-19)$$

ile verilir. Burada

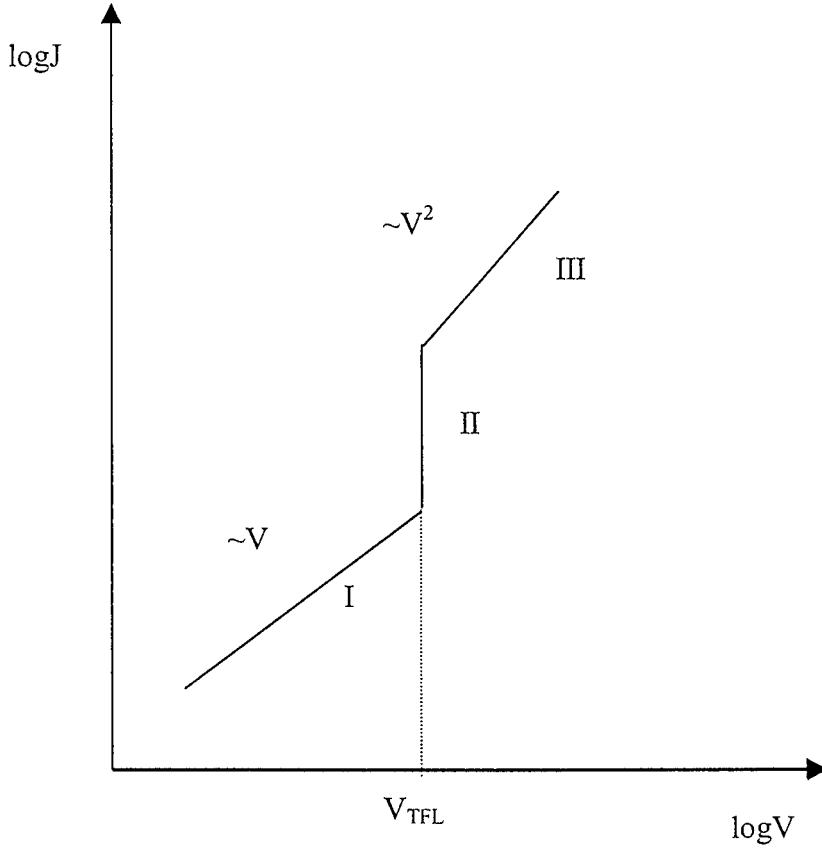
$$E(x) = \frac{eN_t x}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6-20)$$

elde edilir. SCL bölgesinden TFL' ye geçiş voltajı V_{TFL}

$$V_{TFL} = \int_0^d E(x) dx \quad (6-21)$$

$$V_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6-22)$$

olarak elde edilir (Lampert ve Mark 1970 ve Kao ve Hwang 1979). Burada; d , kontaktlar arası mesafeyi göstermektedir.



Şekil 6.4. Derin tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği

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

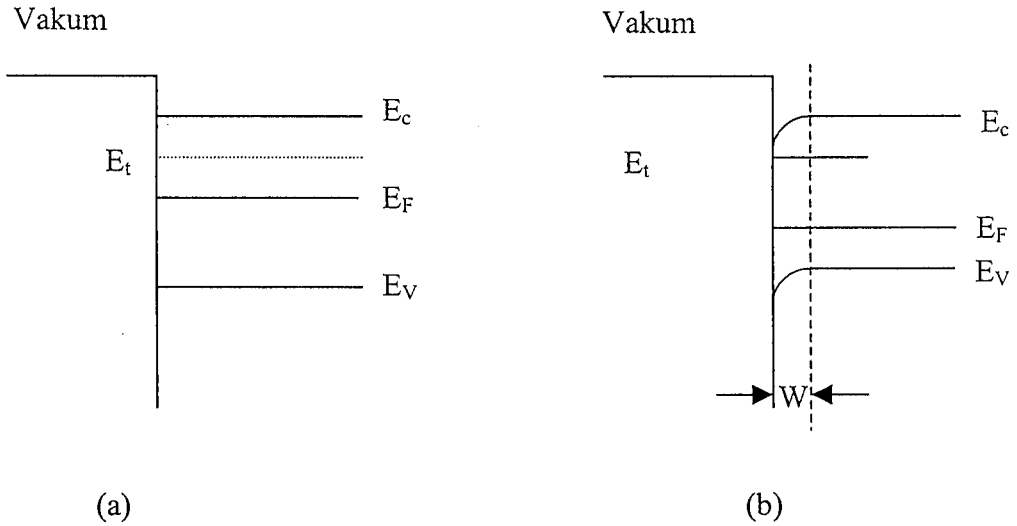
Tuzak enerji seviyeleri derin yani, Fermi enerji seviyesinde ya da Fermi enerji seviyesinden daha aşağıda ise akım-voltaj grafiğinde ohmik bölgeden sonra TFL bölgesi gelir (şekil 6.4.). Derin tuzaklı SCL iletimin söz konusu olduğu durumdaki V_{TFL} voltajı, $N_t - n_0 \gg n$ durumunda, sığ tuzaklı SCL iletimine benzer şekilde

$$V_{TFL} = \frac{e(N_t - n_0)d^2}{2\epsilon_r\epsilon_0} \quad (6-23)$$

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

6.4. Metal-(n-tipi) Yarıiletken Yapılarda Yüzey Durumlarının Etkisi

Düzlemsel olarak oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılarda lokalize durumlar, yüzeye yakın bölgede, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini etkilemektedir. Bir yarıiletken yüzeyinde yabancı atomlar, boşluklar veya oksit tabakası lokalize durumlarda artışa yol açarlar. Bunlar “yüzey durumları” olarak adlandırılmaktadırlar. Bu yüzey durumları elektron verebilirler veya elektron yakalayabilirler. Elektron verici yüzey durumları donör-tipi ve elektron alıcı yüzey durumları akseptör-tipi olarak adlandırılmaktadır (Many ve ark 1971 ve Pascoe 1978).



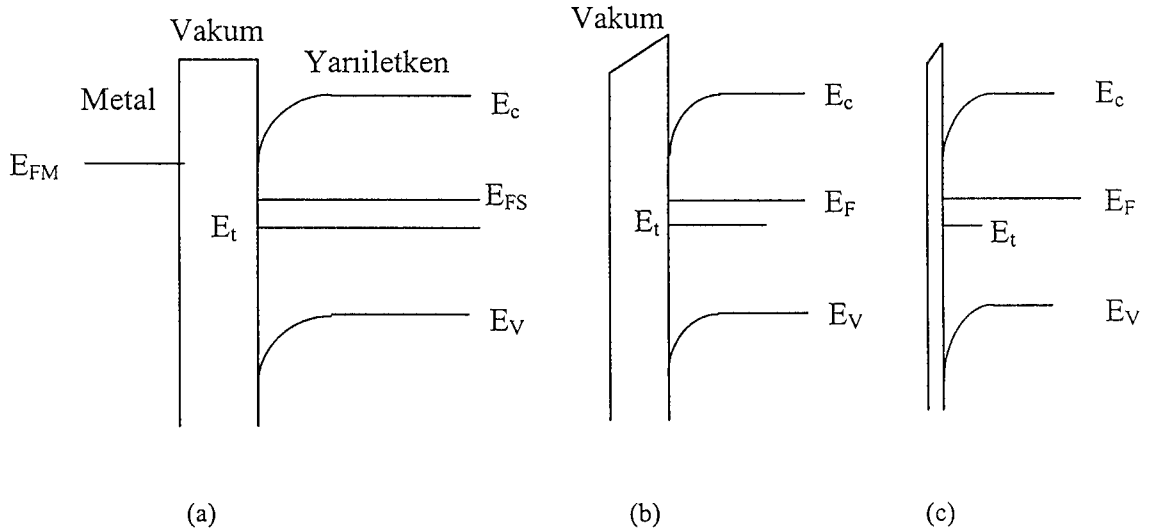
Şekil 6.5. Donör tipi durumlarının varlığında n-tipi yarıiletken için enerji bant diyagramı a) Yüzey durumlarının etkisiz olduğu durum b) Yüzey durumlarının etkili olduğu durum (Kao ve Hwang 1979)

Yüzey durumlarının etkili olmadığı ve olduğu durumlarda bir n-tipi yarıiletkenin enerji bant yapısı şekil 6.5.' te verilmiştir. Fermi enerji seviyesinin üzerinde, \$E_t\$ enerji seviyesindeki donör-tipi yüzey durumlarında bulunan elektronlar yarıiletkenin iletim bandına geçmediği sürece donör-tipi yüzey

durumları enerji bantlarıyla dengede olmayacaktır. Şekil 6.5.a. donör-tipi yüzey durumları dolu ve enerji seviyesi Fermi enerji seviyesinin üzerinde olduğu zaman yüzey durumlarındaki bazı elektronlar iletim bandına geçerler. Bu durumda yarıiletkenin yüzeyi pozitif, uzay-yük bölgesi negatif yüklenir. Yüzeydeki pozitif yükler uzay yük bölgesindeki negatif yükleri çeker ve iletim bandı yüzeyde Fermi enerji seviyesine doğru kıvrılır (şekil 6.5.b.).

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

Yüzey durumları metal-yarıiletken kontakların enerji bant yapılarını etkilemektedir. Yüzey durumları Fermi enerji seviyesine göre uygun bir yerde ise, enerji bantları metal-yarıiletken kontağı oluşturulmadan önce de kıvrılacaktır. Şekil 6.6.' da metal-(n-tipi) yarıiletken kontağında, donör-tipi yüzey durumlarının enerji bant yapılarına etkisi görülmektedir.



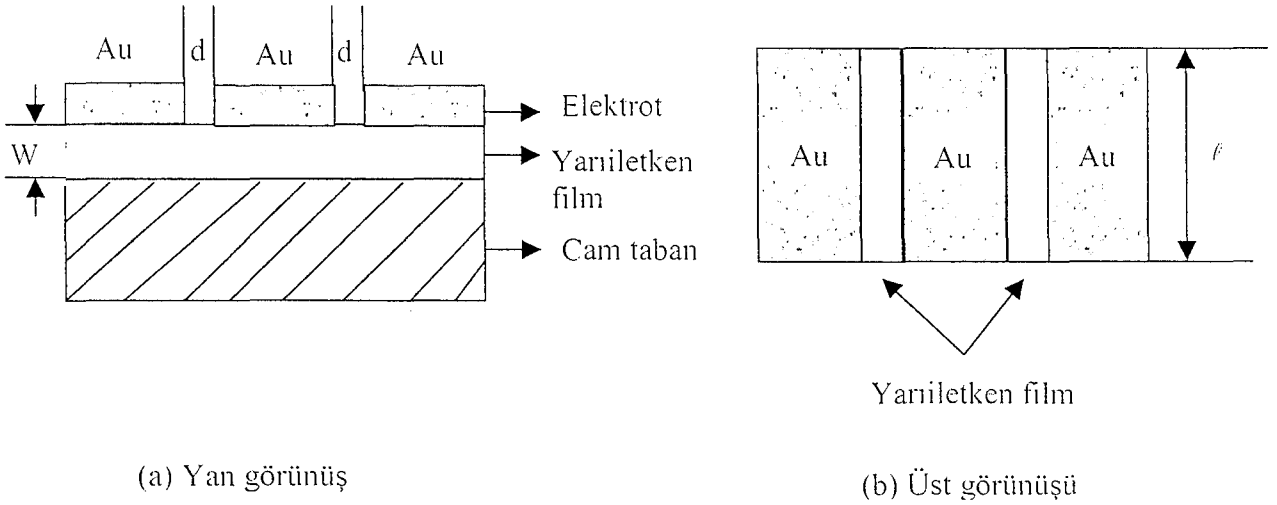
Şekil 6.6. Yüzey durumlarının metal-yarıiletken kontağındaki enerji bant yapısına etkisi (Kao ve Hwang 1979)

Şekil 6.6.' da donör tipi yüzey durumlarının olduğu durum gösterilmiştir. Metal yarıiletken kontağı oluşurken ısı denge sağlandığı ve metal ile yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri çakıştığı zaman yarıiletkenin enerji bantları biraz daha kıvrılacaktır. Bu kıvrımın nedeni, metalden yüzey durumuna gelen elektronlardan kaynaklanmaktadır. Böylece kontak potansiyelin neden olduğu elektrik alanı,

uzay yüklerinden ziyade yüzey durumlarında sonlandırılır. Bu durum yüzey durum yoğunluğunun yeterince büyük olması şartıyla, metal yarıiletken arasındaki mesafenin belirli bir değerine kadar etkin olmaktadır ve böylece yarıiletken yüzey dış alanlardan yarıiletkenin iç kısımlarını perdeleyen ince metal bir film gibi davranmaktadır (Many ve ark 1971).

6.5. CdS Filmlerinde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması

Elde edilen filmlerin elektriksel özelliklerini inceleyebilmek için metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulmasına ihtiyaç vardır. Filmler üzerindeki metal-yarıiletken-metal yapılar, şekil 6.7.'deki gibi düzlemsel formda, Leybold Heraus 300 Univex model vakumda kimyasal buhar depolama deney setinde yapılmıştır.



Şekil 6.7. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapıların şematik görünüşleri

Şekil 6.7.'de, W_k , cam taban üzerine kaplanan yarıiletken filmin kalınlığını d , elektrotlar arasındaki mesafe ve l elektrot boyunu göstermektedir.

Metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulurken, iki metal kontak arasında kalacak olan yarıiletken bölge alüminyum folye ile kapatılmıştır. Açıkta kalan kısımlara vakumda kimyasal buhar depolama yöntemi ile, 10^{-5} torr basınçta, yaklaşık 4700Å kalınlığında altın elektrot kaplanarak metal-CdS-metal yapılar oluşturulmuştur. Bu kontaklardan ölçü aletlerine bağlantı sağlamak için bakır

elektrotlar silver paste ile metal elektrotlara tutturulmuştur. Böylece dc ölçümler için hazır hale gelen materyaller kapalı bir kutuda muhafaza edilmiştir.

Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarında yarıiletken film kalınlıkları d ve elektrot boyları ℓ çizelge 6.1.' da verilmiştir.

Materyal	Taban sıcaklığı	ℓ (cm)	d (mm)
CdS	225	1,06	0,99
CdS	250	1,10	1,38
CdS	275	1,00	1,08
CdS	300	1,15	0,84
CdS	325	1,00	0,77

Çizelge 6.1 Elde edilen yarıiletken-metal-yarıiletken yapılarında d ve ℓ değerleri

6.6. CdS Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri

Elde edilen CdS filmlerinin, oda sıcaklığında akım-voltaj değişimi incelenmiştir. Ölçümler Hewlett Packard 4140 B pA meter/dc voltage source ölçüm cihazı kullanılarak karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. DC voltaj kaynağının ölçüm aralığı, uygulanan voltaj değerleri için 0,01-100V ve akım değerleri için 10^{-14} - 10^{-2} A arasında değişmektedir.

Her bir film için ölçüm almaya başlamadan önce 15dk beklenmiştir. Uygulanan voltaj kademeli olarak arttırılırken her bir voltaj değerinde yaklaşık 1dk beklendikten sonra ölçüm alınmıştır. Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen CdS filmleri için oda sıcaklığında elde edilen ölçüm sonuçlarına göre akım-voltaj değişim grafikleri çizilmiştir (Şekil 6.8.-6.12.). Elde edilen altın-CdS-altın yapısındaki filmlerde ohmik ve SCL iletim mekanizması gözlenmiştir. Altın-CdS altın yapısındaki filmlerin akım-voltaj karakteristiklerinden yararlanarak, iletkenlik, serbest taşıyıcı yoğunluğu, tuzak yoğunluğu ve tuzak enerjisi hesaplanmıştır. Literatürde CdS yarıiletken filminin mobilite değerleri 0,1-

90cm²/Vs olarak verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen filmler için bağıl dielektrik sabiti $\epsilon_r=5,4$ ve elektron mobilitesi $\mu=10\text{cm}^2/\text{Vs}$ olarak alınmıştır.

Düzlemsel formda oluşturulmuş metal-CdS-metal yapısındaki filmlerde yüzey durumları elektriksel iletkenliği etkilemektedir. Yüzey durumlarının etkili olduğu derinlik yüzeyden itibaren yaklaşık 1000Å' a kadar olan bölgedir (Many ve ark 1971 ve Simmons 1971). Elde edilen CdS yapısındaki filmlerde bu derinlik 100Å kabul edilmiştir. Bu değere göre serbest taşıyıcı yoğunluğu ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Akım-voltaj grafiklerinden yararlanarak serbest taşıyıcı yoğunluğu denklem (6-3)' ten ve iletkenlik değerleri, akım-voltaj grafiklerindeki ohmik bölgeden yararlanılarak, denklem (6-2)' ten hesaplanmıştır. Bu değerler çizelge 6.1' de verilmiştir.

İletim bandının altında tuzak enerji seviyesi (6-14) eşitliğinden ve tuzak yoğunluğu, yüzey durumlarının yüzeyden itibaren 100Å derinliğindeki tabakada etkili olduğunu kabul edilerek denklem (6-22)' den hesaplanmıştır.

Materyal	Taban sıcaklığı	n_0 (cm ⁻³)	Ω (ohm-cm) ⁻¹	Tuzak Yoğunluğu (cm ⁻³)	Tuzak Enerji seviyesi (eV)
CdS	225±10°C	1,50x10 ¹⁶	5,11x10 ⁻⁷	3,74x10 ¹⁵	0,29
CdS	250±10°C	3,19x10 ¹⁵	2,40x10 ⁻⁶	3,35x10 ¹⁴	0,68
CdS	275±10°C	1,91x10 ¹⁶	3,06x10 ⁻⁶	-----	-----
CdS	300±10°C	7,13x10 ¹⁵	1,14x10 ⁻⁶	-----	-----
CdS	325±10°C	2,49x10 ¹⁶	3,99x10 ⁻⁶	-----	-----

Çizelge 6.2. Elde edilen CdS filmlerinin elektriksel özellikleri

225±10°C taban sıcaklığında elde edilen filmin akım-voltaj grafiği şekil 6.8' de görülmektedir. Bu grafik artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 0,01V ile 0,4V arasında akım-voltaj değişiminin eğimi $m=0,96$ ' dır. $I \sim V^m$ e göre $m \approx 1$ ise materyalin iletim tipi ohmik' tir. Ohmik bölgeyi akımın $I \sim V^{2,43}$ ile değiştiği (1,3V-4V arası) TFL bölgesi izlemektedir. Ohmik bölgeden sonra TFL bölgesinin gelmesi filmde derin tuzaklar bulunduğu anlamına gelir. Bu bölgede

tuzaklar hızlı bir şekilde dolmaktadır. TFL bölgesini $I \sim V^{1,52}$ olan trap free bölgesi izlemektedir.

Azalan voltaj uygulandığında ise 1V-100V arasında akımın voltaja bağlılığı $I \sim V^{1,34}$ şeklinde olup, tuzaklar boşalmaktadır.

225°C' de elde edilen CdS filmlerinin elektriksel iletkenlik değeri $\sigma=5,11 \times 10^{-7}(\text{ohm.cm})^{-1}$ ve serbest taşıyıcı yoğunluğu $n_0=1,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.8' de verilen akım-voltaj grafiğinden $V_{\text{TFL}}=0,9\text{V}$ ve $\theta_0=0,022$ olarak belirlenmiştir. V_{TFL} değerini (6-22) denkleminde yerine yazılmasıyla, tuzak yoğunluğu $N_t=3,74 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Tuzak enerjisi denklem (6-14) kullanılarak, $E_t=0,29\text{eV}$ olarak hesaplanmıştır.

250±10°C taban sıcaklığında elde edilen filmin akım-voltaj grafiği şekil 6.9' da görülmektedir. Bu grafik artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 0,02V-0,4V arasında akımın $I \sim V^{1,02}$ ile değiştiği ve ohmik iletim etkin olduğu görülmektedir. Ohmik bölgeyi akımın $I \sim V^{2,16}$ ile değiştiği (0,8V-50V arası) TFL bölgesi izlemektedir. Ohmik bölgeden sonra TFL bölgesinin gelmesi filmde derin tuzaklar bulunduğu anlamına gelir. TFL bölgesini ise $I \sim V^{1,32}$ olan trap-free bölgesi izlemektedir.

Azalan voltaj uygulandığında ise 0,6V-40V arasında akımın voltaja bağlılığı $I \sim V^{1,94}$ şeklinde olup, tuzaklar hızlı bir şekilde boşalmaktadır.

Bu CdS filmlerinin elektriksel iletkenlik değeri $\sigma=2,4 \times 10^{-6}(\text{ohm.cm})^{-1}$ ve serbest taşıyıcı yoğunluğu $n_0=3,19 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.9' da verilen akım-voltaj grafiğinden $V_{\text{TFL}}=0,4\text{V}$ ve $\theta_0=0,037$ olarak belirlenmiştir. V_{TFL} değerini (6-22) denkleminde yerine yazılmasıyla, tuzak yoğunluğu $N_t=3,35 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Tuzak enerjisi denklem (6-14) kullanılarak, $E_t=0,68\text{eV}$ olarak hesaplanmıştır.

275±10°C taban sıcaklığında elde edilen filmin akım-voltaj grafiği şekil 6.10' da görülmektedir. Bu grafik artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 0,03 ile 0,6V arasında akımın $I \sim V^{1,04}$ ile değiştiği ve ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Ohmik iletimi akımın $I \sim V^{1,58}$ ile değiştiği SCL bölgesi izlemektedir. SCL iletim bölgesinde yükler tuzakları doldurur ve V_{TFL} voltajında

tuzakların hemen hemen tamamı dolmaktadır (Lambert 1971). Ohmik bölgeyi SCL ve TFL bölgesinin izlemesi tuzakların iletim bandının altında ve Fermi enerji seviyesinin üstünde olduğunun bir göstergesidir. Bu tür tuzaklar “sığ” (shallow) tuzaklar olarak adlandırılmaktadır. Ohmik bölgeden SCL iletimine geçiş ise $V_{tr}=0,64V$ değerinde gerçekleşmektedir. SCL iletimini akımın $I \sim V^{2,48}$ ile değiştiği (60V-100V arası) TFL bölgesi izlemektedir. Ancak 100V üzerinde voltaj değerleri uygulanamadığından TFL bölgesinin tamamı gözlenememiştir. Bu yüzden materyaldeki tuzak yoğunluğu ve tuzak enerji seviyesi değerleri hesaplanamamıştır.

Azalan voltaj değerlerine 1V ile 40V arasında akımın voltaja bağlılığı $I \sim V^{1,83}$ şeklindedir ve tuzaklardaki elektronların salınmaları daha yavaş bir şekilde olmaktadır.

Bu CdS filmlerinin elektriksel iletkenlik değeri akım-voltaj grafiğinden yararlanarak ve denklem (6-2) kullanılarak elektriksel iletkenlik değeri $\sigma=3,06 \times 10^{-6} \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Serbest taşıyıcı yoğunluğu yine denklem (6-3) denkleminde $n_0=1,91 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır.

$300 \pm 10^\circ C$ taban sıcaklığında elde edilen filmin akım-voltaj grafiği şekil 6.11.' de görülmektedir. Bu grafik artan voltaj değerlerine göre incelediğimizde 0,04V ile 0,6V arasında akımın voltajla $I \sim V^{1,04}$ ile değiştiği ve ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Ohmik iletimi akımın $I \sim V^{1,46}$ ile değiştiği SCL bölgesi izlemektedir. Ohmik bölgeden SCL iletimine geçiş ise $V_{tr}=1,05V$ değerinde gerçekleşmektedir. Ohmik bölgeyi SCL ve TFL bölgesinin izlemesi tuzakların iletim bandının altında ve Fermi enerji seviyesinin üstünde olduğunun bir göstergesidir. SCL bölgesini akımın $I \sim V^{2,2}$ ile değiştiği TFL bölgesi izlemektedir. Ancak 100V üzerinde voltaj değerleri uygulanamadığından TFL bölgesinin tamamı gözlenememektedir. Bu yüzden materyaldeki tuzak yoğunluğu ve tuzak enerji seviyesi değerleri hesaplanamamıştır.

Azalan voltaj uygulandığında ise 1V-50V arasında akımın voltaja bağlılığı $I \sim V^{1,46}$ şeklinde olup, tuzaklar hızlı bir şekilde boşalmaktadır.

Bu CdS filmlerinin elektriksel iletkenlik değeri akım-voltaj grafiğinden yararlanarak ve denklem (6-2) kullanılarak elektriksel iletkenlik değeri

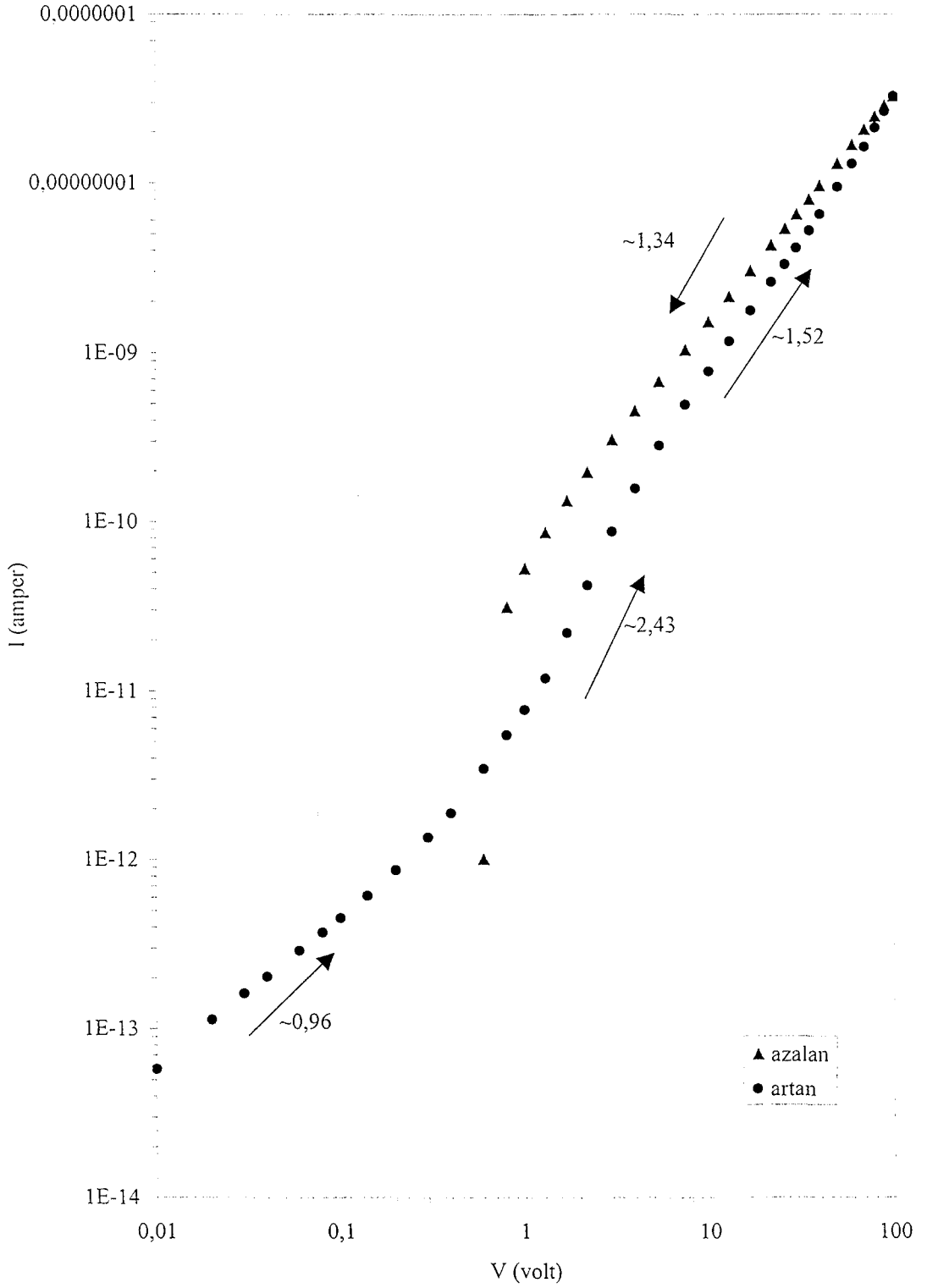
$\sigma=1,14 \times 10^{-6}$ (ohm.cm)⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Serbest taşıyıcı yoğunluğu yine denklem (6-3) denkleminde $n_0=7,13 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır.

325±10°C taban sıcaklığında elde edilen filmin akım-voltaj grafiği şekil 6.12.' de görülmektedir. Bu grafik artan voltaj değerlerine göre incelediğinde 0,3V ile 1V arasında akımın voltajla $I \sim V^{0,89}$ ile değiştiği ve ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Ohmik iletimi akımın $I \sim V^{1,21}$ ile değiştiği SCL bölgesi izlemektedir. Ohmik bölgeden SCL iletimine geçiş ise $V_{tr}=1,25\text{V}$ değerinde gerçekleşmektedir. Ohmik bölgeyi SCL ve TFL bölgesinin izlemesi tuzakların iletim bandının altında ve Fermi enerji seviyesinin üstünde olduğunun bir göstergesidir. SCL bölgesini akımın $I \sim V^{2,29}$ ile değiştiği TFL bölgesi izlemektedir. Ancak 100V üzerinde voltaj değerleri uygulanamadığından TFL bölgesinin tamamı gözlenememektedir. Bu yüzden materyaldeki tuzak yoğunluğu ve tuzak enerji seviyesi değerleri hesaplanamamıştır.

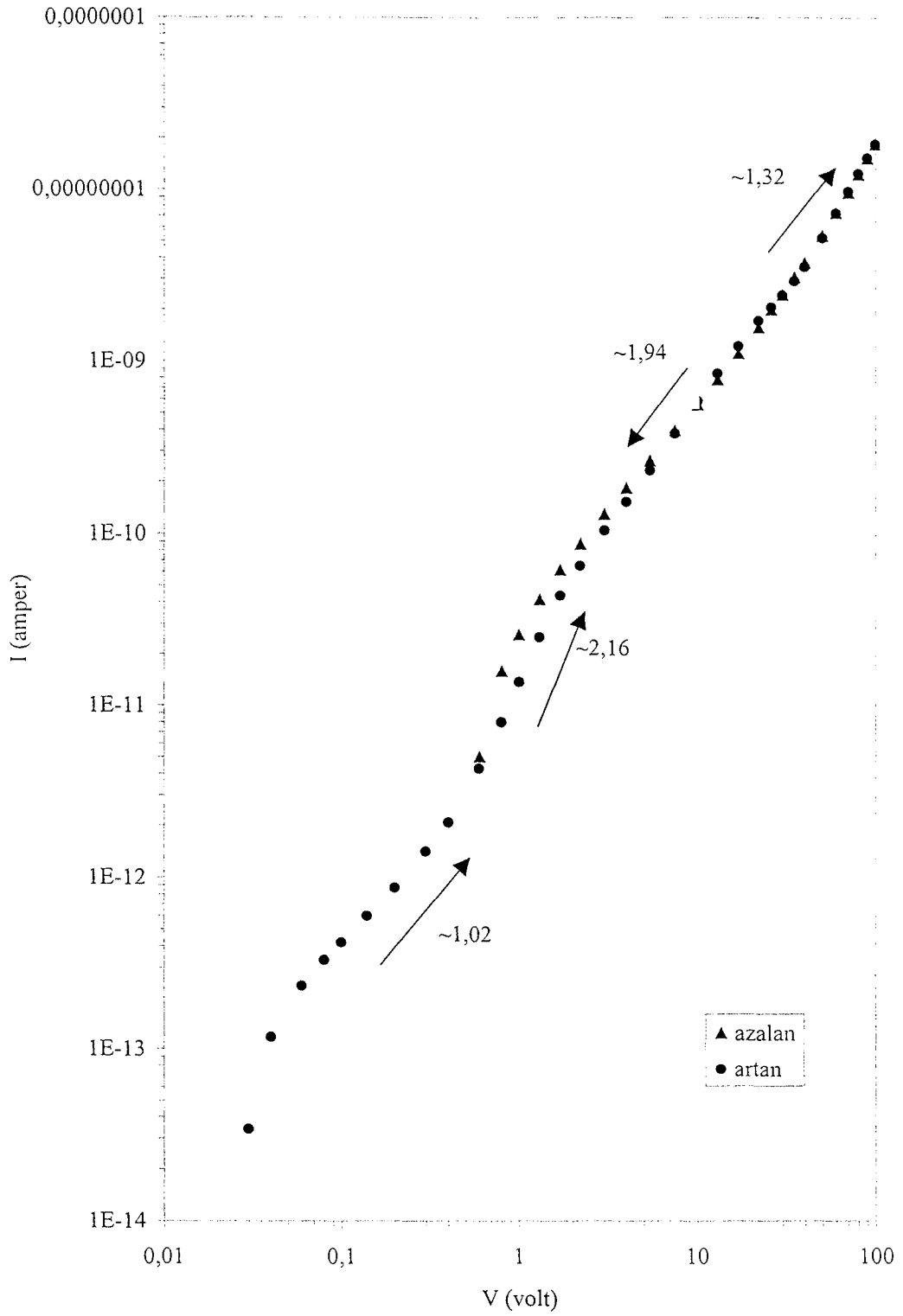
Azalan voltaj uygulandığında ise 1V-35V arasında akımın voltaja bağlılığı $I \sim V^{1,21}$ şeklinde olup, tuzaklar boşalmaktadır

Bu CdS filmlerinin elektriksel iletkenlik değeri akım-voltaj grafiğinden yararlanarak ve denklem (6-2) kullanılarak elektriksel iletkenlik değeri $\sigma=3,99 \times 10^{-6}$ (ohm.cm)⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Serbest taşıyıcı yoğunluğu yine denklem (6-3) denkleminde $n_0=2,49 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır.

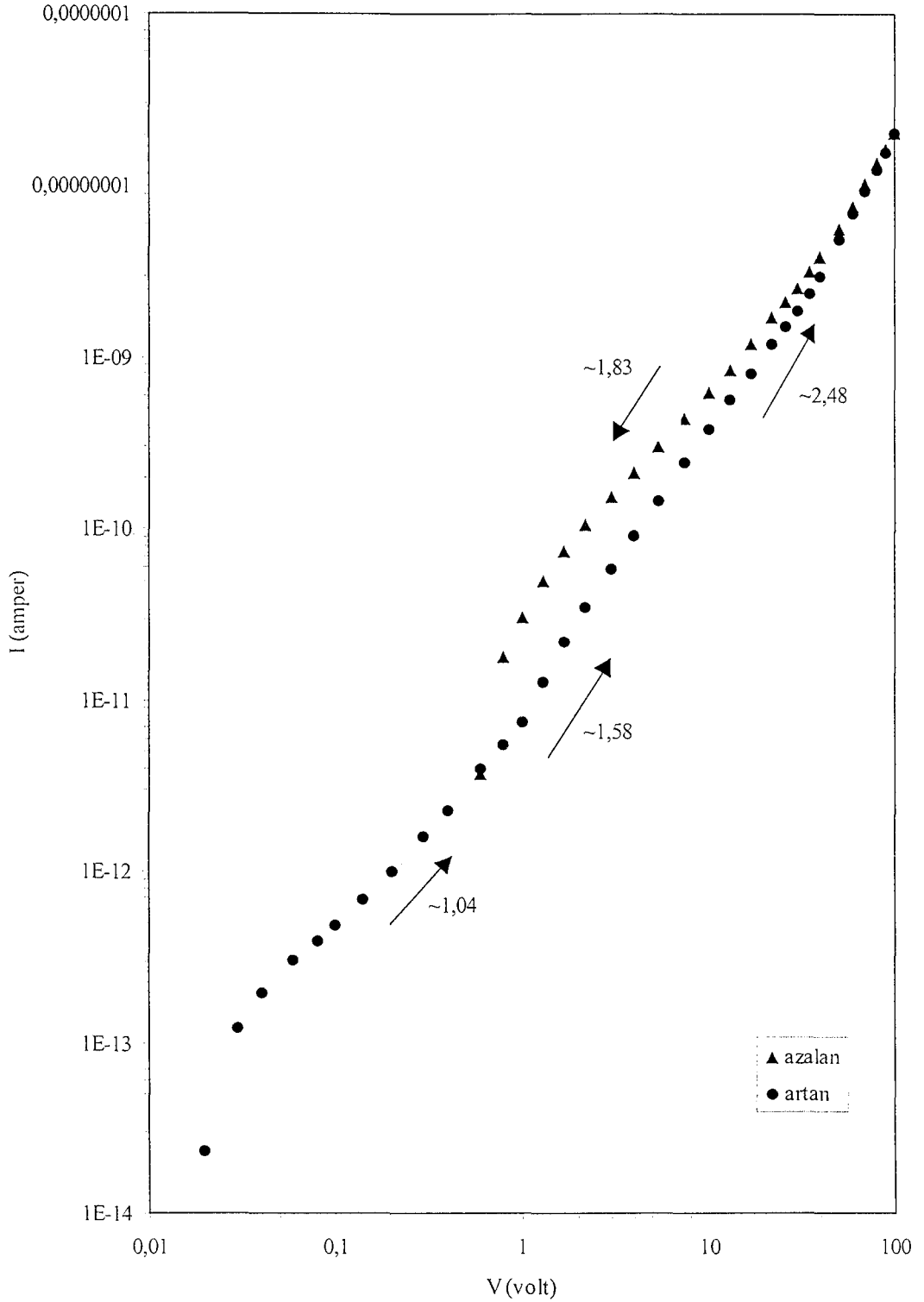
Akım-voltaj grafiklerinden yapılan hesaplamalar sonucunda, iletkenlik değerleri $5,11 \times 10^{-7}$ ile $3,99 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$ arasında değişmektedir. Serbest taşıyıcı yoğunluğu $7,13 \times 10^{15}$ - $2,49 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ arasında değişmektedir. Tuzak enerji değerleri 0,66-0,7eV arasında değişmektedir. Tuzak yoğunluğu $3,35 \times 10^{14}$ - $3,74 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ arasında değişmektedir.



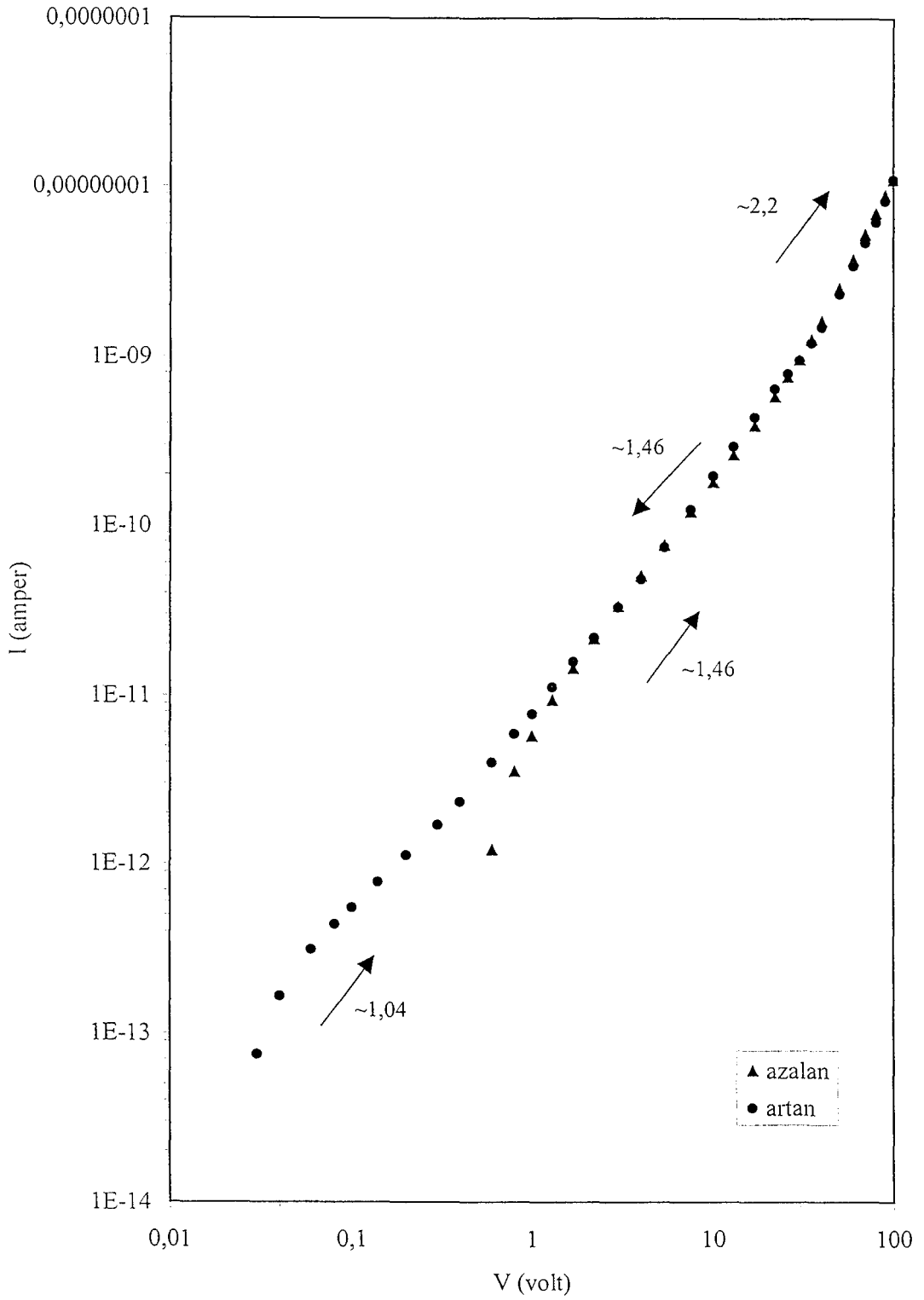
Şekil 6.8. $225 \pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS filminin akım voltaj karakteristiği



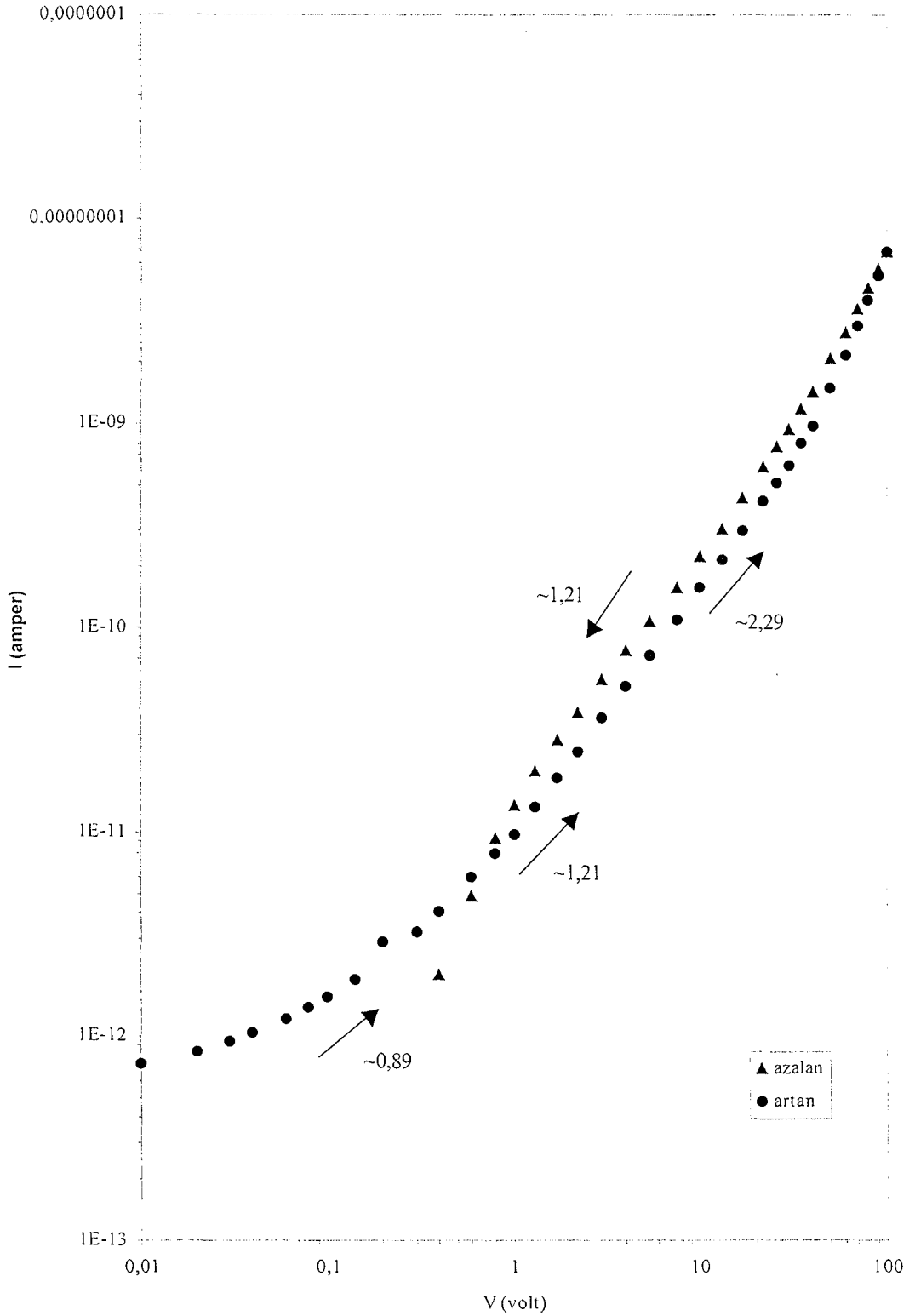
Şekil 6.9. $250 \pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS filminin akım voltaj karakteristiği



Şekil 6.10. $275 \pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS filminin akım voltaj karakteristiği



Şekil 6.11. $300 \pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS filminin akım voltaj karakteristiği



Şekil 6.12. $325 \pm 10^\circ\text{C}$ ' de elde edilen CdS filminin akım voltaj karakteristiği

7. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, CdS yarıiletken bileşiği spray pyrolysis yöntemi ile cam tabanlar üzerinde $225\pm 10^\circ\text{C}$, $250\pm 10^\circ\text{C}$, $275\pm 10^\circ\text{C}$, $300\pm 10^\circ\text{C}$ ve $325\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin elektriksel ve optiksel özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen CdS yarıiletken filmlerinin kalınlıkları tartı metodu kullanılarak $0.3\text{-}0.8\mu\text{m}$ arasında değiştiği hesaplanmıştır.

Elde edilen CdS filmlerin elektriksel iletim türü sıcak-uç (hot probe) yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Filmler n-tipi iletim özelliği göstermektedirler.

CdS filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden, filmlerin hekzagonal (wurtzide), kubik (zincblende) ve polikristal yapıda kristallendikleri belirlenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinde CdS bileşiğine ait pikler ASTM kartları yardımı ile tespit edilmiştir. CdS bileşiğine ait pikler her taban sıcaklığında yaklaşık aynı derecelerde rastlanmıştır. Elde edilen filmlerin kırınım desenlerindeki fark, piklerin şiddetlerinin zayıf veya kuvvetli olması ve yarı pik genişliğinin dar veya geniş olmasıdır. Kırınım desenindeki piklerin şiddetleri büyük ve genişlikleri küçük ise filmlerde kristallenmenin iyi olduğu, piklerin şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük ise filmlerde kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Çeşitli taban sıcaklıklarında elde edilen filmler arasında cam taban yüzeyine en iyi tutunmanın $325\pm 10^\circ\text{C}$ taban sıcaklığı olduğu gözlenmiştir.

CdS filmlerin oda sıcaklığında elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak $(\alpha hv)^2$ ' nin foton enerjisi (hv) ' ye göre değişimleri çizilmiştir. Bu değişimlerden filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Elde edilen bütün filmlerde çift yasak enerji aralığına rastlanmıştır. Absorpsiyon spektrumundaki büyük dalga boyların yasak enerji aralığı, CdS yarıiletken bileşiğinin temel yasak enerjisi aralığı olarak değerlendirilebilir. Absorpsiyon spektrumundaki küçük dalga boylarına karşılık gelen yasak enerji aralığı, elektronların valans bandının maksimum enerji

seviyesinden iletim bandının minimum enerji seviyesine değil de daha üst enerji seviyelerine geçişlere karşılık geldiği düşünülmektedir. CdS filminin yasak enerji aralığı absorpsiyon spektrumundaki büyük dalga boyları için 2,37-2,43eV ve absorpsiyon spektrumundaki küçük dalga boyları için 2,58-3,38eV olarak bulunmuştur.

CdS filmlerinin dc elektriksel iletkenlik özelliklerini belirleyebilmek için düzlemsel formda metal-yarıiletken-metal yapılar vakumda buharlaştırma yöntemi ile oluşturulmuştur. Bu yapıları oluşturmak için kontak metal olarak altın (Au) kullanılmıştır.

Elde edilen numunelere 0,01-100V arasında artan voltaj uygulandığında, akım-voltaj karakteristiklerinde iki önemli durum göze çarpmaktadır. Birincisi, ohmik bölgeyi space charge limited (SCL) bölgesinin izlemesi tuzakların iletim bandının altında ve Fermi enerji seviyesinin üstünde olduğunun bir göstergesidir. Bu tür tuzaklar “sığ” (shallow) tuzaklar olarak adlandırılmaktadır. İkincisi ohmik bölgeden sonra trap filled limited (TFL) bölgesinin gelmesi filmde derin tuzaklar bulunduğu anlamına gelir. Filmlere 100-0,01V arasında azalan voltaj uygulandığında, akım-voltaj değişimleri artan voltaj uygulandığı duruma benzerdir.

Akım-voltaj grafiklerinden yararlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda CdS yarıiletken filmlerin iletkenlik değerleri $5,11 \times 10^{-7}$ ile $3,99 \times 10^{-6} (\text{ohm-cm})^{-1}$, serbest taşıyıcı yoğunlukları $7,13 \times 10^{15}$ - $2,49 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, tuzak yoğunlukları $3,74 \times 10^{15}$ - $3,35 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ve tuzak enerjileri de 0,29-0,68eV arasında değiştikleri hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

1. AKKOYUNLU, O., *Çinko Oksit Yarıiletken Bileşiğın Elektriksel ve Optik Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2000).
2. AL-ANI, S.K.J., MAKADSI, M.N., AL-SHAKARCH, I.K. ve HOGARTH, C.A., *Preparation, Structural, Optical and Electrical Properties of the CdTe_{1-x}S_x System*, J. Mater. Sci., **28**, 251-258, (1993).
3. ALCOBER, C. ve BİLMES, A.S., *Potential Distribution at the Semiconductor Thin Film Electrolyte Interface with High Density of Grain Boundaries*, Thin Solid Films, **405**, 55-63, (2002).
4. ALLISON, J., *Electronic Engineering Semiconductors and Devices*, Mc Graw-Hill Book Company, London, (1990).
5. AL-KUHAIMI, S.A., *Influence of Preparation Technique on the Structural Optical and Electrical Properties of Polycrystalline CdS Films*, Vacuum, vol:**51**, 3, 349-355, (1998).
6. AL-SHAKARCH, E.K., *Computational Study for the Structural Change of the System CdTe_{1-x}S_x Thin Film*, Türk & Phys., **25**, 355-362, Tübitak, (2001).
7. ASHCROFT, N.W. ve MERMİN, N.D., *Solid State Physics*, W.B. Saunders Company, Orlando, (1976).
8. AYBEK, A.Ş., *Zn(In₂S₃)S Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1996).
9. BAR-LEV, A., *Semiconductors and Electronic Devices*, Prentice-Hall International, London, (1984).
10. BHATTACHARYYA, D. ve CARTER, M.J., *Effect of Substrate on the Structural and Optical Properties of Chemical-Bath-Deposited CdS Films*, Thin Solid Films, **288**, 176-181, (1996).
11. BLAKEMORE, J.S., *Solid State Physics*, Cambridge University press., Cambridge, (1985).

12. BİLGİN, V., *Ultrasonik Spray-Pyrolysis Tekniği ile Farklı Taban Sıcaklıklarında Elde Edilen CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1998).
13. BOUGNOT, J., DUCHEMIN, S. ve SAVELLI, M., *Chemical Spray Pyrolysis of CuInSe₂ Thin Films*, Solar Cells, **16**, 221-236, (1986).
14. BROWN, J.B. ve BATES, C.W., *Similarities in the Chemical Mechanisms of CuInSe₂ and CdS Thin Film Formation by Chemical Spray Pyrolysis*, Thin Solid Films, **188**, 301-305, (1990).
15. BUBE, R.H., *Photoconductivity of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons Inc., London, (1970).
16. CHAVEZ, H., JORDAN, M., McCLURE, J.C., LUSH, G. ve SINGH, V.P., *Physical and Electrical Characterization of CdS Films Deposited by Vacuum Evaporation Solution Growth and Spray pyrolysis*, J. Mater. Sci.: Mater. Elec., **8**, 151-154, (1997).
17. CHEMSEDDENE, A. ve FEARHEILEY, M.L., *Improved CdS Buffer/window Layers for Thin Film Solar Cells*, Thin Solid Films, **247**, 3-7, (1994).
18. CHENTHAMARAI, S., JAYARAMAN, D. ve SUBRAMANIAN, C., *Nucleation Kinetics of Cadmium Sulphide Thin Film CVD Technique*, Materials Chemistry and Physics, **63**, 2, 163-166, (2000).
19. CHENG, B., JIANG, W.Q., ZHU, Y.R. ve CHEN, Z.Y., *Preparation and Characterization of MS (M=Cd, Zn) Semiconductor Nanofibrils by a γ Irradiation Technique*, J. Mater. Sci. Letters, **19**, 503-505, (2000).
20. CUI, H.N. ve XI, S.Q., *The Fabrication of Dipped CdS and Sputtered ITO Thin Films for Photovoltaic Solar Cells*, Thin Solid Films, **288**, 325-329, (1996).
21. CULLITY, B.D., *X-Işınlarının Difraksiyonu*, (Çeviri; A. SÜMER), İstanbul Teknik Üniv. Yayınları, İstanbul, (1966).

22. ÇAĞLAR, Y., *CdZnSSe Yarıiletken Filmlerinin Bazı Elektriksel ve Optik Özellikleri*, Doktora Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2001).
23. DAS, B.N. ve GHOSH, S., *On the Photoconductivity of Painted and Sintered Cadmium Sulphide Thin Film*, J. Mater. Sci. Letters, **9**, 1449-1450, (1989).
24. DAS, B.N. ve SAHU S., *High Temperature Photoconductivity of Chemically deposited Cadmium Sulphide Thin Film*, J. Mater. Sci. Letters., **7**, 151-152, (1988).
25. DAS, S.K., *Variation of Properties of Electrodeposited CdS/CdTe Solar Cells Deposited on to Different Transparent Conducting Oxide Substrates*, Thin Solid Films, **226**, 259-264, (1993).
26. DAWAR, A.L., SHISHODIA, P.K., CHAUHAN, G., KUMAR, A. ve MATHUR, P.C., *Fabrication of Low Resistive CdS Thin Films*, Thin Solid Films, **201**, L₁-L₅, (1991).
27. DAWAR, A.L., SHISHODIA, P.K., CHAUHAN, G., KUMAR, A. ve MATHUR, P.C., *Growth of High-Mobility CdS Thin Films*, J. Mater. Sci. Letters, **9**, 547-548, (1990).
28. DHERE, N.G., MOUNTINHO, H.R. ve DHERE, R.G., *Morphology and Electrical Properties of In Doped CdS Thin Films*, J. Vac. Sci. Technol., **A5**, (4), 1556-1559, (1987).
29. DİKİCİ, M., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Ondokuz Mayıs Üniv. yayınları, Samsun, (1993).
30. DROZDAWA, A., KARSUNSKAYA, N.E., MARKEVICH, I.V., SHUL'GA, E.P. ve SHEINKMAN, M.K., *Formation of Structure Responsible for the Anomalous Temperature Dependence of the Conductance of the (001) Face of CdS Crystals*, Sov. Phys. Semicond., **25**, (9), 383-385, (1991).
31. DURLU, T.N., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim yayınları, Ankara, (1992).

32. EBENEZER, E., MURALI, K.R., CHOCKALINGAM, M.J. ve VENKATESAN, V.K., *Electrical Properties of Vacuum annealed CdS Films*, J. Mater. Sci., **23**, 3861-3863, (1988).
33. EDAMURA, T. ve MUTO, J., *Preparation and Properties of Electrodeposited Ternary CdS_xSe_{1-x} and Zn_xCd_{1-x}S Films*, Thin Solid Films, **226**, 135-139, (1993).
34. FAHRENBRUCH, A.L., *II-VI Compounds in Solar Energy Conversion*, I. Cryst. Growth, **39**, 73-91, (1977).
35. FARAG, B.S. ve KHODIER, S.A., *Spectral Dependence of the Absorption Coefficient of Thin Films of Non Stoichiometric Cu_{2-x}Te*, Thin Solid Films, **205**, 52-56, (1991).
36. FEIGELSON, R.S., N' DIAYE, A., YIN, S. ve BUBE, R.H., *II-VI Solid Solution Films by Spray-Pyrolysis*, J. Appl. Phys., **48**, 3162-3164, (1977).
37. FERENDECI, A.M., *Physical Foundations of Solid State and Electron Devices*, McGraw- Hill, Inc., New-York, (1991).
38. GUILLEN, C., MARTINEZ, M.A. ve HERRERO, J., *Accurate Control of Thin Film CdS Growth Process by Adjusting the Chemical Bath Deposition Parameters*, Thin Solid Films, **335**, 37-42, (1998).
39. GÜNAL, I. ve NAMIKOĞLU, H., *On the Temperature Dependence of the Intergrain Barriers in Polycrystalline CdS Thin Films*, Thin Solid Films, **185**, 1-7, (1990).
40. GÜNAL, I. ve PARLAK, M., *Current Transport Mechanisms in Low-Resistive CdS Thin Films*, J. Mater. Sci. Mater. Elec., **8**, 9-13, (1997).
41. HAMMOND, C., *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, Inc., USA, (1997).
42. HAYASKI, T., NISHIKURA, T., SUZUKI, T. ve EMA, Y., *Formation and Properties of In Doped High-Conductivity CdS Film*, J. Appl. Phys., **64**, (7), 3542-3550, (1988).

43. HOGARTH, C.A. ve ZOR, M., *Observations of the Anomalous Poole-Frenkel Effect in Al-Polyethylene-Al Thin Film Structures*, Phys. Stat. Sol., (a), **98**, 611-616, (1986).
44. HOOK, J.R. ve HALL, H.E., *Katıl Fiziği*, (Çeviri; F. KÖKSAL), Literatür Yayıncılık, İstanbul, (1999).
45. ICHİMURA, M., GOTO, F. ve ARAI, E., *Structural and Optical Characterization of CdS Films Grown by Photochemical Deposition*, J. Applied Physics, **85**, 10, 7411-7417, (1999).
46. ILEPERUMA, O.A., VITHANA, C., PREMARATNE, K., AKURANTHILAKA, S.N., MCGREGOR, S.M., DHARMADASA, I.M. *Comparison of CdS Thin Films Prepared by Different Techniques for Applications in Solar Cells as Window Materials*, J. Mater. Sci.: Mater. in Elec., **9**, 367-372, (1998).
47. İZCİ, F. ve KÖSE, S., *Electrical, Optical and Structural Properties of Cd_{0,8}Al_{0,2}S Films Grown by Spray Pyrolysis Method*, J. Physics, **21**, 1043-1048, (1997).
48. JACKSON, K.A. ve SCHROTER, W., *Handbook of Semiconductor Technology*, vol:1, Wiley-VCH Verlag, Germany, (2000).
49. JAYACHANDRAN, M., CHOKALINGAM, M.J. ve VENKATESAN, V.K., *Electrodeposition and Material Characterization of CdS Thin Films on Titanium, Alüminium and SnO₂*, J. Mater. Sci. Letters, **8**, 563-565, (1989).
50. KALAFI, M., BIDADI, H., SOPHANIAN, S., BAIRAMOV, A.I. ve SALMANOV, V.M., *Influence of Laser Irradiation During the Deposition Process on the Properties of CdS Films*, Thin Solid Films, **265**, 119-122, (1995).
51. KAO, K.C. ve HWANG, W., *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Manitoba, Canada, (1979).
52. KARANJAI, M.K. ve DASGUPTA, D., *Preparation and Study of Sulphide Thin Films Deposited by the Dip Technique*, Thin Solid Films, **305**, 345-350, (1987).

53. KAZMERSKI, L.L., BERRY, W.B. ve ALLEN, C.W., *Role of Defects in Determining the Electrical Properties of CdS Thin Films, I. Grain Boundaries and Surfaces*, J. Appl. Phys., **43**, 8, 3515-3521, (1972).
54. KIM, S.Y., KIM, D.S., AHN, B.T. ve IM, H.B., *Structural, Electrical and Optical Properties of In-Doped CdS Thin Films Prepared by Vacuum Evaporation*, Thin Solid Films, **229**, 227-231, (1993).
55. KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley&Sons, Inc., USA, (1986).
56. KOBAYASHI, T., SUSA, K. ve TANIGUCHI, S., *Preparation and Semiconductive Properties of Rock Salt Type Solid Solution Systems $Cd_{1-x}M_xS$ ($M=Sr, Ca, Mg, Pb, Sn$)*, J. Phys. Chem. Solids, **40**, 781-785, (1979).
57. KÖSE, S., *Spray-Pyrolysis yöntemiyle elde edilen $Cd_{1-x}Zn_xS$ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1993).
58. KRISHNAKUMAR, R., SUBRAMANIAN, V., RAMPRAKASH, Y., ve LAKSHMANAN, A.S., *Thin Film Preparation by Spray-Pyrolysis for Solar Cells*, Materials Chemistry and Physics, **15**, 385-395, (1987).
59. KRUNKS, M., MELIKOV, E. ve SORK, E., *Formation of CdS Films by Spray Pyrolysis*, Thin Solid Films, **145**, 105-109, (1986).
60. KUHAIMI, S.A.A., *Influence of Preparation Tecnique on the Structural Optical and Electrical Properties of Polycrystalline CdS Films*, Vacuum, vol:**51**, 3, 349-355, (1998).
61. KUL, M., *$Cd(In_2S_3)_S$ Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1996).
62. LAMPERT, M.A. ve MARK, P., *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, (1970).
63. LI, Y., HUANG, F., ZHANG, Q., ve GU, Z., *Solvothermal Synthesis of Nanocrystalline Cadmium Sulfide*, J. Mater. Sci., **35**, 5933-5937, (2000).

64. LIDE, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics 78th Edition*, CRC Press., New York, (1998).
65. LOZADO-MARALES, R. ve ZELAYA-ANGEL, O., *Photoluminescence analysis of CdS Thin films Under Phase Transition*, *Thin Solid Films*, **281-282**, 386-389, (1996).
66. MA, Y.Y. ve BUBE, R.H., *Properties of CdS Films Prepared by Spray-Pyrolysis*, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Tecnology*, **124**, 1430-1435, (1977).
67. MADELUNG, O., *Semiconductor-Basic Data*, Springer Verlag, Berlin, (1996).
68. MAEDO, H.H., KAMESHIMA, Y. ve KAWAZOE, H., *Novel n-Type Conducting Amorphous Chalcogenide CdSIn₂S_x an Extension of Working Hypothesis for Conducting Amorphous Oxides*, *J. Non-Crystalline Solids*, **227-230**, 2, 804-809, (1998).
69. MAHMOUD, S.A., IBRAHIM, A.A. ve RIAD, A.S., *Physical properties of thermal Coating CdS Thin Films Using a Modified Evaporation Source*, *Thin Solid Films*, **372**, 144-148, (2000).
70. MANY, A., GOLDSTEIN, Y. ve GROVER, N.B., *Semiconductor Surfaces*, North-Holland Publishing, Amsterdam, (1971).
71. MARTINEZ, J.L., MARTINEZ, G., TORRES DELGADO, G., GUZMAN, O., DEL-ANGEL, P., ZELAYA ANGEL, O. ve LOZADO-MORALES, R., *Cubic CdS Thin Films Studied by Spectroscopic Ellipsometry*, *J. Mater. Sci.: Mater. Elec.*, **8**, 399-403, (1997).
72. MATHEW, S., MUKARJEE, P.S. ve VIJAKUMAR, K.P., *Optical and Surface Properties of Spray-Pyrolysed CdS Thin Films*, *Thin Solid Films*, **254**, 278-284, (1996).
73. MCKELVEY, J.P., *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper ve Row Press., New York, (1966).

74. MOTT, N.F. ve DAVIS, E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London, (1971).
75. MURGATROYD, P.N., *Theory of Space-Charge-Limited Current Enhanced by Frenkel Effect*, J. Phys. D: Appl. Phys., **3**, 151-156, (1970).
76. NAG, B.R., *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Spinger Verlag, New York, (1980).
77. NARAYANAN, K.L., RAJARAMAN, R., VALSAKUMAR, K.P., VIJAKUMAR, K.P. ve NAIR, K.G.M., *Irradiation-Induced persistent Photoconductivity in CdS Films Prepared by Chemical Bath Deposition*, Optical Materials, **17**, 355-358, (2001).
78. NEAMEN, D.A., *Semiconductor Physics and Devies*, Irwin Book Team, (1997).
79. NEMEC, P., NEMEC, J., NAHALKOVA, P., NEMCOVA, Y., TROJANEK, F. ve MALY, P., *Ammonia-Free Method for Preparation of CdS Nanocrystalline Films by Chemical Bath Deposition Technique*, Thin Solid Films, **403-404**, 9-12, (2002).
80. OMAR, M.A., *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Menlo Park, California, (1975).
81. ORAL, M., *Güneş Pilleri*, Ege Üniversitesi yayınları, İzmir, (1979).
82. OUMOUS, H. ve HADIRI, H., *Optical and Electrical Properties of Annealed CdS Thin Films Obtained from a Chemical Solution*, Thin Solid Films, **386**, 87-90, (2001).
83. ÖRNEK, O., İZCİ, F. ve KÖSE, S., *Spray-Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen CdS ve $Cd_{0,8}In_{0,2}S$ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Anadolu Üniv. Fen Fakültesi Dergisi, **2**, 161-172, (1996).
84. ÖZBAŞ, Ö., *Spray-Pyrolysis Yöntemiyle Elde Edilen CdS_xSe_{1-x} Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1993).

85. ÖZSAN, M.E., JOHNSON, D.R., SADEGHI, M., SIVAPATHASUNDARAM, D., GOODLE, G., FURLANG, J.M., PETER, L.M. ve SHINGLETON A.A., *Optical and Electrical Characterization of CdS Thin Films*, J. Mater. Sci.: Mater. Elec., **7**, 119-126, (1996).
86. PAL, U., SILVA-GONZÁLEZ, R., MARTÍNEZ-MONTES, G., GRAZCÍA, JIMENEZ, M., VIDAL, M.A. ve TORRES, S.H., *Optical Characterization of Vacuum Evaporated Cadmium Sulfide Films*, Thin Solid Films, **305**, 345-350, (1997).
87. PALAFOX, A., ROMERO-PAREDES, G., MALDONADO, A., ASOMOZA, R. ACOSTA, D.R. ve PALACIOS-GOMEZ, J., *Physical Properties of CdS and CdS:In Thin Films Obtained by Chemical Spray Over Different Substrates*, Solar Energy Materials and Solar Cells, **55**, 31-41, (1998).
88. PASCOE, K.J., *Properties of Materials for Electrical Engineers*, John Willey and Sons, Toronto, (1978).
89. PANKOVE, J.I., *Optical Processes in Semiconductors*, Princeton Press., New Jersey, (1971).
90. PATEL, B.K., NANDA, K.K. ve SAHU, S.N., *Interface Characterization of Nanocrystalline CdS/Au Junction by Current-Voltage and Capacitance-Voltage Studies*, J. Appl. Phys., **85**, (7), 3666-3670, (1999).
91. PERNA, G., CAPOZZI, V., PAGLIARA, S., AMBRICO, A. ve LAJACONO, D., *Reflectance and Photoluminescence Characterization of CdS and CdSe Heteroepitaxial Films Deposited by Laser Ablation Technique*, Thin Solid Films, **387**, 208-211, (2001).
92. PETHKAR, S., PATIL, R.C., KHER, J.A. ve VIJAYAMOHANAN, K., *Deposition and Characterization of CdS Nanoparticle/Polyaniline Composite Films*, Thin Solid Films, **349**, 105-109, (1999).
93. PIERRET, R.F., *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, (1996).

94. QIAO, Z., XIE, Y., LI, G., ZHU, Y. ve QIAN, Y., *Single-Step Synthesis of Nanocrystalline CdS/Polyacrylamide Composites by γ -Irradiation*, J. Mater. Sci. Letters, **35**, 285-287, (2000).
95. RAMAIAH, K.S., RAJA, V.S. ve SHARON, M., *Optical and Structural Investigations on Spray Deposited CdS Films*, J. Mater. Sci.: Mater. in Elec., **9**, 261-265, (1998).
96. RAY, S.C., KARANJAI, M.K. ve DASGUPTA, D., *Deposition and Characterization of $Zn_xCd_{1-x}S$ Thin Films Prepared by the Dip Technique*, Thin Solid Films, **322**, 117-122, (1998).
97. RICOLLEAU, L., AUDINAT, L., GANDAÏS, M. ve GACAÏN, T., *Epitaxial Growth of ZnS on CdS in CdS/ZnS Nanostructures*, Thin Solid Films, **336**, 213-217, (1998).
98. RISHOVA, M. ve RISHOV, M., *XPS Profile Analysis on CdS Thin Film Modified with Ag by an Exchange*, Applied Surface Science, **181**, 1-2, 68-77, (2001).
99. ROLO, A.G., VIERA, L.G., GOMES, M.J.M., RIBEIRO, J.L., BELSLEY, M.S. ve DOS SANTOS, M.P., *Optical Properties of CdS Nanocrystals Dispersed in a SiO_2 Film*, 3rd General Conference of the Balkan Physical Union 2-5 Sept., Cluj. Napoca, Romania, (1996).
100. RUXANDRA, V. ve ANTOHE, S., *The Effect of the Electron Irradiation on the Electrical Properties of Thin Polycrystalline CdS Layers*, J. Appl. Phys., **84**, 2, 727 (1998).
101. SAHU, S.N., *Chemical Deposition of CdS Films, Structure, RBS, PIXE, Optical and Photoelectrochemical Solar Cell Studies*, J. Mater. Sci. Elec., **6**, 43-51, (1995).
102. SCHON, J.H., SCHENKER, O. ve BATLOGG, B., *Solution Processed CdS Thin Films Transistors*, Thin Solid Films, **385**, 271-274, (2001).
103. SEEGER, K., *Semiconductor Physics in Introduction*, (1982).

104. SIEFERT, W., *Properties of Thin In₂O₃ and SnO₂ Films Prepared by Corona Spray-Pyrolysis and Discussion of the Spray-Pyrolysis Process*, Thin Solid Films, **121**, 275-282, (1984).
105. SIMMONS, J.G., *Theory of Metallic Contacts on High Resistivity Solids-I. Shallow Traps*, J.Phys. Chem. Solids, **32**, 1987-1999, (1971).
106. SMITH, W.T., *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill Inc., USA, (1990).
107. SPANULESCU, I., SECĂREANU, I., BĂLTĂTEANU, N., ABDI, I.Z. ve KHALASS, T., *Effect of Electron Irradiation on Electrophysical Properties of CdSe and CdS Thin Films*, Thin Solid Films, **143**, 1-6, (1986).
108. SU, B. ve CHOY, K.L., *Electrostatic Assisted Aerosol Jet Deposition of CdS CdSe and ZnS Thin Films*, Thin Solid Films, **361-362**, 102-106, (2000).
109. SU, B. ve CHOY, K.L., *Microstructure and Properties of the CdS Thin Films Prepared by Electrostatic Spray Assisted Vapour Deposition (ESAVD) Method*, Thin Solid Films, **359-362**, 160-164, (2000).
110. SUBBA, K.R., SUNDARA, R.V. ve MAHESHUAN, S., *Optical and Structural investigations on Spray-Deposited CdS Films*, J.Mater. Sci. Mat. Elec.
111. STREETMAN, B.G., *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Int., Englewood Cliffs, New Jersey, (1980).
112. SZE, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, Harper ve Row Press, New York, (1981).
113. TOUSKOVA, J., KINDL, D. ve KOVANDA, T., *Preparation and Fundamental Properties of CdS-CdTe Heterojunctions*, Thin Solid Films, **214**, 92-98, (1992).
114. TOUSKOVA, J., KINDL, D. ve TOUSEK, J., *Photovoltaic Cells on CdS/CdTe Heterojunctions*, Phys. Stat. Sol., (a), **142**, 539-549, (1994).
115. ULLRICH, B., SAKAI, H. ve SEGAWA, Y., *Optoelectronic Properties of Thin Film CdS Formed by Ultraviolet and Infrared Pulsed-Laser Deposition*, Thin Solid Films, **385**, 220-224, (2001).

116. VENUGONAL, R., VIJYALAKSHMI, R.P., REDDY, R.D. ve REDDY, B.K., *Electrical Properties of ZnSe-CdS Alloy Films*, J. Mater. Sci., **31**, 4081-4085, (1996).
117. ZINOVIEV, K.V. ve ANGEL, O.Z., *Materials Science Communication Influence of Low Temperature Thermal Annealing on the Dark Resistivity of Chemical Bath Deposited CdS Films*, Materials Chemistry and Physics, **7**, 100-102, (2001).
118. ZOR, M., *Spray-pyrolysis Metodu ile Elde Edilen AgInS Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik tezi, Hacettepe Üniv., Ankara, (1982).
119. WASA, K. ve HAYAKAVA, R., *Semiconductor Handbook of Sputtering Deposition Technology*, Noyes Publication, (1992).