

10 9531

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

**CdZnSSe YARIİLETKEN FİMLERİNİN  
BAZI ELEKTRİKSEL VE  
OPTİK ÖZELLİKLERİ**

Yasemin ÇAĞLAR

109831

**Doktora Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Haziran-2001**




**Bu Tez Çalışması Devlet Planlama Teşkilatı Tarafından Desteklenmiştir.**

**Proje No: 97 K 120390**


## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yasemin ÇAĞLAR'ın "CdZnSSe YARIİLETKEN FİLMLERİNİN BAZI ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 01/06/2001 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez danışmanı) : Prof. Dr. Muhsin ZOR	
Üye : Prof. M. Selami KILIÇKAYA	
Üye : Yard. Doç. Dr. A. Şenol AYBEK	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 06.06.2001 tarih ve .....18/1.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Orhan ÖZER  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
150000

## ÖZET

Doktora Tezi

### CdZnSSe YARIİLETKEN FİLMLERİNİN BAZI ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

YASEMİN ÇAĞLAR

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR  
Haziran-2001

Bu çalışmada, CdZnSSe yarıiletken filmlerinin bazı elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Filmler, spray-pyrolysis yöntemi ile cam tabanlar üzerinde elde edilmişlerdir. X-ışını kırınım desenleri oluşan filmlerin hekzagonal yapıda ve polikristal olduklarını göstermektedir. Filmlerin yasak enerji aralığının direkt bant geçişli olduğu ve değerlerinin 2.38-2.97eV arasında değiştiği belirlenmiştir. Bütün filmlerin n-tipi özellik gösterdikleri belirlenmiş ve I-V karakteristiklerinden ohmik ve space-charge-limited iletim mekanizmaları gözlenmiştir. Hesaplanan serbest taşıyıcı yoğunluklarının ve iletkenlik değerlerinin sırasıyla  $1.2 \times 10^8 - 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  ve  $1.9 \times 10^{-11} - 4.4 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  arasında değiştikleri bulunmuştur. Akım-sıcaklık karakteristiklerinden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri iki farklı bölge için değerlendirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda bulunan aktivasyon enerji değerleri (0.05-0.11eV) donörlerin iyonlaşma enerjileri, yüksek sıcaklıklarda bulunan aktivasyon enerji değerleri ise (0.11-0.77eV) donör tipi tuzakların enerji seviyeleri olarak değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bileşik Yarıiletkenler, Spray-Pyrolysis, Ohmik İletim, Space-Charge-Limited İletim, Donör Tipi Tuzaklar

**ABSTRACT****Ph. D. Thesis****SOME OF THE ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF  
CdZnSSe COMPOUND SEMICONDUCTORS****YASEMİN ÇAĞLAR****Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Muhsin ZOR  
June-2001**

In this study, some of the electrical and optical properties of CdZnSSe compound semiconductors have been investigated. The materials have been produced on to the glass substrates by means of the spray-pyrolysis method. The x-rays diffraction spectra of the films have shown that the films so formed are polycrystalline and hexagonal in structure. The material have exhibited direct band gap characteristics with the band gap values lying in the range between 2.38-2.97eV. n-type conduction have been observed in all of the films and their I-V characteristics have shown two different conduction regimes that ohmic and space charged limited. The calculated values of the free carrier concentration and the conductivities varied between  $1.2 \times 10^8 - 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  and  $1.9 \times 10^{-11} - 4.4 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , respectively. The calculated values of the activation energies from the Arrhenius plots have been gathered into two groups. The first one, having smaller values ( 0.05-0.11eV ), is attributed to the ionization energies of donor like states. Whereas the second one, having larger values ( 0.11-0.77eV ), is attributed to the ionization energies arising from the donor-like traps.

**Keywords: Compound Semiconductors, Spray Pyrolysis, Ohmic Conduction, Space-Charge-Limited Conduction, Donor-Like Traps**

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Muhsin ZOR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına, spektrumların çekilmesinde yardımcı olan Arş. Gör. Deniz HÜR'e, X-ışınları kırınım desenlerinin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü'ne ve X-ışını kırınım desenlerinin çekilmesine yardımcı olan Öğr. Gör. Gürsoy ARSLAN ve Seramik Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlilerine ve tezimin yazılmasında yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Metin ALTAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Yard. Doç. Dr. A. Şenol AYBEK, Yard. Doç. Dr. Metin KUL ve Yard. Doç. Dr. Sabiha AKSAY'a ve bütün Fizik Bölümü öğretim elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren ve yardımlarını esirgemeyen sevgili anneme, babama teşekkürü bir borç bilirim. Kardeşim Arş. Gör. Kamuran GÖRGÜN ve eşi Fizik Öğretmeni Koray GÖRGÜN'e tezimin yazımında yardımlarını esirgemedikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Eşim Arş. Gör. Müjdat ÇAĞLAR ve oğlumuz Onur Utku ÇAĞLAR'a çalışmam süresince gösterdikleri sabır ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. II-VI Bileşikleri .....	2
1.3. Bazı II-VI Bileşiklerinin Özellikleri .....	6
1.4. Amaç .....	9
2. YARIİLETKENLER .....	11
2.1. Giriş .....	11
2.2. Katılarda Bant Oluşumu .....	11
2.3. Bant Yapısı .....	13
2.4. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenler .....	14
2.5. Katkılı (Impurity) Yarıiletkenler .....	19
2.6. Elektriksel İletkenlik, Mobilite .....	25
3. CdZnSSe FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ.....	30
3.1. Giriş .....	30
3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi .....	30
3.3. CdZnSSe Filmlerinin Elde Edilmesi .....	32
3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması .....	33
3.3.2. Püskürtme kabini .....	34
3.3.3. Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve çözelti konsantrasyonu .....	34
3.3.4. Püskürtme başlığı (Spray-Head) .....	35

3.3.5. Püskürtme basıncı .....	36
3.3.6. Çözelti akış hızı .....	36
3.3.7. Deneyin yapılışı .....	37
3.4. Elde Edilen $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ Filmlerinin Kalınlıkları.....	39
<b>4. <math>Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x</math> FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ</b>	<b>41</b>
4.1. Giriş .....	41
4.2. X-ışını Kırınımı .....	41
4.3. $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri...	44
<b>5. <math>Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x</math> FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI</b>	<b>52</b>
5.1. Giriş .....	52
5.2. Temel Absorpsiyon Olayı .....	53
5.2.1. Direkt bant geçişi .....	54
5.2.2. İndirekt bant geçişi .....	56
5.3. $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları .....	57
<b>6. <math>Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x</math> FİMLERİNİN DC İLETKENLİĞİ.....</b>	<b>65</b>
6.1. Giriş .....	65
6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar .....	65
6.3. Ohmik Kontak .....	67
6.4. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda Akım Taşınım Olayları	68
6.4.1. Richardson-Schottky emisyonu .....	68
6.4.2. Poole-Frenkel emisyonu .....	69
6.4.3. Tünel emisyonu .....	71
6.4.4. Space-Charge-Limited ve ohmik akımlar .....	72
6.5. Metal-n tipi Yarıiletken Yapılarda Yüzey Durumlarının Etkisi	79
6.6. $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ Filmlerinde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması .....	83
6.7. $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri.....	84

7. $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ FİMLERİNİN DC İLETKENLİĞİNİN SICAKLIĞA BAĞIMLILIĞI .....	103
7.1. Giriş .....	103
7.2. DC İletkenliğin Sıcaklığa Bağımlılığı .....	106
7.3. $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ Filmlerinin Akım-Sıcaklık Karakteristikleri .....	110
8. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	130
KAYNAKLAR .....	134



## 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. Sıkı-paketlenmiş hekzagonal kristal yapı (Nag, 1980)	4
1.4. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı (Nag, 1980)	4
2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı (McKelvey, 1966)	12
2.2. Has bir yarıiletkenin (a) $T=0K$ 'de (b) $T>0K$ 'de şematik enerji bant diyagramı (McKelvey, 1966)	14
2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Streetman, 1980)	15
2.4. (a) İletim ve valans bandları (b) Dağılım fonksiyonu (c) Elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar, 1975)	16
2.5. Has Yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi	19
2.6. Si kristaline P atomu katkılanması (Neamen, 1997)	20
2.7. Bir yarıiletkende donör enerji seviyesi	21
2.8. Si kristaline B atomu katkılanması (Neamen, 1997)	22
2.9. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi (Neamen, 1997)	22
2.10. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri (a) n-tipi (b) p-tipi	24
2.11. Bir yarıiletkende E elektrik alanının varlığında elektron ve hollerin hareket yönleri (Streetman, 1980)	25
2.12. Yarıiletkenlerde mobilitenin sıcaklıkla değişimi (Streetman, 1980)	27
3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri (Siefert, 1984)	31
3.2. Spray-Pyrolysis deney seti	32
3.3. Spray-Pyrolysis yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi	35
4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması	42
4.2. $275\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$ filminin x-ışını kırınım deseni	47
4.3. $275\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında püskürtülen $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}$ çözelti karışımına ait x-ışını kırınım deseni	48
4.4. $275\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında püskürtülen $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.6}Se_{0.4}$ çözelti karışımına ait x-ışını kırınım deseni	49
4.5. $275\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında püskürtülen $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$ çözelti karışımına ait x-ışını kırınım deseni	50
4.6. $275\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında püskürtülen $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$ çözelti karışımına ait x-ışını kırınım deseni	51
5.1. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu	53
5.2. Bir yarıiletkende direkt bant geçişin şematik gösterimi	54
5.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişin şematik gösterimi	56
5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine	

göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi	58
5.5. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	59
5.6. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.8</sub> Se <sub>0.2</sub> filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	60
5.7. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.6</sub> Se <sub>0.4</sub> filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	61
5.8. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.4</sub> Se <sub>0.6</sub> filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	62
5.9. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.2</sub> Se <sub>0.8</sub> filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	63
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. Poole-Frenkel emisyonu	69
6.4. Tuzak ve donör enerji seviyeleri	71
6.5. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği (Zor ve Hogarth, 1987)	76
6.6. Metal-n tipi yarıiletken kontağının enerji-bant diyagramı ( $\phi_M > \phi_S$ ) (Kao ve Hwang, 1979; Sze, 1981)	80
6.7. Donör tipi yüzey 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)	81
6.8. Yüzey durumlarının metal-yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi (Kao ve Hwang, 1979)	82
6.9. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapıların şematik görünüşleri	83
6.10. (a) Akım-voltaj karakteristiği ile akım-sıcaklık karakteristiğinin ölçüldüğü sistemin şematik diyagramı (b) kriyostat cihazının şematik diyagramı	86
6.11. Au-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	88
6.12. Au- Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.8</sub> Se <sub>0.2</sub> -Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	90
6.13. Au- Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.6</sub> Se <sub>0.4</sub> -Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	92
6.14. Au- Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.4</sub> Se <sub>0.6</sub> -Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	94
6.15. Au- Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.4</sub> Se <sub>0.6</sub> -Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	95

6.16. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$ -Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	98
6.17. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$ -Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	99
6.18. Ag- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$ -Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	100
7.1. Bir atom veya molekülün, yüksek enerjili bir durumdan geçerek, yarı kararlı bir durumdan daha kararlı bir duruma hareketi (Pascoe, 1978; Hurley, 1993)	103
7.2. $(1/T)$ 'ye karşı $\log R$ 'nin değişimi	105
7.3. $1/T$ 'nin $\ln \sigma$ 'ya karşı değişimi (Mott ve Davis, 1971)	108
7.4. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi (Bar-Lev, 1984)	109
7.5. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$ -Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	113
7.6. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$ -Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	114
7.7. Ag- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$ -Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	115
7.8. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}$ -Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	117
7.9. Ag- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}$ -Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	118
7.10. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.6}Se_{0.4}$ -Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	120
7.11. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$ -Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	123
7.12. Ag- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$ -Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	124
7.13. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$ -Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	126
7.14. Ag- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$ -Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	127

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300K) (Fahrenbruch, 1977)	2
2.1. Si ve Ge'daki bazı donörlerin iyonlaşma enerjileri (eV)	21
2.2. Si ve Ge'daki bazı akseptörlerin iyonlaşma enerjileri (eV)	23
2.3. Bazı yarıiletkenlerin mobilite değerleri (T=300K) (Omar, 1975)	27
3.1. $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ filmlerinin elde edilme özellikleri	39
3.2. Elde edilen $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ filmlerinin kalınlıkları ve yoğunlukları	40
5.1. Elde edilen $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ filmlerinin hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri	64
6.1. Elde edilen metal- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ -metal yapılarda $d, l$ değerleri	84
6.2. Metal- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$ -metal filmine ait çeşitli sıcaklıklardaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri	89
6.3. Metal- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}$ -metal filmine ait çeşitli sıcaklıklardaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri	89
6.4. Metal- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.6}Se_{0.4}$ -metal filmine ait çeşitli sıcaklıklardaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri	93
6.5. Metal- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$ -metal filmine ait çeşitli sıcaklıklardaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri	96
6.6. Metal- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$ -metal filmine ait çeşitli sıcaklıklardaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri	101
7.1. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$ -Au filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	111
7.2. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$ -Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	111
7.3. Ag- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$ -Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	111
7.4. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}$ -Au filmine ait çeşitli sabit	

voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	116
7.5. Ag-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.8</sub> Se <sub>0.2</sub> -Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	119
7.6. Au-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.6</sub> Se <sub>0.4</sub> -Au filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	121
7.7. Au-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.4</sub> Se <sub>0.6</sub> -Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	122
7.8. Ag-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.4</sub> Se <sub>0.6</sub> -Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	122
7.9. Au-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.2</sub> Se <sub>0.8</sub> -Au filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	125
7.10. Ag-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.2</sub> Se <sub>0.8</sub> -Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	125



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- $a$  : Kristalografik örgü parametresi  
 $c$  : Işık hızı  
 $d$  : İki metal kontak arasındaki mesafe  
 $d_0$  : Kristal düzlemleri arasındaki mesafe  
 $e$  : Elektronun yükü  
 $E$  : Elektrik alan  
 $E_a$  : Akseptör enerji seviyesi  
 $E_c$  : İletim bandının minimum enerji seviyesi  
 $E_d$  : Donör enerji seviyesi  
 $E_{ex}$  : Eksiton enerji seviyesi  
 $E_F$  : Yarıiletkenin fermi enerji seviyesi  
 $E_f$  : Son durum enerji seviyesi  
 $E_g$  : Yasak enerji aralığı  
 $E_i$  : İlk durum enerji seviyesi  
 $E_t$  : Tuzak enerji seviyesi  
 $eV$  : Elektron volt  
 $f(E)$  : Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu  
 $h$  : Planck sabiti  
 $I$  : Materyali geçen elektromagnetik dalganın şiddeti  
 $I_0$  : Materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti  
 $J$  : Akım yoğunluğu  
 $k$  : Dalga vektörü  
 $k_B$  : Boltzmann sabiti  
 $l$  : Elektrot boyu  
 $m_e$  : Elektronun etkin kütlesi  
 $m_h$  : Holün etkin kütlesi  
 $m_0$  : Serbest elektronun kütlesi  
 $m$  : Eğim  
 $M$  : Molarite  
 $n$  : İletim bandındaki elektron yoğunluğu  
 $n_i$  : Has yarıiletkende serbest taşıyıcı yoğunluğu  
 $n_{eff}$  : Etkin taşıyıcı yoğunluğu  
 $N_c$  : İletim bandındaki elektronun durum yoğunluğu  
 $N_0$  : İletim bandındaki birim enerji başına düşen tuzak yoğunluğu  
 $N_t$  : Tuzak yoğunluğu  
 $p$  : Valans bandındaki hol yoğunluğu  
 $t_f$  : Film kalınlığı  
 $T$  : Sıcaklık  
 $T_c$  : Kritik sıcaklık  
 $v_0$  : Elektronun sürüklenme hızı  
 $v_h$  : Holün sürüklenme hızı  
 $V_A$  : Uygulanan voltaj  
 $V_{tr}$  : Ohmik akımdan SCL akımına geçiş voltajı  
 $V_{TFL}$  : Tuzakların dolmasına karşı gelen voltaj  
 $x$  : Konsantrasyon  
 $\alpha$  : Lineer absorbsiyon katsayısı

- $\epsilon_0$  : Boşluğun permitivitesi  
 $\epsilon_r$  : Materyalin dielektrik sabiti  
 $\phi_{Bn}$  : Engel yüksekliği  
 $\phi_M$  : Metalin iş fonksiyonu  
 $\phi_S$  : Yarıiletkenin iş fonksiyonu  
 $\lambda$  : Dalgaboyu  
 $\lambda_g$  : Gelen fotonun dalga boyu  
 $\mu$  : Mobilite  
 $\nu$  : Frekans  
 $\theta$  : Bragg açısı  
 $\theta_0$  : Serbest yüklerin tuzaklanmış yüklere oranı  
 $\rho_f$  : Film yoğunluğu  
 $\sigma$  : Elektriksel iletkenlik  
 $\sigma_i$  : Has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik  
 $\sigma_k$  : Katkılı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik  
 $\tau$  : Durulma zamanı  
 $\chi$  : Yarıiletkenin elektron afinitesi  
 $\Delta E$  : Aktivasyon enerjisi



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

### 1.1. Giriş

Günümüzde teknolojik ve bilimsel çalışmalar için önemli bir yer tutan yarıiletken ince katı filmler 1950'li yıllardan beri çeşitli yöntemlerle elde edilmişlerdir. Teknolojinin gelişmesiyle beraber, ince katı filmlerin elde edilme yöntemleri de değişmiştir. İlk önceleri metal ince filmleri cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmıştır. Daha sonraları gümüş tuzları kullanılarak cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. 19. Yüzyıldaki bilim patlamasıyla beraber ince film elde etme yöntemleri de çeşitlenmiştir. İlk film, 1838'de "elektroliz" yöntemi ile elde edilmiştir. 1852'de, Bunsen "kimyasal reaksiyon" yöntemi ile ve Grove "glowe-discharge sputtering" yöntemi ile 1857'de, Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma yolu ile metal film elde etmişlerdir. 1887'de, Nahrwold platin ince filmini "Joule ısıtması" ile elde etmek için ilk defa vakum kullanmış ve daha sonraki yüzyılda Kundt aynı yolla metal filmler elde etmiştir (Zor, 1982).

Günümüzde ise teknolojik imkanların kullanılması ile modern cihazlar yapılmıştır. Bu cihazlar kullanılarak elde edilen filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Teknolojinin gelişmesiyle beraber ince filmlerin kullanım alanları da çeşitlenmeye başlamıştır. Elektronik cihazların gelişmesinin temelinde bu araştırmalar yatmaktadır (Kul, 1996).

Yarıiletken ince filmler üç temel grupta elde edilmektedir. Bunlar tek katlı epitaksiyel (homoepitaksiyel) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaksiyel) filmler ve polikristal filmlerdir. Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Bilimsel çalışmalarda bu yüzden daha düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Polikristal filmler optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken detektör gibi bir çok uygulama alanı olan basit ve farklı yöntemlerle elde edilen yarıiletken

materyallerdir. Yapılan çalışmalarda kalınlığı  $1\mu\text{m}$ 'den küçük olan filmler ince film (thin film), büyük olanlar ise kalın film (thick film) olarak adlandırılır.

## 1.2. II-VI Bileşikleri

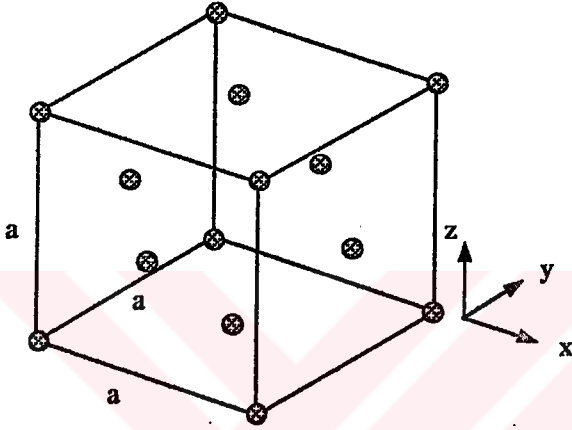
Periyodik cetvelin II. grup elementlerinden olan Zn, Cd, Hg VI. grup elementleri olan O, S, Se ve Te ile 12 tane ikili bileşik oluştururlar. Ayrıca bu bileşikler ile üçlü, dördü, hatta beşli bileşikler de oluşturulmaktadır. Yasak enerji aralıklarının geniş bir bölgeyi kapsamamasından dolayı teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda oldukça fazla kullanılmaktadır. Bunlar, Infrared dedektörlerin görüntü sistemleri, yüksek enerjili radyasyon dedektörleri, televizyon kamera tüplerindeki fotoiletken görüntü detektörleri, güneş pilleri, lazerler, elektrolüminesans diyotlar gibidir (Jain, 1993; Al-Anı, 1993). İyi kalitede tek kristaller çeşitli suni kristal büyütme tekniklerinin geliştirilmesinden sonra üretilmiştir. II-VI bileşiklerinin enerji bant aralığı  $1.8\text{-}4\text{eV}$  arasında değişmektedir (Nag, 1980). Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

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

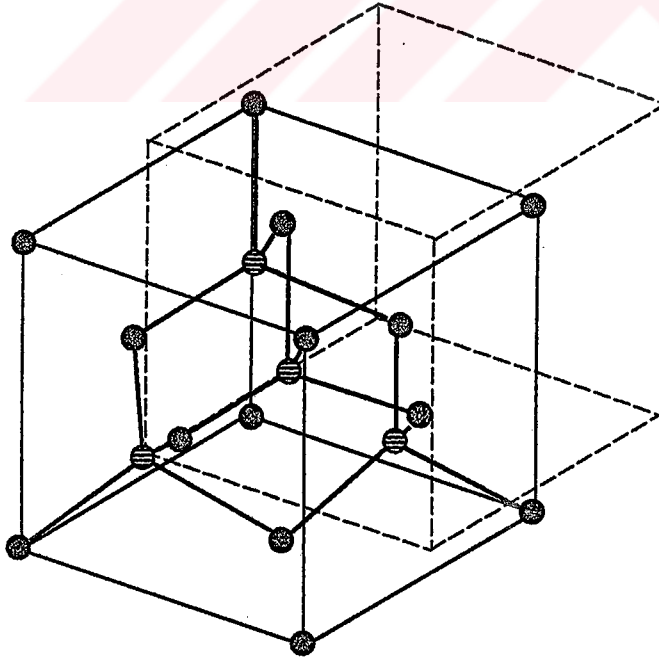
Materyal	İletkenlik tipi	$E_g$ (eV)
CdS	n	2.42
CdSe	n	1.74
CdTe	n	1.47
ZnS	n	3.66
ZnSe	n	2.67
ZnTe	p	2.25
ZnSSe	n	3.12
ZnCdS	n	2.8

II-VI bileşiklerinden olan yarıiletkenler, hem kübik (sphalerite) hem de hegzagonal (wurtzite) kristal yapıda kristallenmektedir (Fahrenbruch, 1977; Nag, 1980).

Kübik yapı içerisinde, ikili bileşiği oluşturan atomlardan bir cinsin bir atomu, diğer cinsin dört atomu tarafından eşit uzaklıkta olacak şekilde çevrilmiştir ve bu dört atom bir tetrahedronun tepesini oluşturmaktadır. Komşu atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan oluşmuştur. Her kübik örgü aynı cins atomlar tarafından meydana getirilmiştir. 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. Şekil 1.1'de yüzey merkezli kübik yapı, Şekil 1.2'de ise kübik (sphalerite) yapı gösterilmiştir.



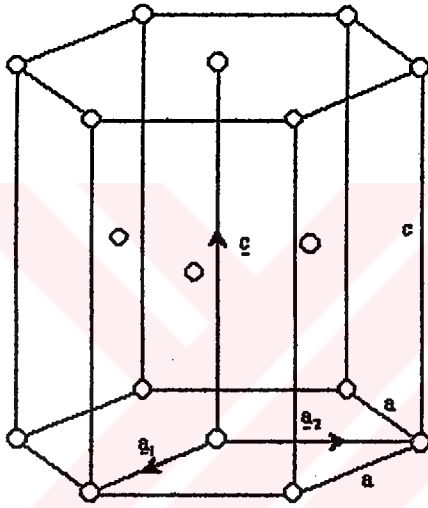
Şekil 1.1. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (Nag, 1980)



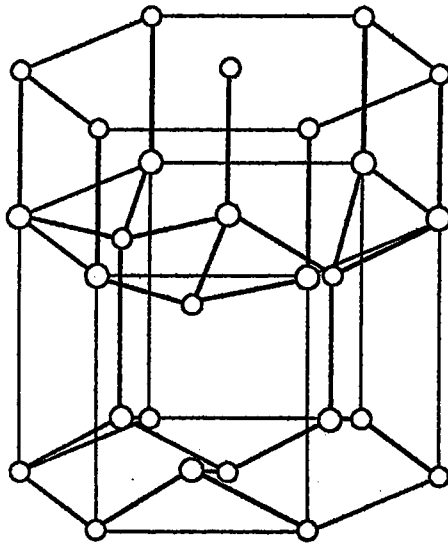
Şekil 1.2. Kübik (sphalerite) kristal yapı (Nag, 1980)

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 yerleşim düzeni ise kübik yapıya benzemektedir. Bu yapıda ise bir cinsin bir atomu diğer cinsin dört atomu tarafından tetrahedral olarak çevrilmiştir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki, atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı-paketlenmiş hekzagonal örgüden oluşmuştur. Sıkı-paketlenmiş hekzagonal yapı ve hekzagonal (wurtzite) yapı Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'te verilmiştir (Nag, 1980).



Şekil 1.3. Sıkı-paketlenmiş hekzagonal kristal yapı (Nag, 1980)



Şekil 1.4. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı (Nag, 1980)

Şekil 1.4'te gösterildiği gibi, iki örgü aynı eksene sahiptir, fakat bunlardan biri diğerine göre yer değiştirmiştir. Dolayısıyla hekzagonal yapı, iki temel atomlu sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı gibi değerlendirilebilir.

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'te gösterilen ilkel dönüşüm vektörleri

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

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

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

ile verilmektedir. Orijin 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 köşelerindeki 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 dördür. Hekzagonal yapının birim hücre hacmi  $\sqrt{3}a^2c/2$  ve birim hücre başına düşen atom sayısı  $8(\sqrt{3}a^2c)^{-1}$ 'dir.

Hem kübik hem de hekzagonal yapıda atomlar, tetrahedral örgü simetrisine göre dizilmişlerdir. Bu iki yapıda da bir atomun en yakın komşusu olarak diğer cinsten dört tane atom, en yakın ikinci komşu olarak aynı cins atomdan on iki tane vardır. Hekzagonal yapıda  $c$  ekseni boyunca atomların yerleşim düzeni, kübik yapıda  $\langle 111 \rangle$  doğrultusu boyunca olan atomların yerleşim düzenine benzemektedir. Hekzagonal yapıdaki atomlar  $c$  ekseni boyunca kutuplanmışlardır. Fakat hekzagonal yapı, unaxial bir simetriye sahiptir. Dolayısıyla bu yapıdaki kristaller piyezoelektrik olmalarının yanında pyroelektriktirler.

Kübik ve hegzagonal yapının örgü uzayı birbirine benzemektedir. Fakat kübik ve hegzagonal yapılar piezoelektrik ve pyroelektrik özellikleri bakımından birbirinden ayrılırlar. Kübik ve hegzagonal yapı arasındaki benzerlikten dolayı, II-VI bileşiklerinin enerji bant yapıları birbirine benzemektedir (Nag, 1980).

II-VI bileşikleri çeşitli metotlarla elde edilebilmektedirler. Bunlar vakumda depolama, kimyasal buhar depolama (CVD), sputtering, close-spaced buhar taşınımı, spray-pyrolysis, molecular beam epitaxy gibidir (Fahrenbruch 1977; Mathew ve ark., 1995; Bhattachayya ve Carter, 1996).

### 1.3. Bazı II-VI Bileşiklerinin Özellikleri

II-VI bileşiklerinden en çok çalışılan bileşikler CdS, CdSe, CdZnS, CdSSe, CdTe, ZnS, ZnSe gibidir.

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

sıcaklığındaki iletkenlik değerleri  $1 \times 10^{-2}$ - $1 \times 10^3 (\Omega \cdot m)^{-1}$ , mobilite değerleri ise  $1 \times 10^{-1}$ - $2 \times 10^2 \text{cm}^2/\text{Vs}$  arasında değişmektedir (Günel ve Namıkoglu, 1990; Dawar ve ark., 1991; Gupta ve Agnihotri, 1977; Joshi ve ark., 1982; Kwok ve Siu, 1979).

CdS bileşiklerindeki taşıyıcı aktivasyon enerjileri düşük sıcaklık bölgesi için (77-165K) 0.01-0.07eV, yüksek sıcaklık bölgesi için (225-320K) ise 0.144-0.2eV değerleri arasında değişmektedir. Bu enerji seviyeleri donör enerji seviyeleri olarak değerlendirilmiş ve yoğunluk değerlerinin ise  $1 \times 10^{16}$ - $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  arasında değiştiği bulunmuştur (Dawar ve ark., 1991; Ratnallıgnam, 1986). CdS ile yapılan diğer bir çalışmada ise, iletim bandının altında 0.3-0.5eV enerji seviyesinde yer alan ve yoğunlukları  $1 \times 10^{14}$ - $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  arasında değişen tuzak enerji seviyeleri bulunmuştur (Partain, 1988)

CdSe bileşikleri genellikle güneş pilleri, ince film transistörler, gama ışını dedektörlerinde kullanılırlar ve çeşitli yöntemlerle elde edilebilirler. Bu bileşikler kübik ve hekzagonal yapıda kristallenmektedirler. Kübik CdSe için örgü sabiti  $a=6.052 \text{Å}$  ve hekzagonal CdSe için  $a=4.3 \text{Å}$   $c=7.01 \text{Å}$ 'dur. CdSe bileşikleri n-tipi iletkenlik özelliği gösterirler ve oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı 1.7eV'dur. Oda sıcaklığındaki taşıyıcı mobilitesi ise  $1 \times 10^{-5}$ - $1 \text{m}^2/\text{Vs}$  arasında değişmektedir (Oduor ve Gould, 1995; Fahrenbruch, 1977; Oduor ve Gould, 1998; Madelung, 1996).

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  bileşikleri, optoelektronik teknolojisinde ve fotodedektörlerin bütün çeşitlerinde önemli bir eleman olarak kullanılırlar. Ayrıca bu filmlerden ince film p-n eklemi de yapılabilmektedir (p-Ge/n-CdSSe). Oda sıcaklığında yasak enerji aralığı  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  bileşiklerinin x konsantrasyonuna bağlıdır. ( $0 < x < 1$ ) değerlerinde  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  bileşiklerinin yasak enerji aralıkları 1.7-2.45 eV arasında değişmektedir (Özbaş, 1993; Feigelson ve ark., 1977; Komatsu ve ark., 1995). X-ışını difraksiyon desenlerinden elde edilen bilgilerden  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  bileşiklerinin hekzagonal ve kübik yapıda kristallendiği görülmüştür. Kübik  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  bileşiğinin örgü sabiti  $a=4.298 \text{Å}$ 'dur (El-Nahass, 1992).  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  bileşiklerinin oda sıcaklığındaki mobilite değeri  $1 \times 10^{-5}$ - $5 \times 10^2 \text{cm}^2/\text{Vs}$  (Fahrenbruch, 1977) ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değeri  $1 \times 10^{17}$ - $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  arasında değişmektedir (Feigelson ve ark., 1977). Düşük sıcaklıklardaki (300-400K) aktivasyon enerjileri 0.2eV, yüksek sıcaklıklardaki aktivasyon enerjileri (400-500K) 0.8eV olarak

bulunmuş ve bu aktivasyon enerjileri sırasıyla derin donör seviyeleri ve sığ tuzaklar olarak değerlendirilmiştir.

ZnSe bileşikleri, diğer II-VI bileşiklerinde olduğu gibi direkt yasak enerji aralığına sahiptir. Oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı 2.2-2.7eV arasında değişmektedir (Kuroyanagi, 1990; Chu ve ark., 1992; El-sherif ve ark., 1996). Birçok çalışmada yüksek kalitede ZnSe filmi üretilmiştir. Bu yüzden dielektrik aynalar, güneş pilleri, lüminesans aletlerde kullanılabilir (Fahrenbruch, 1977; Kuroyanagi, 1990; El-sherif ve ark., 1996). Kübik yapıda kristallenen ZnSe bileşiklerinin örgü sabiti  $a=5.668\text{Å}$  ve hekzagonal yapıda kristallenen ZnSe bileşiğinin örgü sabiti ise  $a=4.003\text{Å}$   $c=6.54\text{Å}$ 'dır (Chu ve ark., 1992; Kuroyanagi, 1990; Fahrenbruch, 1977). ZnSe bileşiğinin oda sıcaklığındaki elektron mobilitesi ise  $5 \times 10^2 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 'dir (Fahrenbruch, 1977).

ZnS bileşikleri, kimyasal buhar depolama, epitaxy, spray-pyrolysis gibi çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. ZnS bileşiklerinin oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı 3.66-3.7eV arasında değişmektedir (Afifi ve ark., 1995). Hekzagonal ve kübik yapıda kristallenmektedir. Hekzagonal yapıda kristallenen ZnS bileşiğinin örgü sabiti  $a=3.814\text{Å}$   $c=6.260\text{Å}$  ve kübik yapıda kristallenen ZnS bileşiğinin örgü sabiti ise  $a=5.41\text{Å}$ 'dur (Goswami ve Goswami, 1973; Fahrenbruch, 1977; Afifi ve ark., 1995; Madelung, 1996). Bileşiklerin iletkenlik ve mobilite değerleri sırasıyla  $1 \times 10^3$ - $1 \times 10^4 (\Omega \text{cm})^{-1}$  ve  $1$ - $120 \text{cm}^2/\text{Vs}$  arasında değişmektedir (Fahrenbruch, 1977).

$\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  bileşikleri, epitaksiyel ince filmler ve polikristal filmler olarak çeşitli depolama teknikleri ile üretilmektedir. Bunlar arasında epitaxy, moleküler beam epitaxy, kimyasal buhar depolama yer almaktadır. Oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı 2.7-3.7eV arasında değişmektedir (Chaudhari ve ark., 1992). Kübik örgü sistemine sahip  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  bileşiğinin örgü sabiti  $a=5.545\text{Å}$ 'dur (Fahrenbruch, 1977; Chaudhari ve ark., 1992).

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  bileşikleri, fotoiletken aletler ve heteroeklem fotovoltaiik güneş pillerinde kullanılan materyallerdir. Spray-pyrolysis, ion beam deposition, vakumda depolama gibi bir çok yöntemle elde edilmektedir (Ray ve ark., 1998; Chynoweth ve Bube, 1980). Hekzagonal kristal yapıda kristallenmektedir ve örgü sabiti  $a=4.042\text{Å}$   $c=6.06\text{Å}$  dur (Ray ve ark., 1998). Oda sıcaklığında yasak enerji

aralığı  $x$  konsantrasyonuna bağlıdır. ( $0 < x < 9$ ) konsantrasyonlarındaki  $Zn_xCd_{1-x}S$  filminin yasak enerji aralıkları 2.2-3.5eV arasında değişmektedir (Feigelson ve ark., 1977; Torres ve ark., 1996, Ray ve ark., 1998). Bileşiğin oda sıcaklığındaki mobilitesi  $0.3-1 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , serbest taşıyıcı yoğunluğu  $1 \times 10^{13}-1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  arasında değişmektedir (Chynoweth ve Bube, 1980; Feigelson ve ark., 1977).

Son yıllarda II-VI bileşikleri ile ikili ve üçlü bileşiklerden başka dördü bileşiklerle de çalışmalar yapılmıştır. Literatüre bakıldığında bunların sayısının oldukça az olduğu göze çarpmaktadır.

II-IV bileşiklerinden olan  $Cd_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  bileşikleri çeşitli yöntemlerle elde edilmektedirler. Bunlar kimyasal buhar depolama, metal-organic molecules beam epitaxy, vakumda buharlaştırma gibidir (Vijayalakshmi ve ark., 1994; Venugopal ve ark., 1996a; Feng ve ark., 1993).

$ZnSe_xCdS_{1-x}$  bileşiklerinin oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı 1.85-3eV arasında değişmektedir (Feng ve ark., 1993; Venugopal ve ark., 1996b; Venugopal ve ark., 1994).  $ZnSe_xCdS_{1-x}$  bileşikleri kübik ve hegzagonal yapıda kristallenmektedir (Venugopal ve ark., 1996b; Venugopal ve ark., 1995).

Hot-prope ve Hall effect ölçümlerinden  $ZnSe_xCdS_{1-x}$  ve benzer yapıdaki bileşiklerin n-tipi iletim tipine sahip oldukları belirlenmiştir (Venugopal ve ark., 1995; Venugopal ve ark., 1996a).  $ZnSe_xCdS_{1-x}$  bileşiklerinin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri  $1 \times 10^{-2}-1 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , serbest taşıyıcı yoğunluğu değeri  $1 \times 10^{16}-1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ve mobilite değeri ise  $10^{-2}-30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  arasında değişmektedir (Venugopal ve ark., 1995; Venugopal ve ark., 1996a).

$ZnSe_xCdS_{1-x}$  bileşiklerinin aktivasyon enerji değerleri düşük sıcaklıklarda (150-250K) 0.05-0.08eV ve yüksek sıcaklıklar için ise (250-500K) 0.1-0.104eV olarak bulunmuştur (Venugopal ve ark., 1995).

#### 1.4. Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, ekonomik ve pratik bir yöntem olan spray-pyrolysis yöntemi ile II-VI bileşiklerinden olan  $CdZnS$  yarıiletken bileşiğini elde ederek bu filmlerin bazı optik ve elektriksel özelliklerini incelemektir. Çalışmamızın amacı doğrultusunda, ilk olarak  $CdZnS$  yarıiletken ince filmleri,

spray-pyrolysis yöntemi ile  $275\pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında ve selenyumun değişik konsantrasyonlarında elde edilmiştir. İkinci olarak, x-ışını kırınım desenlerine bakılarak kristal yapıları incelenmiştir. Daha sonra elde edilen CdZnSSe filmlerinin, oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak yasak enerji aralıkları hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Son olarak, elde edilen CdZnSSe filmlerin çeşitli sıcaklıklardaki dc elektriksel özellikleri incelenmiştir. Elde edilen akım-voltaj grafiklerinden yararlanılarak belirli sabit voltajlar tespit edilmek suretiyle akım-sıcaklık bağımlılığı incelenmiştir.



## 2. YARIİLETKENLER

### 2.1. Giriş

Yarıiletkenler katıların en ilginç ve en önemli bir sınıfını oluştururlar. Bunlar, metallere kadar uzanan bölgeyi kapsayan geniş bir olaylar zincirini sergilerler ve çok çeşitli uygulama alanına sahiptirler. Metaller ve yalıtkanlardan elektrik ve optik özellikleri bakımından farklıdır. Yarıiletkenlerin belirgin özelliklerinden biri  $T=0K$ 'de yalıtkan olmalarıdır. Yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılmayla erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı  $3.5eV$ 'dan küçük, yalıtkanların yasak enerji aralığı ise  $3.5eV$ 'dan büyüktür. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin öz dirençleri  $10^{-3}-10^9\Omega cm$ , yalıtkanların  $10^{14}-10^{22}\Omega cm$ , metallere ise  $10^{-6}\Omega cm$ 'dir.

Periyodik tablonun IV. grup elementleri olan Ge ve Si en önemli yarıiletkenlerdir. Bu grupta olan elmas yapısındaki karbon yalıtkandır ( $E_g=5.5eV$ ). Gri kalay ise yarıiletkenidir. Çünkü yasak enerji aralığı çok küçüktür. IV. grup elementleri kovalent kristallerdir ve atomlar kovalent bağlanma ile bir arada tutulurlar. Yarıiletkenlerin diğer önemli bir sınıfını da III-V bileşikler oluşturur. Periyodik tablonun üçüncü ve beşinci grup elementlerinin bileşik oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle oluşurlar. Bu gruba örnek olarak, GaAs, InSb, GaP, InAs verilebilir. Böyle elementler kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. III-V bileşiklerindeki bağlanma tipide kovalenttir.

Diğer önemli yarıiletken bileşikler ise II-VI bileşikleridir. II-VI bileşiklerinde bağlanma ise iyonik ve kovalenttir. Bu bileşikler hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristallenirler. Bu grubun önemli bileşikler CdS, CdZnS, ZnS, CdSSe gibidir (Omar, 1975; Durlu, 1992).

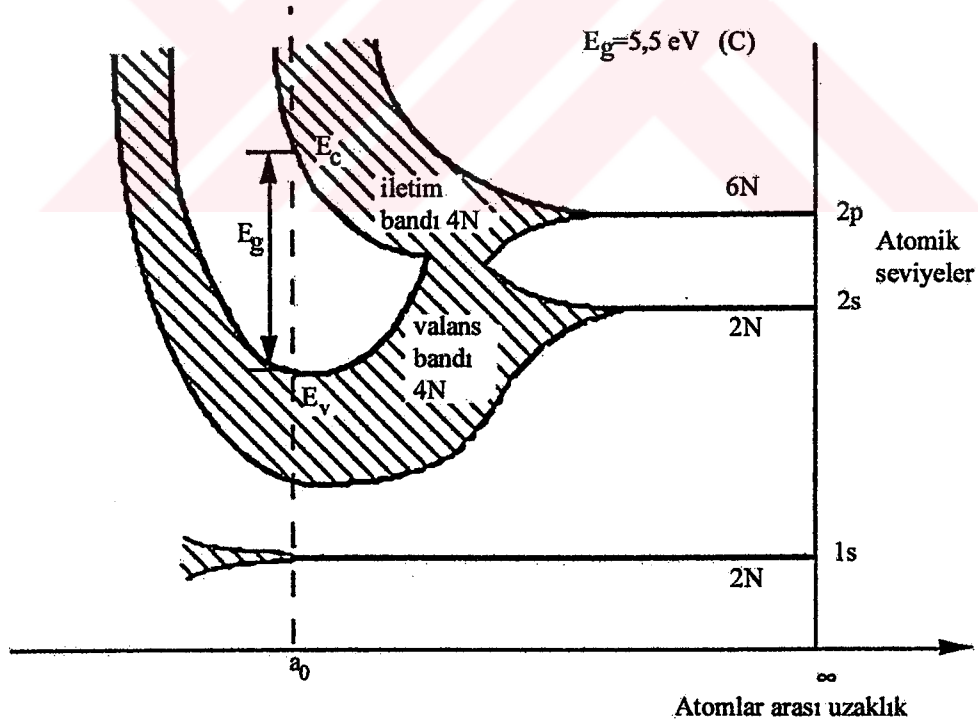
### 2.2. Katılarda Bant Oluşumu

Yarıiletkenlerin bant yapısını anlamak için birbirine benzeyen atomların bir katıyı oluşturacak şekilde bir araya geldiklerinde neler olacağını bilmek

gerekir. Atomlar birbirlerinden sonsuz uzaklıkta bulduklarında birbirlerinden bağımsızdırlar ve her bir atomun kendine ait bir enerji seviyesi vardır. Elektronlar bu enerji seviyelerinde Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler. Örneğin karbon (C) atomunun 6 elektronu vardır. C atomu için elektron konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^2$  dir. En dış kabukta s durumunda 2 tane ve p durumunda 2 tane olmak üzere 4 tane valans elektronu bulunmaktadır.

İki benzer atom birbirine yaklaştığında elektron dalga fonksiyonları üst üste biner ve elektronlar aynı anda iki atoma birden ait olur. Böyle bir durum Pauli dışarlama ilkesine aykırı olduğundan, elektronlardan birinin kuantum şartlarının farklı olması gerekir. Bu olayın gerçekleşmesi için de, elektronların enerji seviyelerinin yarılması gerekir. Bu yarılmış olan enerji seviyeleri arasındaki fark  $10^{-19}$  eV civarındadır. Bu uzaklığın çok küçük olması nedeniyle, enerji aralığı sürekli bir yapı gibi kabul edilir ve enerji bandı adı verilir.

Elektron durumlarının enerji dağılımı, atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Bu durum Şekil 2.1'de karbon kristali için verilmektedir.

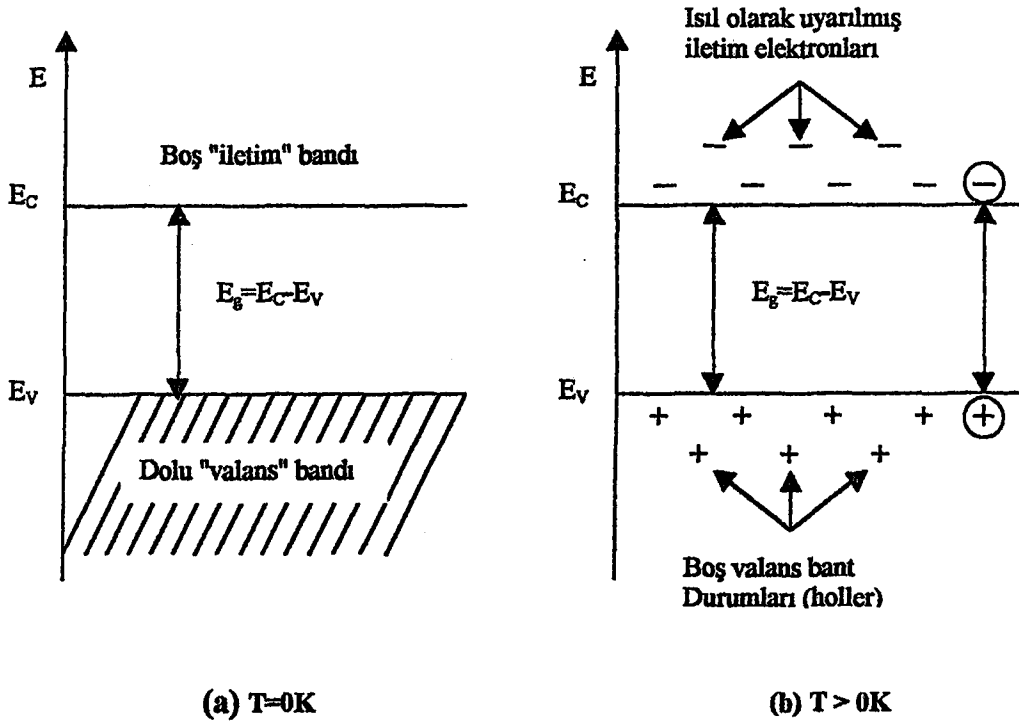


Şekil 2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı (McKelvey, 1966)

Elektronların dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşmeleri sonucu, dış yörüngelere ait enerji bantları iç yörüngelerdeki enerji bantlarından daha geniştir. Çünkü, iç yörüngelerdeki elektronlar komşu atomlardan daha az etkilenmektedirler. Yarılmadan sonra dış bantlar üst üste binebilir. Genellikle dış bantlarda kuantum durumları ya boş ya da kısmen doludur. Bantlar oluştuktan sonra bantlar arasında elektron geçişleri, Pauli dışarlama ilkesine göre başlar ve istatistiksel denge kuruluncaya kadar devam eder. Böylece alt bantlar üst banttaki elektronlarla doldurulur. Dolu banda “valans bandı” adı verilir. Üstteki boş banda ise “iletim bandı” adı verilir. İletim bandı ile valans bandı arasındaki enerji aralığı, yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) adını alır. Elektronlar bu iki bant arasında bulunamazlar.

### 2.3. Bant Yapısı

Bir yarıiletken  $T=0K$  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 has yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır (Şekil 2.2.a). Sıcaklık  $T=0K$ 'den itibaren yükseltirse, en az yasak enerji aralığı kadar ısı enerji kazanan elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler (Şekil 2.2.b). Valans bandından iletim bandına geçen elektronlar, geride hol adı verilen boşluklar bırakırlar. Holler valans bandında boş kuantum durumları meydana getirirler. Valans bandındaki bu boş kuantum durumları, valans bandındaki başka elektronlar tarafından doldurulurlar ve bu elektronlar geldikleri yerlerde yeni holler oluştururlar. Yani holler ile elektronlar yer değiştirmiş olurlar. Böylece valans bandı içinde holler hareket etmiş olurlar. Bu durum devam ettikçe valans bandındaki holler ve iletim bandındaki elektronlar serbest taşıyıcı gibi hareket ederek iletme katkıda bulunurlar. Böylece elektriksel iletkenliğe hem elektronlar hem de holler katkıda bulunmuş olurlar.



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

#### 2.4. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenler

Yarıiletkendeki elektron ve hollere genellikle serbest taşıyıcı veya kısaca taşıyıcı denir. Taşıyıcıların sayısı bir yarıiletkende elektriksel iletkenliği belirlediği için önemli bir özelliktir. Taşıyıcıların sayısını belirlemek için basit istatistik sonuçlardan yararlanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan önemli bilgiler elde edilir. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

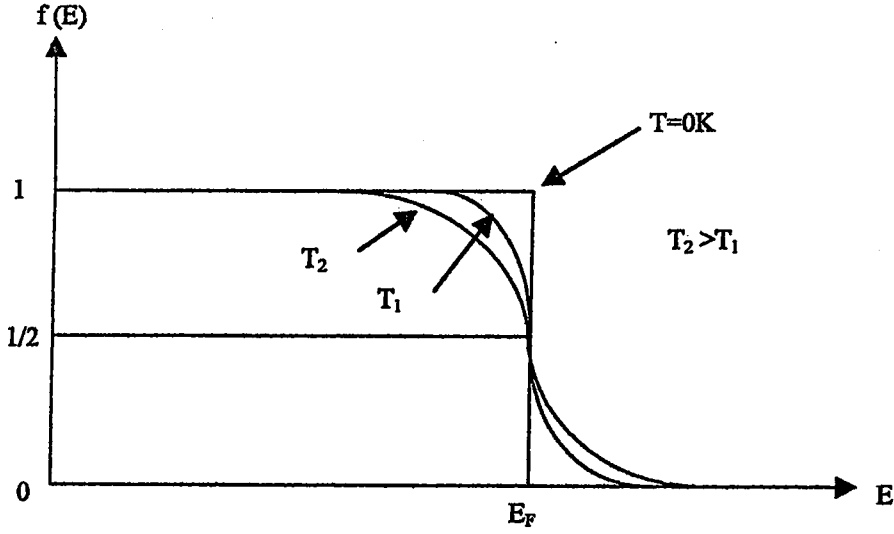
$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad (2-1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

$E_F$ , Fermi enerji seviyesi

$k$ , Boltzman sabitidir.

Bu fonksiyon, sistem T sıcaklığında olduğunda elektronun E enerjisi seviyesini işgal etme olasılığını verir. Bu fonksiyonun E enerjisine göre değişimi Şekil 2.3’de görülmektedir.



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

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  $f(E)=1/2$ ’dir. Yani Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı  $1/2$ ’ye eşittir. Denklem (2-1),  $(E-E_F) \gg kT$  olduğunda Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür. Yani,

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad (2-2)$$

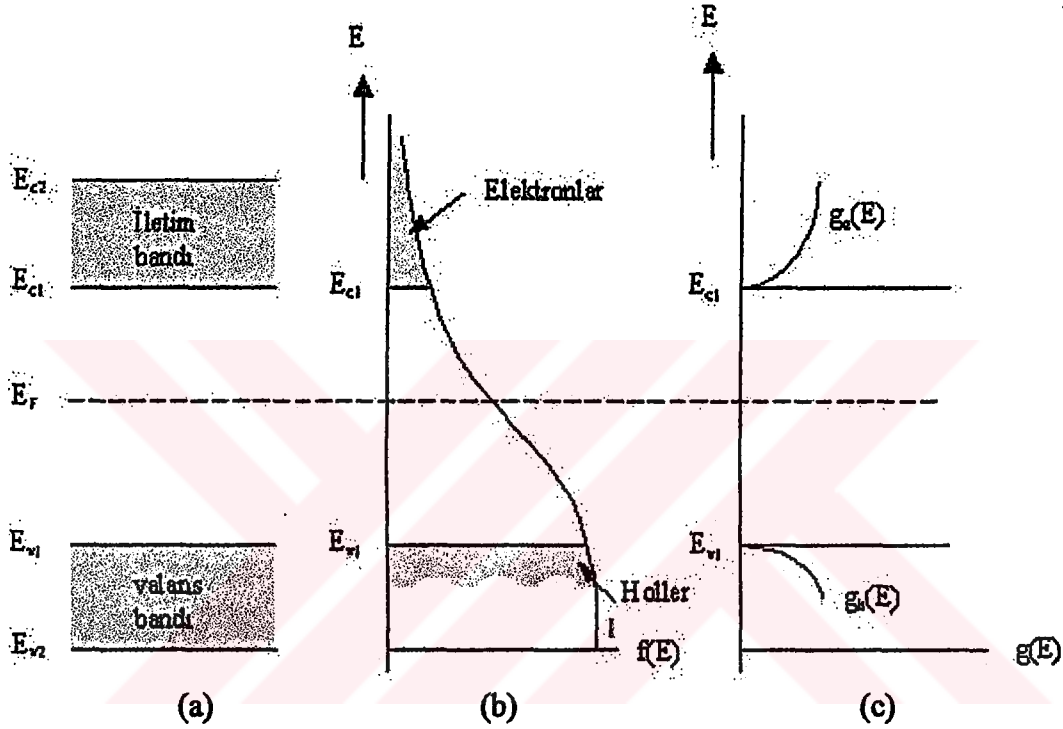
olur. Buna göre iletim bandındaki elektronların konsantrasyonunu hesaplayalım.  $(E, E+dE)$  enerji bölgesindeki durumların sayısı  $g_c(E)dE$ ’ye eşittir, burada  $g_c(E)$  elektron durum yoğunluğudur. Bu durumların her birindeki işgal edilme olasılığı  $f(E)$  ise, bu enerji bölgesinde bulunan elektronların sayısı  $f(E)g_c(E)dE$  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.

Şekil 2.4'de dağılım fonksiyonu ve durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimi verilmektedir (Omar, 1975).



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

İletim bandındaki durum yoğunluğu,

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

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

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

$$= N_C e^{-(E_c - E_F)/kT} \quad (2-5)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

$N_C$ , iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu

$m_e^*$ , elektronun etkin kütlelerini

$h$ , Planck sabitini göstermektedir.

Aynı şekilde valans bandında hol yoğunluğu ise,

$$p = \int_{E_{v1}}^{E_{v2}} (1-f(E)) g_v(E) dE \quad (2-6)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

$g_v(E)$ , valans bandındaki hol durum yoğunluğu

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

$E_{v1}$  ve  $E_{v2}$ , valans bandının üst ve alt enerji değerleridir.

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

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

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

bağıntısıyla verilir. Burada;

$N_v$ , valans bandındaki etkin durum yoğunluğu

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

Has yarıiletkende elektron yoğunluğu ile hol yoğunluğu birbirine eşittir. Çünkü, valans bandındaki bir elektron ısıl uyarılmayla iletim bandına çıkarsa valans bantta bu elektrona karşılık sadece bir tane hol oluşur. Bu nedenle iletim

bandındaki elektron yoğunluğu ( $n$ ) valans bandındaki hol yoğunluğuna ( $p$ ) eşit ve çarpımları sabit olup,

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

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

ile verilir. Bu yasaya mass-action yasası denir. Burada

$n_i$ , has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğudur.

Elektron ve hollerin taşıyıcı yoğunlukları için bulunan bağıntıları denklem (2-9)'da yerine yazarsak, taşıyıcı yoğunluğu  $n_i(T)$ ,

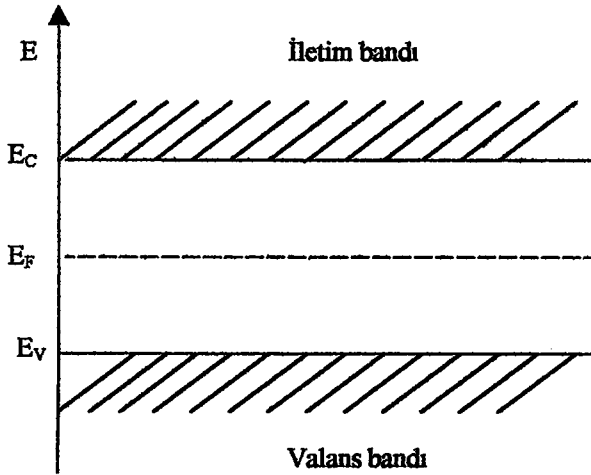
$$n_i(T) = 2 \left[ \frac{2\pi(m_e^* m_h^*)^{1/2} kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (2-10)$$

bağıntısı ile verilir. Taşıyıcı yoğunluğu, etkin kütlelere, 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.

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 yarıiletkenler ( $n=p$ ) için Fermi enerji seviyesi, denklem (2-5) ve denklem (2-7), denklem (2-8)'de yerine yazılırsa,

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

bağıntısı ile verilir. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, elektron ve hol etkin kütlelerinin eşit olduğu durumda Şekil 2.5'de görüldüğü gibi yasak enerji aralığının ortasında yer alır.

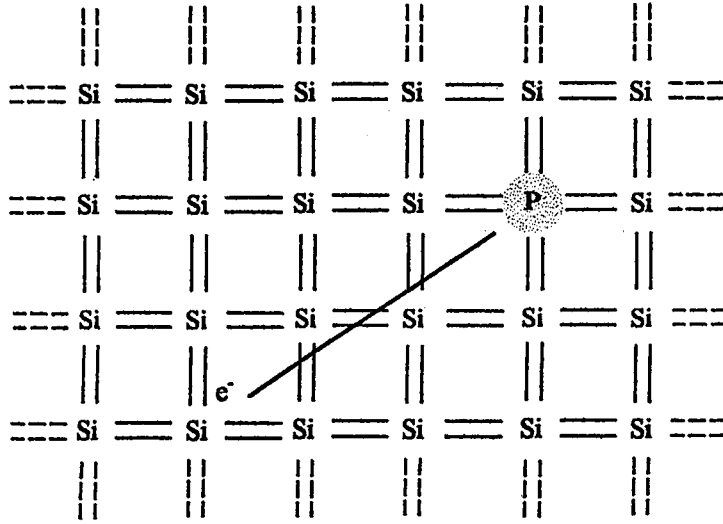


Şekil 2.5. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi

## 2.5. Katkılı (Impurity) Yarıiletkenler

Yarıiletkendeki holler ve elektronlar sadece termal uyarılmayla oluşturuluyorsa böyle yarıiletkenlere has yarıiletken denir. Has bir yarıiletkende hem elektronların hem de hollerin sayısı birbirine eşittir. Fakat bir çok uygulamada sadece bir tek taşıyıcı tipinin etkin olacağı numunelere ihtiyaç vardır. Bir yarıiletken uygun katkı elementleri ile katkılendiğinde çoğunluk taşıyıcıları ya holler yada elektronlar olan bir numune elde edilebilir (Omar, 1975; McKelvey, 1966).

Katkı atomlarının Si ve Ge'daki etkilerini inceleyelim. Bu iki element elmas kristal yapısındadır. Şekil 2.6'da Si kristaline P atomunun katkılanması görülmektedir. Si kristalinin her atomu komşu dört atomla kovalent bağlı olup valansı dördür. Valansı beş olan bir katkı elementi, örneğin fosfor (P), arsenik (As) veya antimon (Sb) gibi örgünün atomlarından biriyle yer değiştirirse, dört kovalent bağı tamamladıktan sonra geriye bir valans elektronu kalır. Bu elektron bağ yapmaz ancak çok zayıf bir kuvvetle P atomuna bağlıdır. Bu beşinci elektron ortamdaki termal enerji ile kolayca iyonlaşabilir ve karşımıza bir ekstra iletim elektronu çıkar. Geride kalan pozitif iyon dört komşu Si atomu tarafından sıkı bir bağla bağlı olduğu için hareketsizdir. Bu durum Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Si kristaline P atomu katkılanması (Neamen, 1997)

Böyle kristallerde elektron yoğunluğu hole yoğunluğundan fazla olduğu için n-tipi yarıiletken denir (Neamen, 1997; Allison, 1990). Kristale katkılanan atomlara elektron verici anlamında donör ve katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyelerine de donör enerji seviyesi denir. Katkılı yarıiletkende donör enerji seviyesi ise,

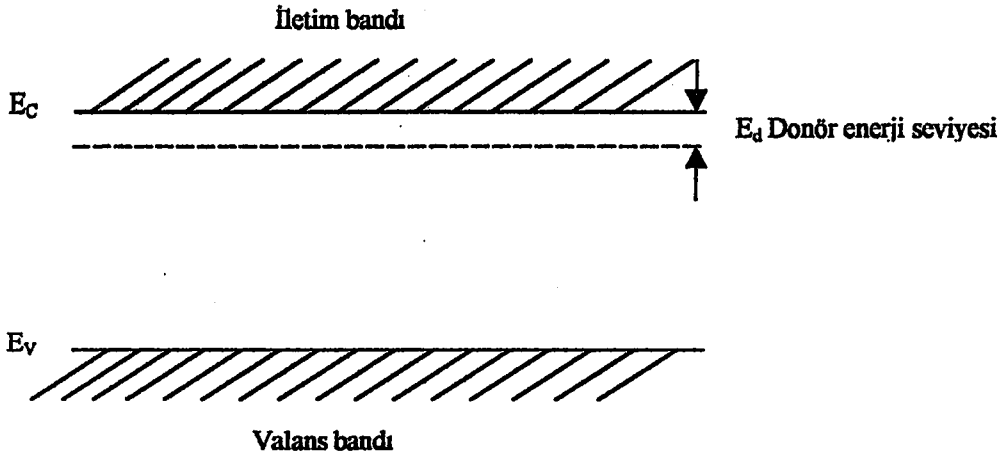
$$E_d = \left[ \frac{1}{\epsilon_r} \right]^2 \left[ \frac{m_o^*}{m_o} \right] E_H \quad (2-12)$$

bağıntısı ile verilir. Burada,

$\epsilon_r$ , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti

$E_H$ , 13.6eV olan hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir.

Donör enerji seviyesi enerji aralığında yer alır ve iletim bandının biraz aşağısında bulunur (Şekil 2.7). Ayrıca n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak iletim bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar. Bundan dolayı, küçük bir enerjiyle donör atomlarının iyonlaşmasıyla birlikte donör elektronları iletim bandına geçerler. Bu enerjiye katkılanan atomun iyonlaşma enerjisi denir (Allison, 1990; Omar, 1975).



Şekil 2.7. Bir yarıiletkende donör enerji seviyesi

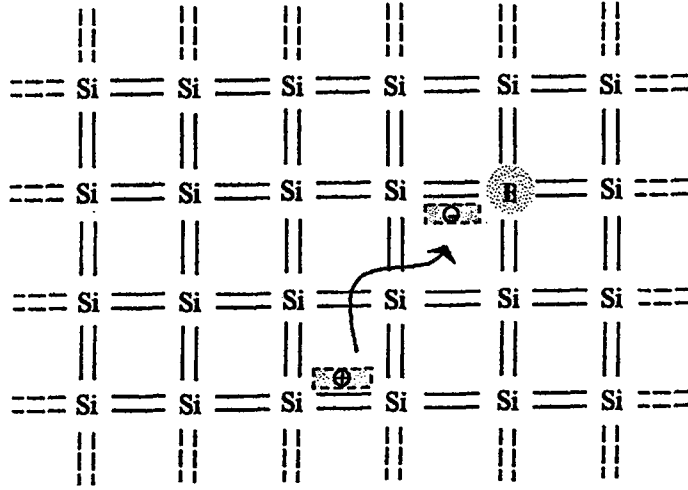
Çizelge 2.1’de Si ve Ge kristaline katılan donörlerin iyonlaşma enerjileri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Si ve Ge’deki bazı donörlerin iyonlaşma enerjileri (eV)

Katkı	Si (eV)	Ge (eV)
Li	0,033	-
P	0,044	0,012
As	0,049	0,013
Sb	0,039	0,096
Bi	0,069	-

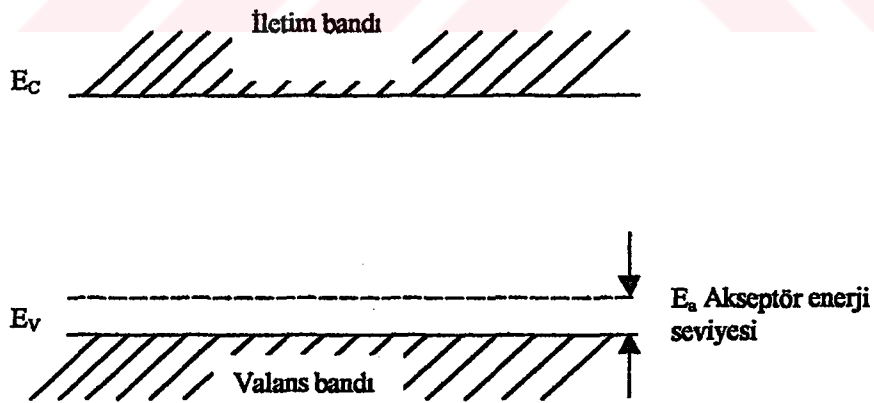
Diğer bir yarıiletken tipi de, periyodik tablonun III. grup elementlerinden B, Al, Ga, In katılanmasıyla elde edilir. Bu tip yarıiletkenlere de p-tipi yarıiletken denir.

Şekil 2.8’de gösterildiği gibi Si kristaline B (Bor) atomu katılanması durumunu göz önüne alalım. B atomu 3 valans elektronuna sahiptir. Elektron bağlarından biri boş kalır. Bu boşluk (hol) bir diğer bağlanmadan kapılan bir elektronla doldurulabilir ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket eder. B, Al, Ga ve In gibi üç valanslı katkı atomları, komşu atomlarla kovalent bağı tamamlayabilmek için valans bandından elektron alıp geride bir boşluk bıraktıkları için alıcı anlamında akseptör olarak adlandırılır ve buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir.



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

Bir akseptör iyonlaştığında bir boşluğun serbest kalması için enerji verilmesi gerekir. Enerji bant diyagramında görüldüğü gibi bir elektron enerji aldığı anda bandın üst tarafına çıkar, boşluk ise enerji aldığı anda aşağı iner. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi akseptör seviyeleri enerji aralığında yer alır ve valans bandına yakındır. Ayrıca p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak valans bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar.



Şekil 2.9. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi (Neamen, 1997)

Çizelge 2.3'te Si ve Ge kristaline katkılanan bazı akseptörlerin iyonlaşma enerjileri verilmektedir (Omar, 1975).

Çizelge 2.2. Si ve Ge 'da ki bazı akseptörlerin iyonlaşma enerjileri (eV)

Katkı	Si (eV)	Ge (eV)
B	0.045	0.010
Al	0.057	0.01
Ga	0.065	0.011
In	0.16	0.011

Donör enerji seviyelerine benzer olarak akseptör enerji seviyeleri,

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

bağıntısı ile verilmektedir.

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

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

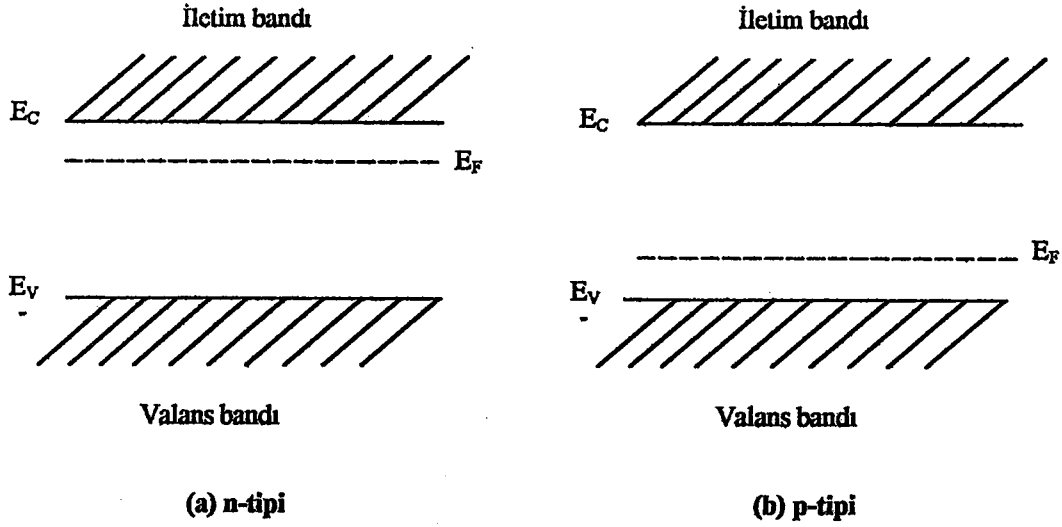
bağıntısı ile verilir. Burada;

$N_D$ , donör yoğunluğu

$N_A$ , akseptör yoğunluğu

$E_{Fi}$ , has yarıiletkenlerdeki fermi enerji seviyesidir.

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



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

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

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

bağıntısı vardır. Bu bağıntı belirli bir sıcaklıkta elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit toplamlarının farklı olabileceğini ifade eder. Taşıyıcıların sayıları uygun katkılama yapılarak birbirlerine göre artırılabilir veya azaltılabilir. (Omar, 1975; Allison, 1990)

Bu çalışmada, elde edilen CdZnSSe filmlerinin iletkenlik tipinin belirlenmesinde, basit ve pratik 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, Stretzman, 1980). Elde edilen CdZnSSe filmlerine bu yöntemin uygulanması sonucunda n-tipi iletkenlik özelliği gösterdikleri belirlenmiştir. Bu sonuç literatürdeki CdZnSSe filmleri ve benzer

yapıdaki filmler ile yapılan diğer çalışmalarla uyum içindedir (Venugopal ve ark., 1995; Venugopal ve ark., 1996a; Venugopal ve ark., 1996b; Vijayalakshmi ve ark., 1994).

## 2.6. Elektriksel İletkenlik, Mobilite

Elektriksel iletkenlik, yarıiletkenlerin en ilgi çekici özelliklerinden biridir. Yarıiletkenlerde elektrik akımına hem elektronlar hem de holler katkıda bulunurlar. Elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, kendi yükleriyle hızlarının çarpımına eşittir.  $\vec{E}$  elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu  $\vec{J}$ ,

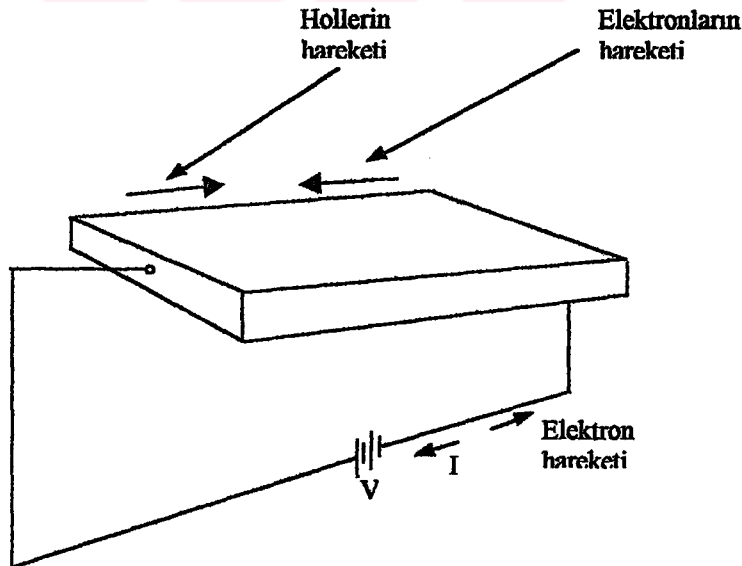
$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_h \quad (2-16)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

-e, n,  $\vec{v}_e$  sırasıyla, elektronların yükünü, yoğunlukları ve sürüklenme hızlarını

+e, p,  $\vec{v}_h$  sırasıyla hollerin yükünü, yoğunlukları ve sürüklenme hızlarını

göstermektedir. Şekil 2.11'de bir yarıiletkende  $\vec{E}$  elektrik alanının varlığında elektronların ve hollerin hareket yönleri gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Bir yarıiletkende  $E$  elektrik alanının varlığında elektron ve hollerin hareket yönleri (Streetman, 1980)

Şekil 2.11'e göre holler elektrik alanla aynı yönde hareket ederlerken elektronlar elektrik alanın tersi yönünde hareket ederler.

Bir yarıiletkene elektrik alanı uygulandığında, elektronların ve hollerin sürüklenme hızları, elektrik alanın büyüklüğü ile orantılıdır ve bu orantı sabiti mobilite olarak adlandırılır. Mobilite, birim elektrik alan başına yüklü parçacıkların hızıdır.  $\vec{E}$  elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende, elektronların ve hollerin toplam mobiliteleri  $\mu$ ,

$$\mu = \mu_o + \mu_h = \frac{v_o}{E} + \frac{v_h}{E} \quad (2-17)$$

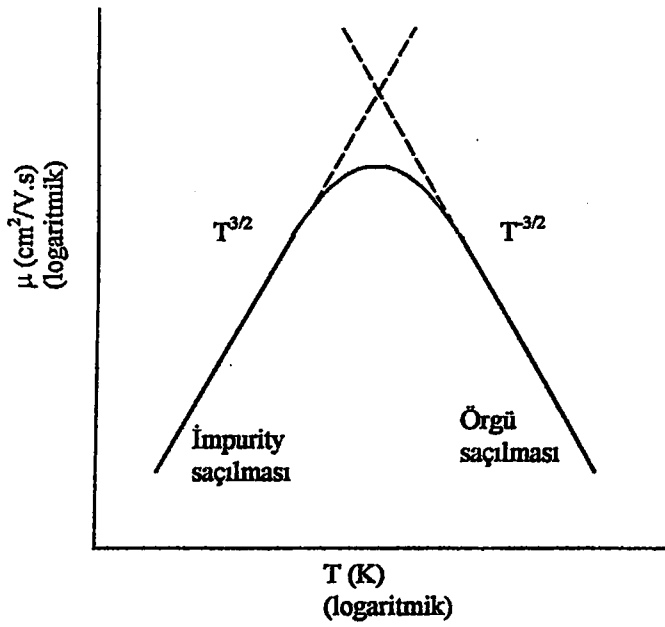
bağıntısı ile verilir. Mobilite yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır (Omar, 1975, Kittel, 1986). Yarıiletkenlerde iki tür saçılma mekanizması vardır ve bu saçılma mekanizmaları mobiliteleri etkilemektedir. Örgü saçılması atomların termal hareketleri ile ilgilidir ve sıcaklığa bağımlılığı,

$$\mu_L \propto T^{-3/2} \quad (2-18)$$

şeklindedir. Sıcaklık düştükçe örgü titreşimleri azalacak ve mobilite de artacaktır. Diğer bir saçılma mekanizması ise iyonize impurity saçılmasıdır. İyonize impurity saçılmasının sıcaklığa bağımlılığı ise,

$$\mu_I \propto T^{3/2} \quad (2-19)$$

şeklindedir. Katkılı yarıiletkenlerde katkı atomlarının konsantrasyonu artarken mobilite düşmektedir. Çünkü yük taşıyıcılarının ortalama serbest yolları azalmaktadır. Mobilitenin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.12'de verilmiştir (Neamen, 1997; Streetman, 1980).



Şekil 2.12. Yarıiletkenlerde mobilitenin sıcaklıkla değişimi (Streetman, 1980)

Çizelge 2.3'de oda sıcaklığında çeşitli yarıiletkenlerin elektron ve hol mobiliteleri verilmiştir.

Çizelge 2.3 Bazı yarıiletkenlerin mobilite değerleri (T=300 K) (Omar, 1975)

Kristal	Mobilite, cm <sup>2</sup> /V.s (elektron)	Mobilite, cm <sup>2</sup> /V.s (hole)
C	1800	1600
Si	1900	500
Ge	3900	1900
GaP	110	75
InSb	80000	750
CdS	340	18
CdSe	600	
ZnS	120	5
ZnSe	530	16

$\vec{E}$  elektrik alanı uygulanan bir yarıiletken için, elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu  $\vec{J}$ ,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2-20)$$

bağıntısı ile verilir. Elektriksel iletkenlik, birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanır. Yani,

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2-21)$$

ile verilir. Bu bağıntı denklem (2-20) ile mukayese edilirse iletkenlik,

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2-22)$$

şeklinde olur (Omar, 1975). Bu bağıntıya göre iletkenlik, yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve mobilitesine bağlıdır.

Elektron yoğunluğunun hol yoğunluğuna eşit olduğu has yarıiletkenler için iletkenlik,

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2-23)$$

bağıntısı ile verilir ve denklem (2-10)'da verilen  $n_i$  ifadesi denklem (2-23)'te yerine yazılırsa,

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left[ \frac{2\pi(m_e^*m_h^*)^{1/2}kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (2-24)$$

elde edilir. Exponansiyel terimin dışındakiler  $\sigma_{oi}$  ile gösterilirse,

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

şeklinde tekrar elde edilir. Burada  $\sigma_{oi}$ , yarıiletkenin yapısına bağlı bir sabittir (Bar-Lev, 1984; Omar, 1975).

Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-E_k/kT} \quad (2-26)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

$E_k$ , katkı atomlarının enerji seviyesi

$\sigma_{ok}$ , katkılı yarıiletkene bağlı bir sabittir.

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

$$\sigma_t = \sigma_{oi} e^{-E_g/2kT} + \sigma_{ok} e^{-E_k/kT} \quad (2-27)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $E_g$  ve  $E_k$ , farklı sıcaklık bölgelerinde farklı büyüklüklere sahiptir. Bu yüzden denklem (2-27)'in sağ tarafındaki birinci terim yüksek sıcaklıklarda ve ikinci terim ise düşük sıcaklıklarda etkin olmaktadır.

### 3. CdZnSSe FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

#### 3.1. Giriş

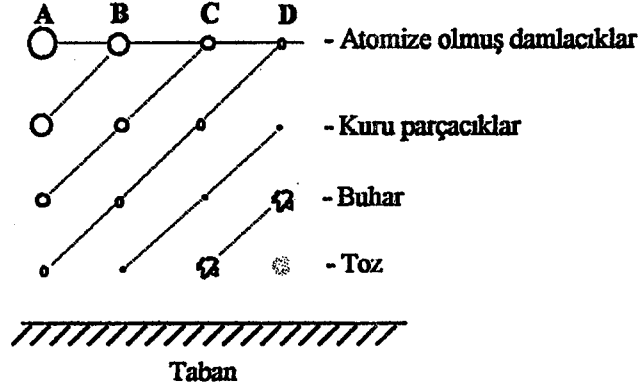
Spray pyrolysis yöntemiyle ince film elde etme çalışmalarının başlangıcı 1951 yılında Mochel tarafından yapılmıştır. Mochel, hava yardımıyla  $\text{SnCl}_2$  çözeltisini püskürterek  $\text{SnO}_2$  filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman, spray pyrolysis yöntemiyle geniş yüzeyli CdS ve CdSe filmlerini elde etmişlerdir (Fahrenbruch, 1977; Aybek, 1996; Zor, 1982). 1970 yılından itibaren ise bu yöntemle üçlü, dörtlü ve beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır.

#### 3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi

Spray pyrolysis yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak tabanlar üzerine hava veya azot gazı yardımıyla atomize edilerek püskürtülmesidir. Bu yöntemle elde edilen filmlerin kalitesi diğer yöntemlerle (vakumda buharlaştırma, sputtering v.b.) elde edilenlere göre daha düşüktür. Fakat bu yöntemin kullanılmasının nedeni basit ve ekonomik bir yöntem olmasından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı, taban ile püskürtücü arasındaki mesafe, püskürtücü tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiğidir.

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



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

Şekil 3.1'de A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Damlacıkların çevresinden absorbladığı ısı tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli değildir. Damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak buharlaşır. Damlacığın taban üzerinde belirli bir yere buharlaşması ısının çoğunu alıp götürür. Böylece tabanın sıcaklığı düşer ve kötü bir film oluşur.

B sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A sürecindekiyle göre daha küçüktür ve damlacık tabana ulaşmadan içerisindeki su buharlaşır ve tabana ulaşan damlacıkların bazıları da yoğunlaşır. Damlacıkların buharlaşması için gerekli ısı azdır.

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

- reaksiyon moleküllerinin tabana difüzyonu
- yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe ve desorbe olması
- örgü içerisinde birleşme
- tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması

gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

D sürecinde, damlacıkların boyutları öyle küçüktür ki tabana ulaşmadan buharlaşırlar. Moleküller tabana toz halinde tutunduğundan film oluşumunu bozarlar (Siefert, 1984).

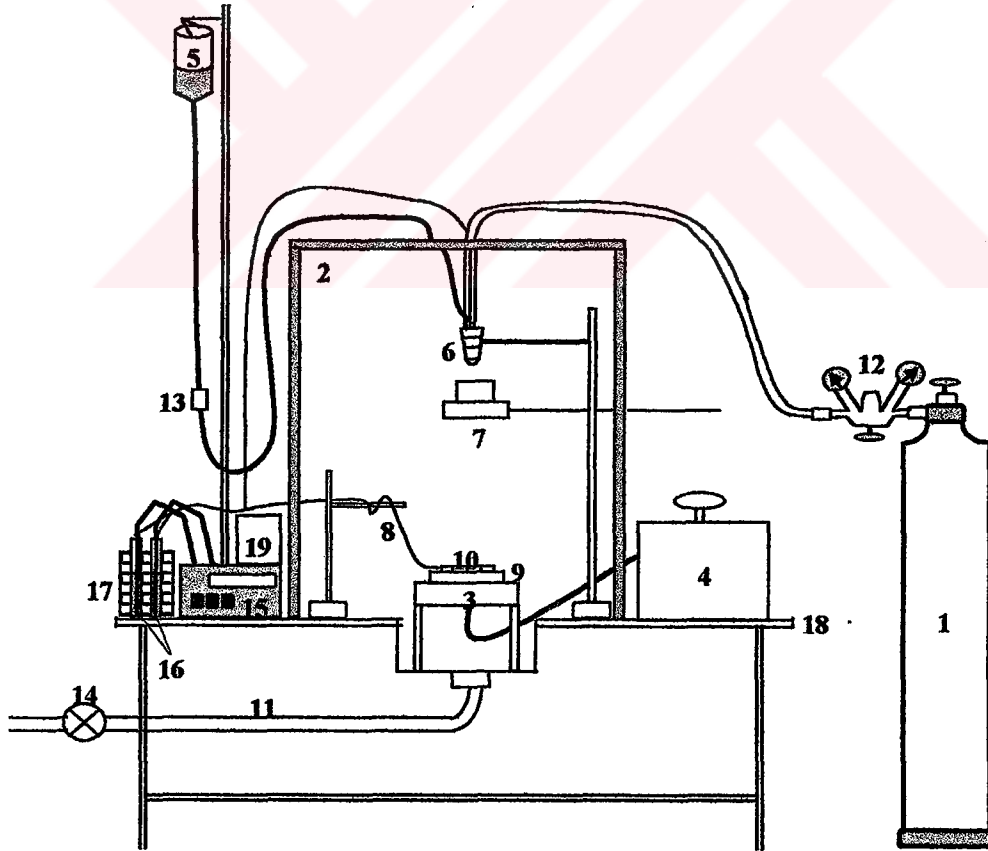
Bu süreçlerin hepsinde de polikristal film oluşur. Fakat en ideali C sürecidir. Spray pyrolysis yönteminde taban olarak silisyumlu camlardan başka

çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metaller de kullanılır. Pyrex camlar, seramik, plastik ve polimer gibi tabanlar da kullanılabilir.

### 3.3. CdZnSSe Filmlerinin Elde Edilmesi

II-IV bileşiklerinden olan CdZnSSe filmleri Şekil 3.2’de gösterilen spray pyrolysis deney setinde elde edilmiştir.

Burada (1) azot gazı tüpünü, (2) püskürtme odasını, (3) ısıtıcıyı, (4) ayarlanabilir akım kaynağını (varyağı), (5) çözelti kabını, (6) püskürtme başlığını (spray-head), (7) püskürtme başlarken ve sona erdiğinde damlaları önleyici sürgülü kabı, (8) demir-konstantan termokuplu, (9) bakır bloğu, (10) payreks cam tabanları, (11) püskürtme odasından dışarı atık gaz çıkışı, (12) azot gazı ve püskürtme basıncı göstergelerini, (13) ayarlanabilir flowmetreyi, (14) vantilatörü, (15) dijital multimetreyi, (16) civalı deney tüplerini, (17) buzlu su kabını, (18)



Şekil 3.2. Spray-pyrolysis deney seti

masayı ve (19) spray-head kontrol ünitesini göstermektedir.

CdZnSSe filmleri Spray Pyrolysis yöntemi ile aşağıdaki sıra takip edilerek elde edilmiştir.

### 3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması

CdZnSSe filmlerinin içerisindeki elementleri oluşturan kimyasal tuzlar deiyonize su içerisinde çözülerek belirli molaritelerde hazırlanmışlardır.

#### i) $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması

Cd kaynağı olarak  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzu kullanılmıştır. %98'lik  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzu suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 1000ml'lik deiyonize su içerisinde 2.013g  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

#### ii) $\text{ZnCl}_2$ çözeltisinin hazırlanması

Zn kaynağı olarak  $\text{ZnCl}_2$  tuzu kullanılmıştır. %98'lik  $\text{ZnCl}_2$  tuzu suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 1000ml'lik deiyonize su içerisinde 1,36g.  $\text{ZnCl}_2$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

#### iii) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (tioüre) çözeltisinin hazırlanması

S kaynağı olarak  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  tuzu kullanılmıştır. %99'lik  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  tuzu suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 1000ml'lik deiyonize su içerisinde 0,7611g.  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır

#### iv) $\text{H}_2\text{NC}(=\text{Se})\text{NH}_2$ (selenüre) çözeltisinin hazırlanması

Se kaynağı olarak %99'luk  $\text{H}_2\text{NC}(=\text{Se})\text{NH}_2$  tuzu kullanılmıştır. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 1000ml'lik deiyonize su içerisinde 1,2307g.  $\text{H}_2\text{NC}(=\text{Se})\text{NH}_2$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır. Selenüre çok toksik bir bileşik olduğundan tartım işlemi kapalı azot ortamında yapılmıştır. Bu bileşiğin çözünme işlemi yapılırken, ilk önce çözeltinin renginin bordomsu kırmızı, birkaç gün sonra da renksiz bir hal aldığı görülmüştür.

Hazırlanan çözeltiler ayrı ayrı temizlenmiş şişelere süzgeç kağıdından süzülerek konulmuştur.

### 3.3.2. Püskürtme kabini

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

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

### 3.3.3. Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve çözeltiler konsantrasyonu

Isıtıcı olarak direnç teli ve 5kW’lık ayarlanabilen bir varyak kullanılmıştır. Direnç telini muhafaza etmek için ytong bloklar kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlamak için  $15 \times 15 \times 1 \text{ cm}^3$  ebadında yüzeyi düz bakır blok direnç teli üzerine yerleştirilmiştir. Ytonglar arasına ısı kaybını önlemek için ısı kalkanı konulmuştur. Cam taban olarak Objektträger marka mikroskop lamaları kullanılmıştır.

Cam tabanlar üzerindeki sıcaklığı ölçmek için Eskord EDM-1341 model multimetre bağlanmış ve demir-konstantan termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümleri için demir-konstantanın gerilim sıcaklık tablosundan yararlanılmış ve  $0^\circ\text{C}$  referans sıcaklığı buzlu su ve civa’dan oluşan bir sistemle sağlanmıştır.

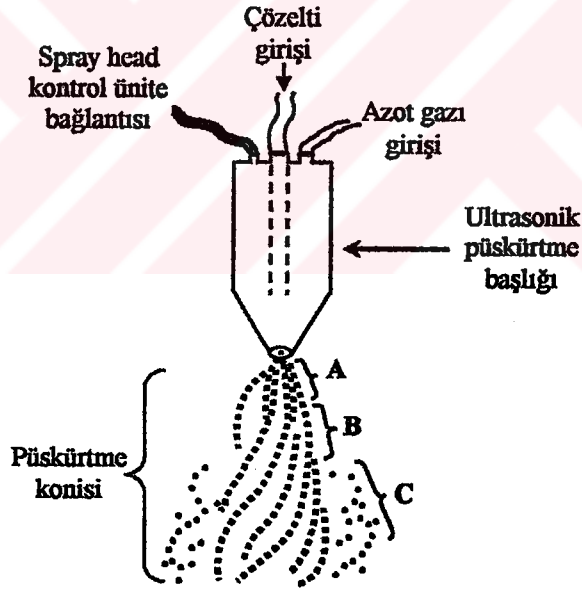
$\text{CdZnS}_{1-x}\text{Se}_x$  filmleri,  $250-275-300^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilmişlerdir. En iyi film oluşumunun cam tabanlar üzerindeki tutunmalarına ve x-ışını kırınım desenlerine bakılarak,  $275^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında olduğu gözlemlenmiştir.

Bu nedenle  $CdZnS_{1-x}Se_x$  filmleri  $275^{\circ}C$  taban sıcaklığında ve  $x$ 'in 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 değerlerinde elde edilmişlerdir.

### 3.3.4. Püskürtme başlığı ( Spray-Head )

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

Püskürtücüden çıkan damlacıklar tabana ulaşmaya kadar değişik safhalardan geçer. Bu safhalar Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



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

A bölgesinde, çözelti azot gazı tarafından başlığın ucundan ivmelendirilir. Akış girdaplı ve koni şeklindedir. Damlacıklar sıkışık halde bulunurlar.

B bölgesinde, azot gazı girdaplı akış yapan çözeltiye kesme kuvvetleri uygular ve sonuçta atomize damlacıklar oluşur. Damlacıkların hızı, A bölgesindekilere göre düşüktür.

C bölgesi tabana daha çok yakındır. Bu yüzden istenmeyen bir durum ortaya çıkarmaktadır. Bu bölgenin oluşumu, püskürtücü ucundaki aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortulardan kaynaklanmaktadır. Böylece, bunların oluşumu neticesinde, bu bölgede, akış bozulmaktadır ve düşük hızlı damlacıklar görülmektedir. Bu nedenle çözeltinin akıtıldığı hortumda ve püskürtme başlığında oluşan tortuları önlemek için, her püskürtme sonunda, çözeltinin akıtıldığı hortum ve püskürtme başlığı, saf su geçirilerek temizlenmelidir. Bu bölgedeki damlacıkların hızı A ve B bölgelerindeki damlacıkların hızlarından daha düşüktür. Bu nedenle, çözelti geniş bir yüzeye dağılmaktadır ve daha küçük parçalara ayrılmaktadır.

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

CdZnSSe filmleri elde edilirken püskürtücü ile sıcak taban arasındaki mesafe deneme yanılma yolu ile, çeşitli değerler için denenmiştir. Bu denemeler sonucunda en iyi film oluşumununun 29 cm yüksekliğinde olduğu gözlenmiştir.

### 3.3.5. Püskürtme basıncı

Çözeltinin atomize edilmesini sağlayan basıncı  $0.3-0.4 \text{ kg/cm}^2$  olan azot gazıdır. 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 artırılması cam tabanların hızlı soğumasına, azaltılması da bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır.

### 3.3.6. Çözelti akış hızı

Püskürtülecek çözeltilerin akış hızları, deneme yanılma yolu ile belirlenmiştir. Çözelti akış hızını istediğimiz değerde tutan bir flow-meter kullanılmıştır. Akış hızı yapılan denemeler sonucunda  $\sim 2.6 \text{ ml/dak.}$  olarak

seçilmiştir. Çözelti akış hızlarının artırılması gözenekli filmlerin oluşmasına ve azaltılması ise enerji ve zaman kaybına neden olmuştur.

### 3.3.7. Deneyin yapılışı

CdZnSSe filmlerini elde etmek için  $11 \times 26 \text{ mm}^2$ ,  $11 \times 6 \text{ mm}^2$ ,  $33 \times 20 \text{ mm}^2$  ebatlarında düzgün olarak kesilmiş 1 mm kalınlığında mikroskop camları taban olarak kullanılmıştır. Bu camlar önce sabunlu saf su ile kaynatılmış ve daha sonra deiyonize su ile durulanıp alkolden geçirilerek temizlenmiştir. Temizlenen cam tabanlar daha sonra kullanılmak üzere petri kaplarına yerleştirilmiştir.

Her püskürtme işleminden önce cam tabanların konulduğu bakır bloğun üzeri sıfır numara zımpara kağıdı ile temizlenip asetonlu pamuk ile tozlarından arındırılmıştır. Bakır blok yerine yerleştirildikten sonra 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  $50 \text{ cm}^2$ 'lik bir alana düzgün ve aralıksız olarak dizilmişlerdir.

Püskürtme başlığından çıkan damlacıkların tam olarak cam tabanların üzerine düşmesi için taban ısıtılmadan ve gerçek püskürtme işlemi yapılmadan önce denemek amacıyla bir püskürtme işlemi yapılmıştır. Bu deneme püskürtme işlemi yapılırken, cam tabanların temiz kalması için üzerlerine temiz bir kağıt kapatılmıştır. Daha sonra, istenilen basınçta azot gazı ve istenilen akış hızında çözelti gönderilmiştir. Kağıt üzerindeki biriken çözeltinin konumundan damlacıkların cam tabanların merkezine düşüp düşmediği kontrol edilmiştir. Sapma olduğunda püskürtme başlığının konumu değiştirilerek tekrar ayarlanmıştır.

Sıcaklık kontrolü için  $11 \times 26 \text{ mm}^2$  ebadında bir adet cam üzerine demir-konstantan termokupl, termokupl arasına da sıcaklık temasını sağlamak için indiyum yerleştirilmiştir. Termokupl'ın ucunu püskürtme başlığından sıçrayacak çözelti parçacıklarından korumak için yüzeyi ısıya dayanıklı olan yanmaz teflon bant ile kapatılmıştır. Bu bantın ucuna da mikroskop camı yerleştirilmiştir. Deneme sırasındaki püskürtme başlığının ucunda kalan çözelti damlacıklarının

cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap püskürtme başlığının tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Bu işlemler bittikten sonra püskürtme odasının penceresi kapatılarak sistem deney için hazır hale getirilmiştir. Önceden ayrı ayrı hazırlanmış olan çözeltilerden belli hacimlerde alınarak ayırma hunisinde karıştırılmıştır. Daha sonra ayırma hunisi püskürtme odasından daha yüksek bir konuma yerleştirilmiştir.

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

Bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra ısıtıcının anahtarı açılıp, sıcaklık multimetreden kontrol edilmeye başlanmıştır. Cam tabanların sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşmaya kadar ısıtma işlemine devam edilmiştir. Taban sıcaklığı istenilen değerden 25-30°C daha yüksek olan bir değere getirilmiştir. Çünkü ilk püskürtme anında, püskürtülen çözeltilerin sıcaklığı taban sıcaklığından küçük olduğundan tabanda ani sıcaklık düşmeleri olmaktadır. Püskürtme işlemi süresince sıcaklık, varyak yardımı ile dengede tutulmaya çalışılmıştır. Ancak  $\pm 5^\circ\text{C}$ 'lık farklılıklara engel olunamamıştır.

İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra azot gazının ayarı yapılmış çözeltiler çıkış anahtarı açılıp flowmetre ayarı yapılmıştır. Püskürtme işlemi süresince püskürtme odasının kapıları hiç açılmamıştır.

Püskürtme işlemi boyunca, çözeltiler akış hızı, taban sıcaklığı, ve 0°C referans sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir. Filmlerin elde edilme özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Püskürtme işlemi bittikten sonra, çözeltilerin anahtarı kapatılıp, ısıtıcı devre dışı bırakılmıştır. Sonra sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirilip azot gazı kapatılmıştır. Bu halde elde edilen filmler birkaç saat soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sırasında atık gazların dışarı çıkması için aspiratör bir müddet açık bırakılmıştır.

Son olarak püskürtme anında çözeltinin aktığı hortumda ve püskürtme başlığında arta kalan çözelti damlacıkları deiyonize su geçirilerek temizlenmiştir. Bu geçirilen saf su, sürgülü kap içindeki bir beherde toplanmıştır.

Soğuma işlemi bittikten sonra elde edilen filmlerden homojen görünümlü olanlar seçilip, üzerlerine elektrot kaplanmak üzere petri kaplarına konulmuştur.

CdZnSSe filmleri elde edilirken hazırlanan sulu çözeltilerin konsantrasyonları Cd için  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve Zn için  $\text{ZnCl}_2$  çözeltilerinden eşit oranlarda alınarak hazırlanmıştır. Fakat 4.bölümde de belirtildiği gibi filmlerin x-ışını desenlerinden çıkan sonuçlarda bu oranın eşit olmayıp, Cd için yaklaşık %80 ve Zn için yaklaşık %20 oranlarında olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan yararlanılarak, incelenen yarıiletken film  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  olarak değerlendirilmiştir.

**Çizelge 3.1.  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  filmlerinin elde edilme özellikleri**

Filmler	Taban sıcaklığı(C°)	Azot Basıncı (kg/cm <sup>2</sup> )	Çözelti Akış hızı (ml/dk)	Püskürtme yüksekliği (cm)	Püskürtme süresi (dk)
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}$	275	0,2	2.6	29	80
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$	275	0,2	2.6	30	110
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$	275	0,2	2.6	30	120
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$	275	0,2	2.6	30	120
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$	275	0,2	2.6	29	100

### 3.4. Elde Edilen $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ Filmlerinin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerinde elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  filmlerinin kalınlıkları tartı metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi maksimum 210gr tartabilen 0.0001gr hassasiyetli AND HM-200 model elektronik terazi ile yapılmıştır. İlk olarak filmler cam taban ile tartılmış daha sonra cam taban üzerindeki film nitrik asitte tamamen çözüldükten sonra saf sudan geçirilmiştir. Boş ve temiz olan cam tabanlar tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları

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

formülü ile bulunmuştur. Burada;

$\Delta m$ , filmin kütlesi

$\rho_f$  filmin yoğunluğu

$s$ , cam tabanın yüzey alanını göstermektedir. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu, yapının kübik ve yoğunluklarının bulk değerine eşit olduğu kabul edilmiştir. Farklı bileşiklerin yoğunlukları, birim hücredeki atomların kütleleri ve birim hücre hacmi kullanılarak hesaplanmıştır.

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

**Çizelge 3.2. Elde Edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin kalınlıkları ve yoğunlukları**

Filmler	Taban Sıcaklığı(°C)	Kalınlık ( $\mu m$ )	Yoğunluk ( $g/cm^3$ )
$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$	275	1.21	4.63
$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}$	275	0.72	4.84
$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.6}Se_{0.4}$	275	0.76	5.06
$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$	275	1.05	5.27
$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$	275	0.38	5.49

## 4. $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

### 4.1. Giriş

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

Kristal katıların yapısı hakkındaki bilgiler, numunenin dış görünüşünün makroskopik veya mikroskopik olarak incelenmesinden elde edilir. Bununla birlikte görünür ışık kullanılarak yapı hakkında bilgiler elde edemeyiz. Çünkü görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklarla kıyaslandığında oldukça büyüktür. Dalga boylarının kristal içindeki boşluklarla aynı boyutta olması kristal hakkında bilgi elde etmeyi kolaylaştırmaktadır.

1912'de ilk olarak Laue, kristali x-ışınları kullanılarak incelemiştir. Çünkü x-ışınlarının dalga boyları atomik boyutla kıyaslanabilecek kadar küçüktür. Dalga boyu x-ışının dalga boyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Fakat en fazla kullanılan yöntem x-ışını kırınım desenleridir (Blakemore, 1985; Durlu, 1992).

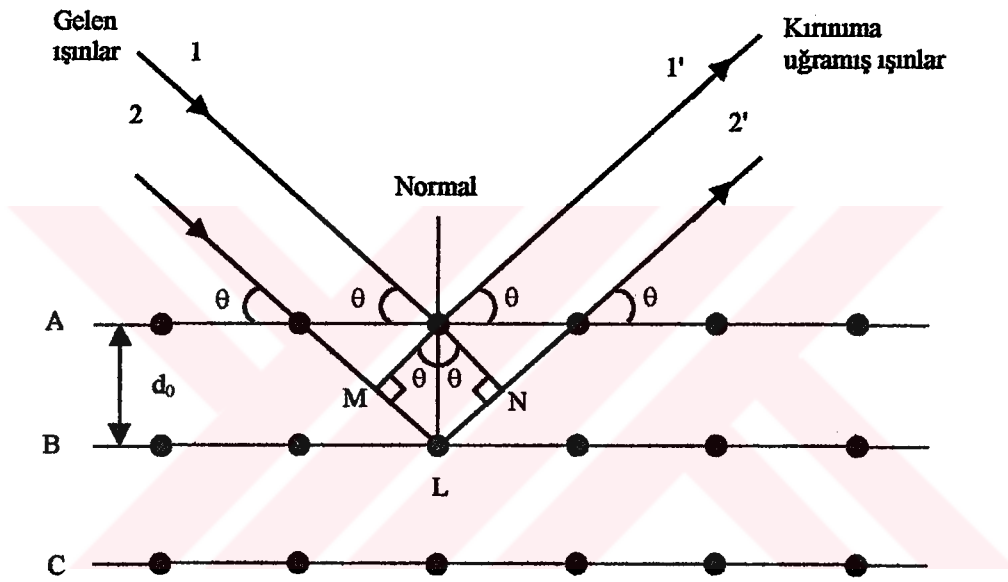
### 4.2. X-Işını Kırınımı

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

X-ışınlarının kristalde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. X-ışınları; bir kristal üzerine düşürüldükleri zaman kristaldeki atomlara ait elektronları aynı frekansta titreşmeye zorlarlar. Böylece, kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyunda ışın yayınlırlar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Aynı frekansta

ışınlar bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışımlar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışımlar yapıcı ve yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışımlar, fotoğraf filmi üzerinde desen oluştururlar.

Kristal yapının incelenmesinde Bragg yasasından yararlanılır. Bu yasaya göre, monokromatik x-ışınları kristalin paralel düzlemlerine  $\theta$  açısı yaparak gelsin ve atomların paralel düzlemleri arasındaki uzaklıkta  $d_0$  olsun. Kristale giren x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, x-ışınları atomlardan  $\theta$  açısı yaparak yansıyacaktır. Bu durum Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması

Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkileyebilirler. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi girişim kuvvetlendirici ise 1 ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır. O halde, yol farkı,

$$\text{Yol Farkı} = \overline{ML} + \overline{LN} = d_0 \sin \theta + d_0 \sin \theta \quad (4-1)$$

ile verilir. Buradan,

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

yazılır. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada,

$d_0$ , kristal düzlemleri arası mesafe

$n$ , 1,2,3... değerlerini alabilen bir tam sayı

$\lambda$ , ışının dalga boyudur.

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

X-ışını kırınım verileri üç değişik yöntem kullanılarak belirlenir. Bu yöntemler arasındaki farklılıklar kullanılan numune ve ışıktan kaynaklanmaktadır. Bu yöntemler, döner kristal yöntemi, Laue yöntemi ve toz yöntemidir.

Döner kristal yönteminde, yaklaşık 1mm boyutlarında tek kristal kullanılır. X-ışınları bir kolimatör yardımı ile inceltirilerek döner bir eksen üzerine takılı olan örnek kristal üzerine düşürülür ve kırınımına uğrayarak kristalden çıkan demet kristalin etrafında sarılı olan bir fotoğraf filmi üzerine kayıt edilir. Bu metodun sağladığı en büyük avantaj, ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımaları birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir.

Laue yönteminde, ince silindirik bir kolimatörden geçirilerek küçük bir çap ile elde edilen x-ışını demeti örnek kristal üzerine düşürülür. X-ışını demeti heterojen olarak kullanılır yani beyaz ışınım söz konusudur. Sonuçta, kristaldeki her bir düzlem takımı için Bragg şartını sağlayacak, bir beyaz ışınım dalga boyu olacaktır. Daha sonra kırınımına uğramış ışın fotoğraf plakalarına kaydedilir ve bu plakalardan kristalin yönelmesi, içerisindeki yapı kusurları gibi özellikler Laue desenleri yardımı ile bulunabilir. Numune olarak yaklaşık 1mm boyutlarında tek kristal kullanılır.

Toz yönteminde, toz haline getirilmiş kristal örnekleri pek çok sayıda olacak şekilde bir arada toplanır. Sonra üzerlerine belirli bir doğrultudan tek dalga boyulu x-ışınları düşürülür. Oluşan kırınımı pek çok doğrultuda ve yönelmede yerleşmiş kristal tozları içine düşünülürse, sonuçta her biri kristal örgü düzlemlerinin belirli bir takımına ait olacak şekilde ortaya çıkmış bir çok koni oluşacaktır. Sonra bu koniler fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Bragg kanunu ile verilen eşitlik kullanılarak  $d_0$  mesafesi hesaplanır ve kristal yapı belirlenir. Piklerdeki şiddetlerin, dar ve keskin olması, kristallenmenin iyi olduğu anlamına

gelir. Bu metodun en büyük avantajı tek (single) kristal kullanmadan kırınım desenlerini bulmayı mümkün kılmasıdır

Spray-pyrolysis yöntemi ile elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin kristal yapıları, toz yöntemi ile oluşturulan x-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir.

#### 4.3. $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Rigaku Rint 2000 serisi X-Ray Diffractometer model x-ışını cihazında  $\lambda=1.5405\text{\AA}$  dalga boylu  $CuK_{\alpha}$  ışını kullanılarak  $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$  sınır değerlerinde incelenmiştir. Bu desenlerin incelenmesinden, filmlerin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir.

Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde pik şiddetleri ve genişlikleri filmler arasında farklılıklar ortaya çıkarmaktadır. Şiddetleri büyük ve genişlikleri küçük olan piklerde kristallenme iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan piklerde kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Bu çalışmada elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerinde parantez içinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri ve parantez yanında da hangi kristale ait olduğu belirtilmiştir.

Şekil 4.2'de  $275 \pm 5^{\circ}C$  taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$  filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$  filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir ve hegzagonal yapıda  $(Cd_{7.23}Zn_{2.77})S_{10}$ , monoklinik yapıda  $ZnCl_2$  ve kübik yapıda  $CdS$  bileşiklerine ait pikler tespit edilmiştir. Bu kırınım desenindeki en şiddetli pik  $2\theta=29.18^{\circ}$ 'deki  $ZnCl_2$  bileşiğine ait olan piktir. Diğer pikler ise zayıf şiddetlidir.

Şekil 4.3'de  $275 \pm 5^{\circ}C$  taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}$  filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}$  filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Ve hegzagonal yapıda  $(Zn_{0.78}Cd_{0.22})S_{10}$ , hegzagonal yapıda  $ZnSe$ , hegzagonal yapıda  $ZnSe_{0.5}CdS_{0.5}$  bileşiklerine ait pikler tespit edilmiştir. Bu kırınım desenindeki en şiddetli pik  $2\theta=27.48^{\circ}$ 'deki  $ZnSe$  bileşiğine ait piktir. Diğer pikler ise zayıf şiddetlidir.

Şekil 4.4'te  $275 \pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$  filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$  filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir ve hegzagonal yapıda  $(\text{Cd}_{7.23}\text{Zn}_{2.77})\text{S}_{10}$ , hegzagonal yapıda ZnSe, hegzagonal yapıda ZnO, hegzagonal yapıda  $(\text{Cd}_{8.05}\text{Zn}_{1.95})\text{S}_{10}$ , hegzagonal yapıda  $\text{ZnSe}_{0.5}\text{CdS}_{0.5}$  bileşiklerine ait pikler tespit edilmiştir. Kırınım desenindeki en şiddetli pik  $2\theta = 27.12^\circ$ 'deki ZnSe bileşiğine ait piktir. Bu kırınım deseninde pik şiddetlerinin diğerlerine göre büyük olması kristallenmenin iyi olduğu anlamını taşımaktadır.

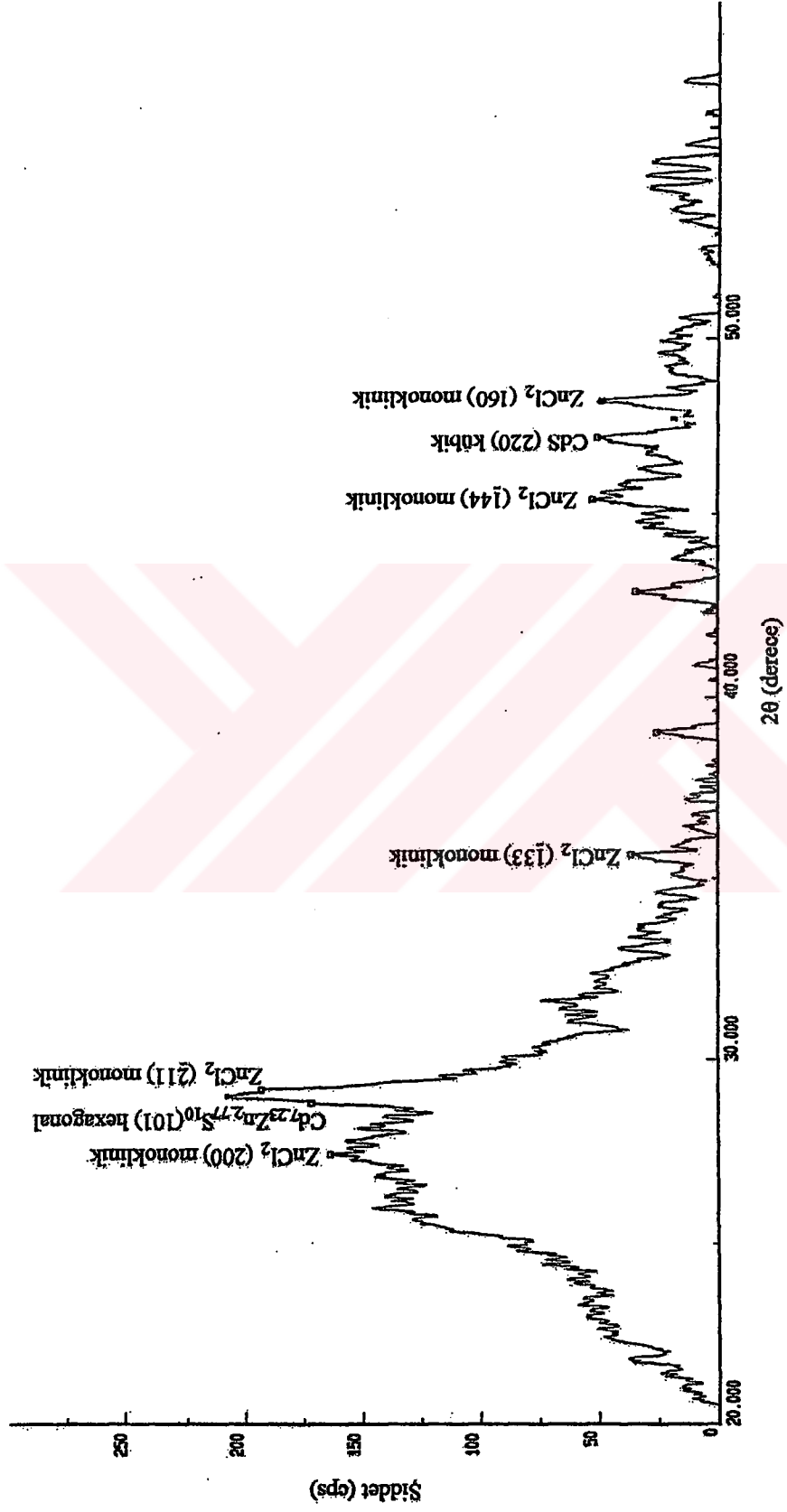
Şekil 4.5'de  $275 \pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$  filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$  filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca hegzagonal yapıda ZnO, hegzagonal yapıda  $\text{ZnSe}_{0.5}\text{CdS}_{0.5}$  ve hegzagonal yapıda  $(\text{Cd}_{7.23}\text{Zn}_{2.77})\text{S}_{10}$ , hegzagonal yapıda ZnSe bileşiklerine ait pikler yer almaktadır. Kırınım desenindeki en şiddetli pik  $2\theta = 27.18^\circ$ 'deki ZnSe bileşiğine ait piktir. Diğer pikler ise zayıf şiddetlidir.

Şekil 4.6'da  $275 \pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$  olan filme ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$  filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir ve hegzagonal yapıda  $(\text{Cd}_{8.05}\text{Zn}_{1.95})\text{S}_{10}$ , monoklinik yapıda Se, hegzagonal yapıda CdSe ve hegzagonal yapıda  $\text{ZnSe}_{0.5}\text{CdS}_{0.5}$  bileşiklerine ait pikler yer almaktadır. Kırınım desenindeki en şiddetli pik  $2\theta = 28.94^\circ$ 'deki  $(\text{Cd}_{8.05}\text{Zn}_{1.95})\text{S}_{10}$  bileşiğine ait piktir. Diğer pikler ise zayıf şiddetlidir.

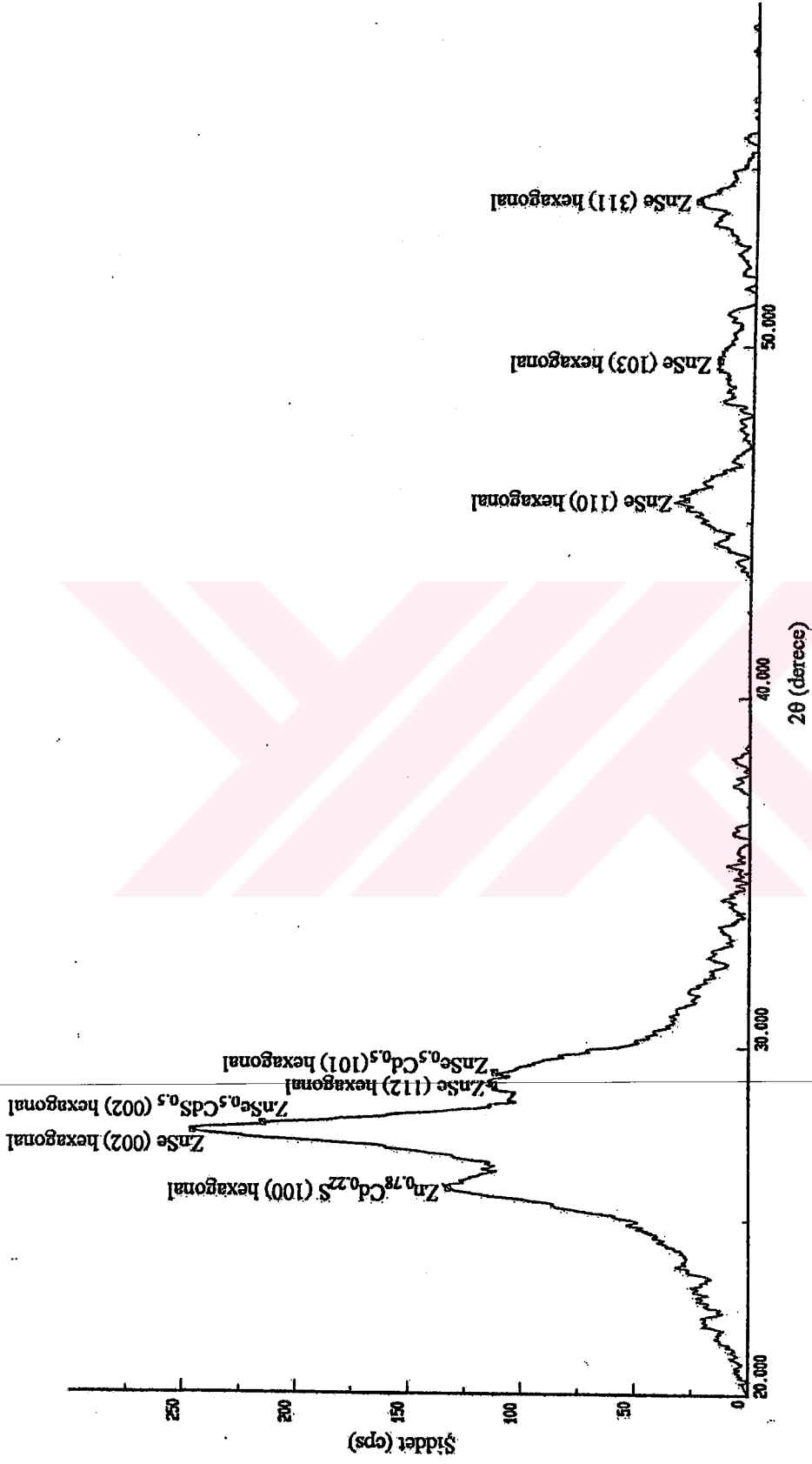
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$  filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinin hemen hemen hepsinde aynı derecelerde aynı piklere rastlanılmıştır. Bu piklerden bazıları şiddetli bazıları ise zayıftır.  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$  filmlerinin x-ışını kırınım deseni sonuçları literatürdeki CdZnSSe filmleri ve benzer yapıdaki filmlerin sonuçları ile uyum içindedir (Venugopal ve ark., 1995; Venugopal ve ark., 1995; Vijayalakshmi ve ark., 1994; Venugopal ve ark., 1996a; Chu ve ark., 1992; Gupta ve ark., 1995; Ray ve ark., 1998; Chaudhari ve ark., 1992; Afifi ve ark., 1995; Mathew ve ark., 1995; Lewis ve ark., 1986; El-Sherif ve ark., 1996). Ancak bizim elde ettiğimiz x-ışını kırınım desenlerindeki pik şiddetleri literatürdeki pik

şiddetlerinden daha az şiddetlidir. Bu sonucun filmlerin spray-pyrolysis yöntemi ile elde edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

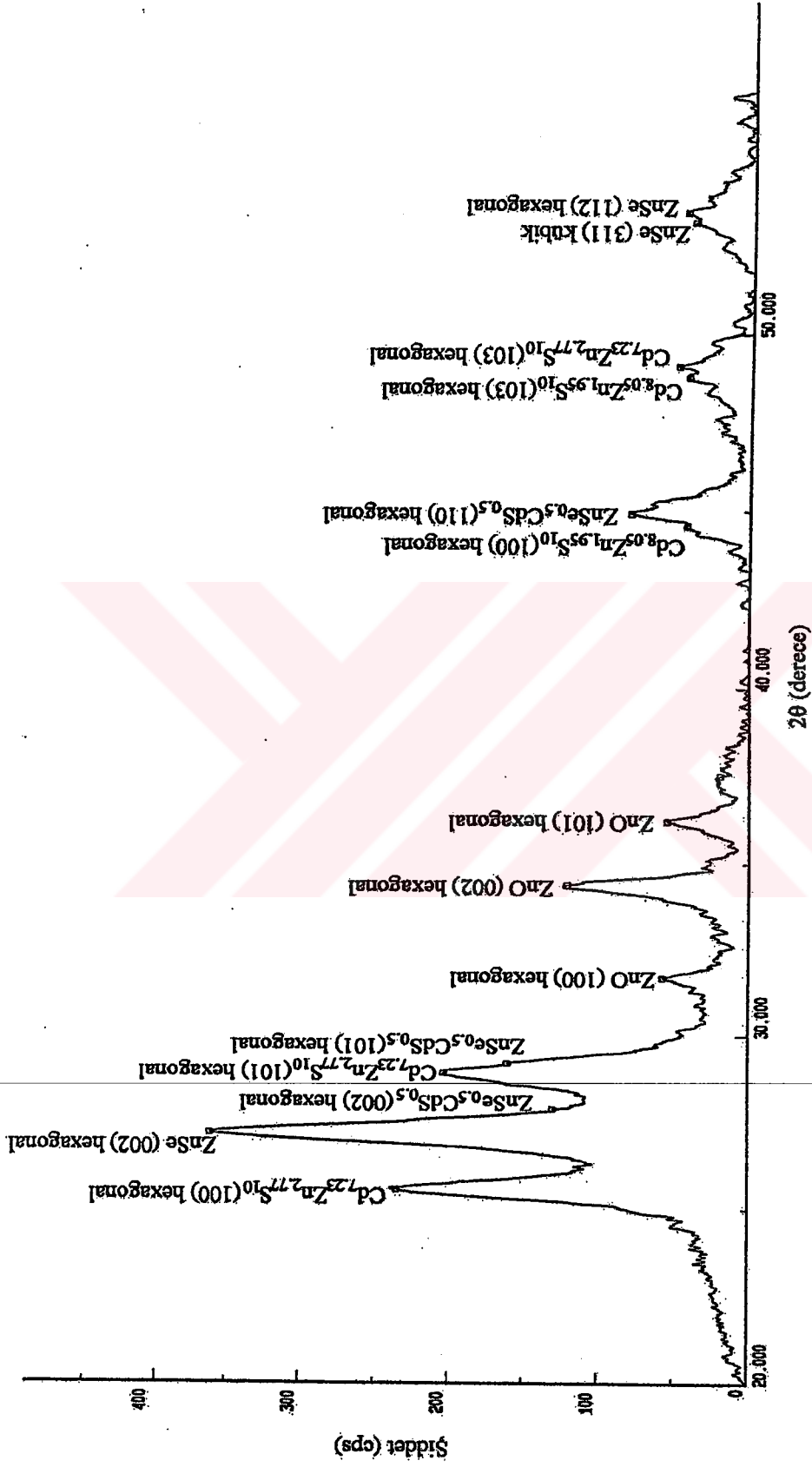
Hekzagonal yapıdaki  $(\text{Cd}_{7.23}\text{Zn}_{2.77})\text{S}_{10}$  için kristalografik örgü parametreleri  $a=4.042\text{Å}$ ,  $c=6.588\text{Å}$ , hekzagonal yapıdaki ZnSe için  $a=3.996\text{Å}$ ,  $c=6.55\text{Å}$ , hekzagonal yapıdaki  $(\text{Cd}_{8.05}\text{Zn}_{1.95})\text{S}_{10}$  için ise  $a=4.096\text{Å}$ ,  $c=6.621\text{Å}$  ve hekzagonal yapıdaki  $\text{ZnSe}_{0.5}\text{CdS}_{0.5}$  için  $a=4.048\text{Å}$ ,  $c=6.565\text{Å}$  olduğu ASTM kartlarından ve literatürden belirlenmiştir (Vijayalakshmi ve ark., 1994).



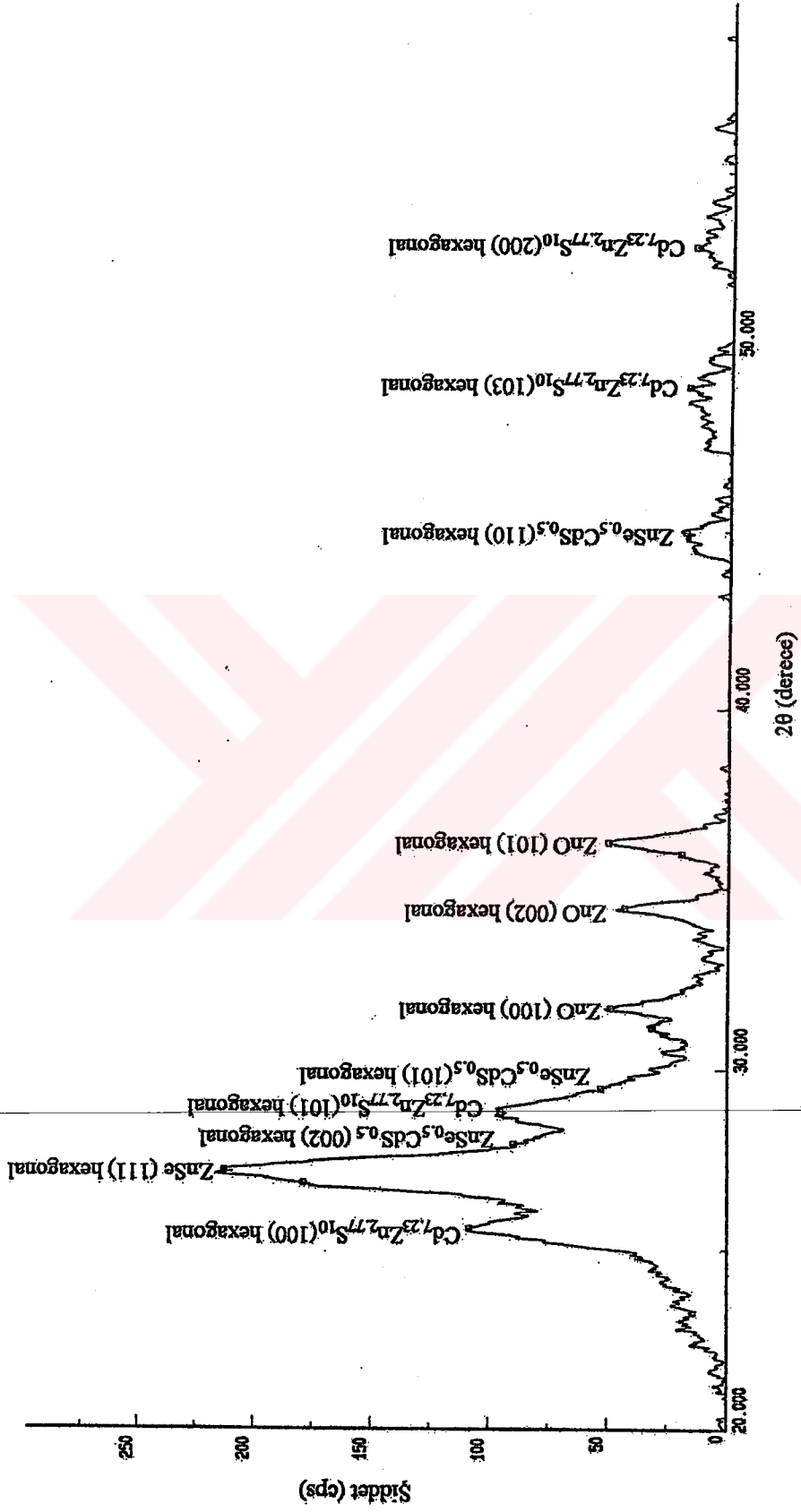
Şekil 4.2. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}$  filmine ait x-ışını kırınım deseni



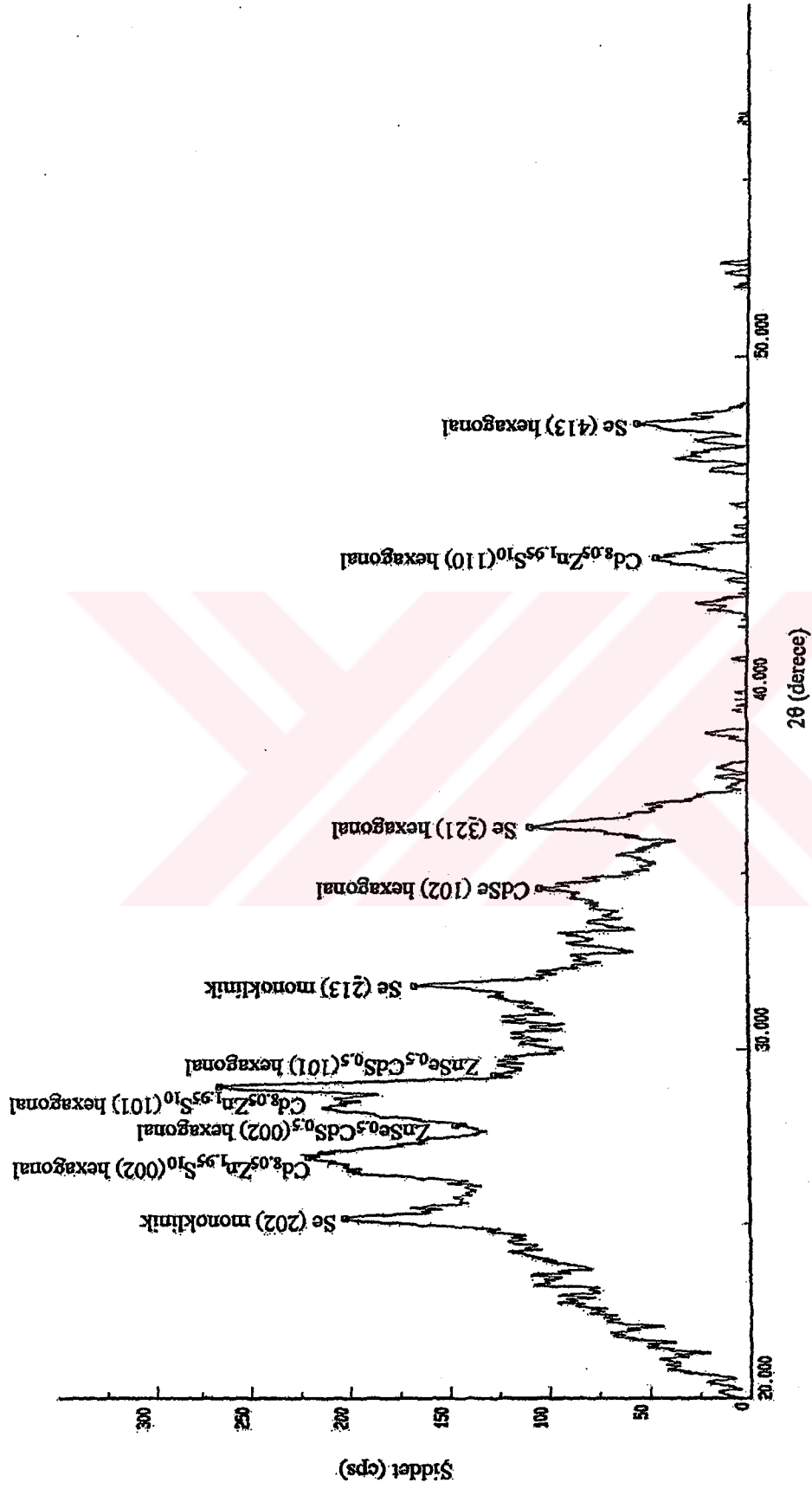
Şekil 4.3. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}Se_{0.6}$  filmine ait x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.4.  $275 \pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$  filmine ait x-ışın kırınım deseni



Şekil 4.5. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$  filmine ait x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.6 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.27}\text{Se}_{0.8}$  filmine ait x-ışını kırınım deseni

## 5. Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>1-x</sub>Se FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

### 5.1. Giriş

Yarıiletkenlerin band yapılarını belirlemek için en yaygın ve belkide en basit metot, optik absorpsiyon yöntemidir. Absorpsiyon, yarıiletkene gelen elektromagnetik dalga ile maddedeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır. Absorpsiyon işleminde enerjisi belli bir foton bir elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Bu yüzden bu spektrumdan mümkün olan tüm geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir.

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

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5-1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

$I_0$ , materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddetini

$I$ ,  $x$  kalınlıklı materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini

$\alpha$ , lineer absorpsiyon katsayısını göstermektedir.

Eğer absorpsiyon  $L(h\nu)$  ışık şiddetindeki azalma hızına göre tanımlanırsa  $\alpha(h\nu)$  katsayısı,

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad (5-2)$$

ile ifade edilir. Denklem (5-1)'den görüldüğü gibi lineer absorpsiyon katsayısı büyüdükçe materyali geçen ışın şiddeti de o derece azalacaktır (Pankove, 1971).

## 5.2. Temel Absorpsiyon Olayı

Temel absorpsiyon olayı banddan banda geçişi temsil eder. Temel absorpsiyon, absorpsiyonda hızlı bir artış olarak kendini gösterir ve bu yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır (Pankove, 1971).

Temel absorpsiyon olayında bir elektron materyale gelen ışıktan bir foton absorplayarak valans bandından iletim bandına geçer. Bunun için fotonun enerjisi yasak enerji aralığına en az eşit veya ondan büyük olması gerekir. Bu nedenle gelen fotonun frekansı  $\nu$ ,

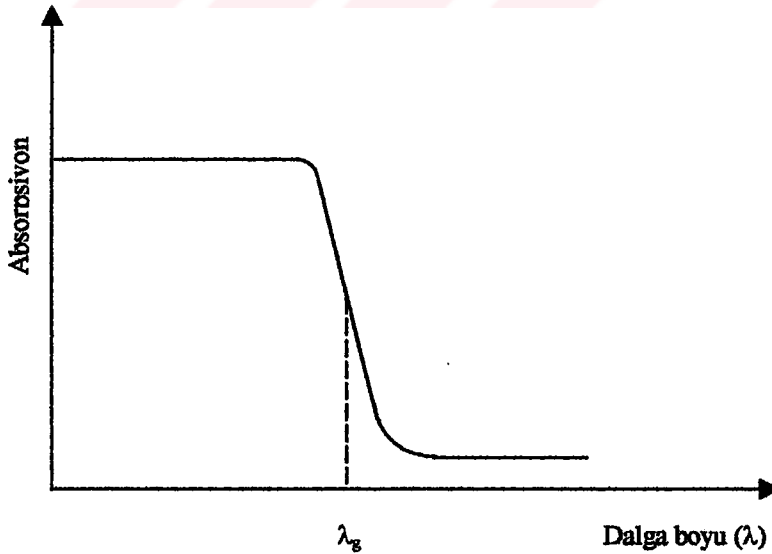
$$\nu \geq E_g / h \quad \text{veya} \quad \nu \geq \nu_0 \quad (5-3)$$

olmalıdır.  $\nu_0 \geq E_g / h$  frekansı absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır. Burada;

$E_g$ , yasak enerji aralığı

$c$ , ışık hızıdır.

Yarıiletken için temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.1'de görülmektedir. Şekil 5.1'den görüldüğü gibi  $\lambda_g$  ( $\lambda_g = hc/E_g$ ) dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenir ve  $\lambda_g$  den sonra bir denge değerine ulaşır.



Şekil 5.1. Bir yarıiletkente temel absorpsiyon spektrumu

Yarıiletken materyal  $\lambda_g$  dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.

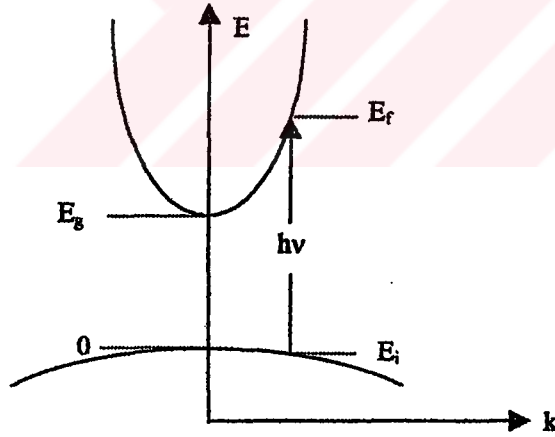
Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

### 5.2.1. Direkt bant geçişi

Direkt bant geçişlerinde yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı  $\vec{k}$  değerinde ise geçişler direkt olmaktadır ( $\Delta\vec{k}=0$ ). Bu geçiş Şekil 5.2'de görülmektedir. Şekil 5.2'ye göre yarıiletkende  $E_i$  ilk durum,  $E_f$  son durum enerji seviyesi ise,

$$E_f = hv - E_i \quad (5-4)$$

ile verilmektedir.



Şekil 5.2. Bir yarıiletkende direkt bant geçişinin şematik gösterimi

Parabolik bantlarda,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0^*} \quad (5-5)$$

ve

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

ile verilir. Denklem (5-5) ve denklem (5-6)'yı denklem (5-4)'te yerine yazarsak,

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

bağıntısı elde edilir. Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hole etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ , gelen fotonun enerjisine,

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

ifadesiyle bağlıdır. Burada;

$A^*$  bir sabittir ve

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

bağıntısı ile verilir. Direkt bant geçişinde  $\alpha$  ile  $h\nu$  arasındaki bağıntı,

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

ile verilir. Burada;

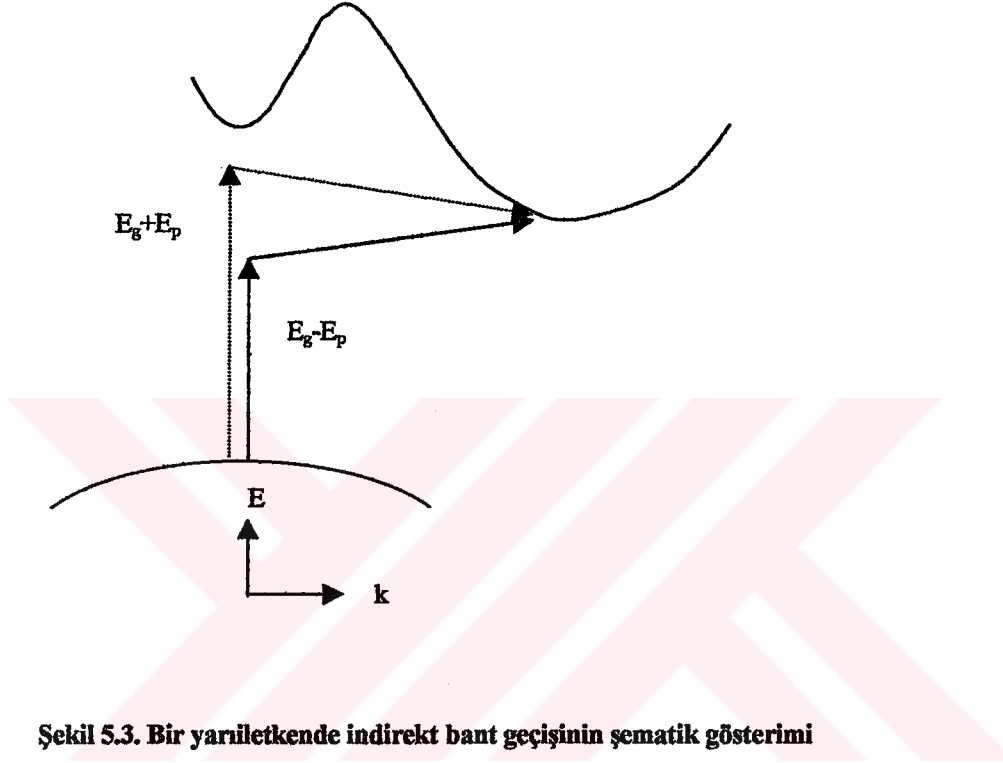
$n$ , 1/2 (izinli geçiş) veya 3/2 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabit

$n_0$ , kırılma indisidir.

Ayrıca denklem (5-10)'da  $\alpha h\nu$ 'yu sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerini vermektedir (Pankove, 1971; Mott ve Davis, 1971).

### 5.2.2. İndirekt bant geçişi

Yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı  $\vec{k}$  değerine karşılık gelmiyorlarsa ( $\Delta\vec{k} \neq 0$ ) geçişler indirekt olarak adlandırılır (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişinin şematik gösterimi

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

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \quad (\text{Emisyon için}) \quad (5-11)$$

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p \quad (\text{Absorpsiyon için}) \quad (5-12)$$

ile verilir. Burada;

$E_p$ , fonon enerjisidir.

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

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

ile verilir. Fonon emisyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı  $h\nu > E_g + E_p$  için,

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

ile verilir. Hem fonon emisyonu hemde fonon absorpsiyonu olduğu zaman  $\alpha$  ile  $\nu$  arasındaki bağıntı,

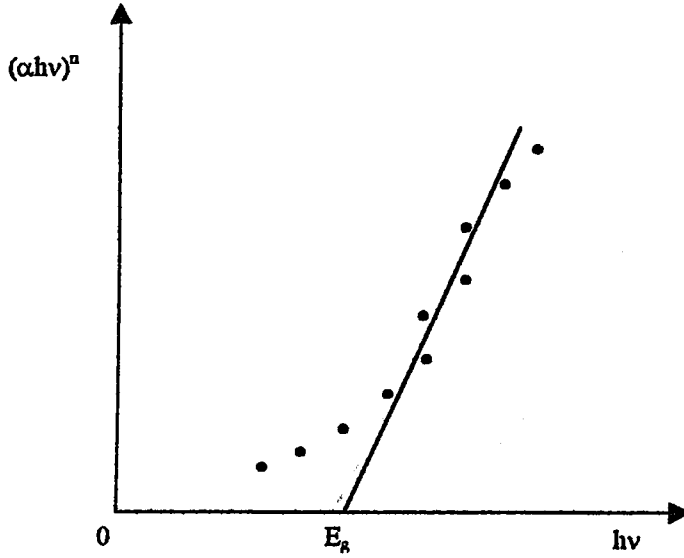
$$n_0 \alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g - E_p)^n}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g + E_p)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (5-15)$$

ile verilir. Burada;

$n$ , indirekt bant geçişli bir yarıiletken için 2 (izinli geçiş) veya 3 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir (Pankove, 1971; Mott ve Davis, 1971).

### 5.3. $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde  $(\alpha h\nu)^n$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre değişimi çizilir (Şekil 5.4). Grafiğin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^n = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığı değerini verir.  $n$  değeri 2 ise materyal direkt bant aralığına sahiptir,  $n$  değeri  $\frac{1}{2}$  ise materyal indirekt bant aralığına sahiptir.

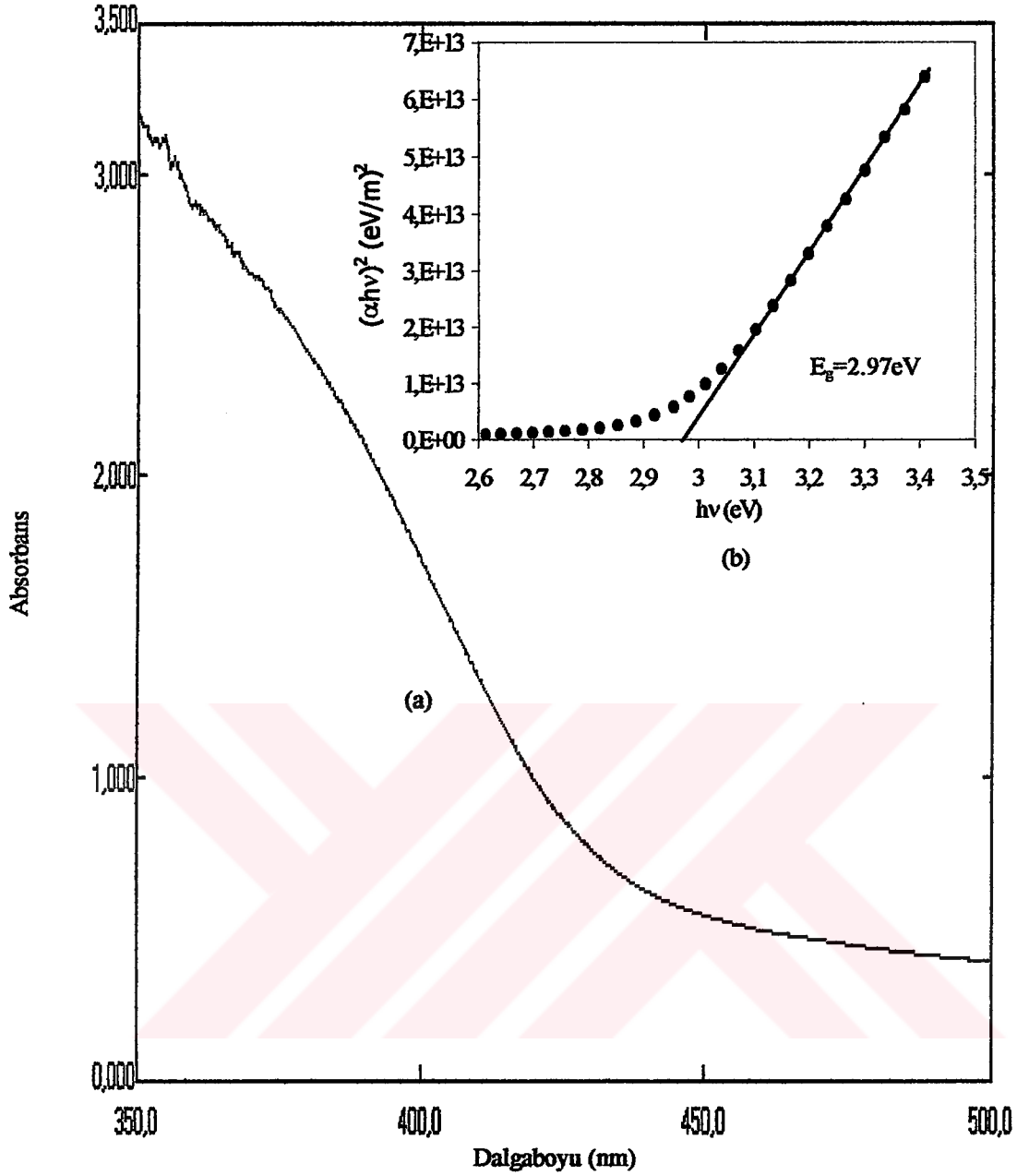


Şekil 5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi

Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları 200-900nm arasında tarama bölgesi olan Shimadzu UV-2101 PC UV-VIS Scanning Spectrophotometer cihazından elde edilmiştir.

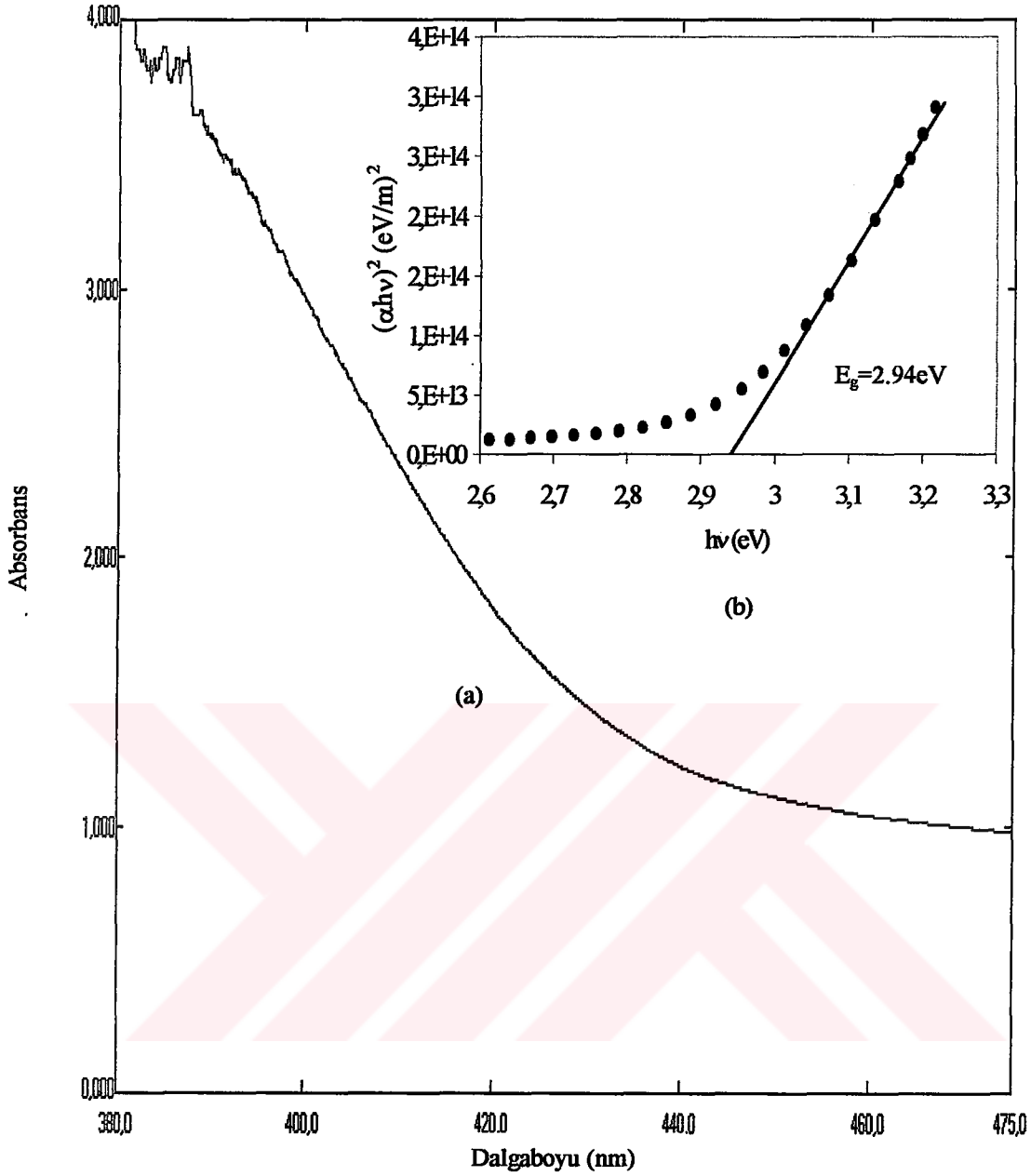
$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak ve denklem (5-10) kullanılarak  $(\alpha hv)^2$ 'nin  $(hv)$ 'ye karşı grafikleri çizilmiştir. Direkt geçişlerin gözlemlendiği bölgelerde bir doğru elde edileceğinden bu doğrunun  $hv$  eksenini  $(\alpha hv)^2=0$ 'da kestiği noktanın  $(hv-E_g)=0$  ve  $hv=E_g$  enerji değerinden o yarıiletkenin yasak enerji aralığı tayin edilmiştir. Bu hesaplamalar denklem (5-10) ve denklem (5-15)'deki  $n$ 'nin mümkün olan bütün değerleri için yapılmıştır. Elde edilen filmlerin direk bant geçişli oldukları ve yasak enerji aralıklarının 2.97-2.38eV arasında değiştiği belirlenmiştir.

Şekil 5.5'te  $275 \pm 5^\circ C$  taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$  yarıiletken filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve  $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 450nm dalga boyundan



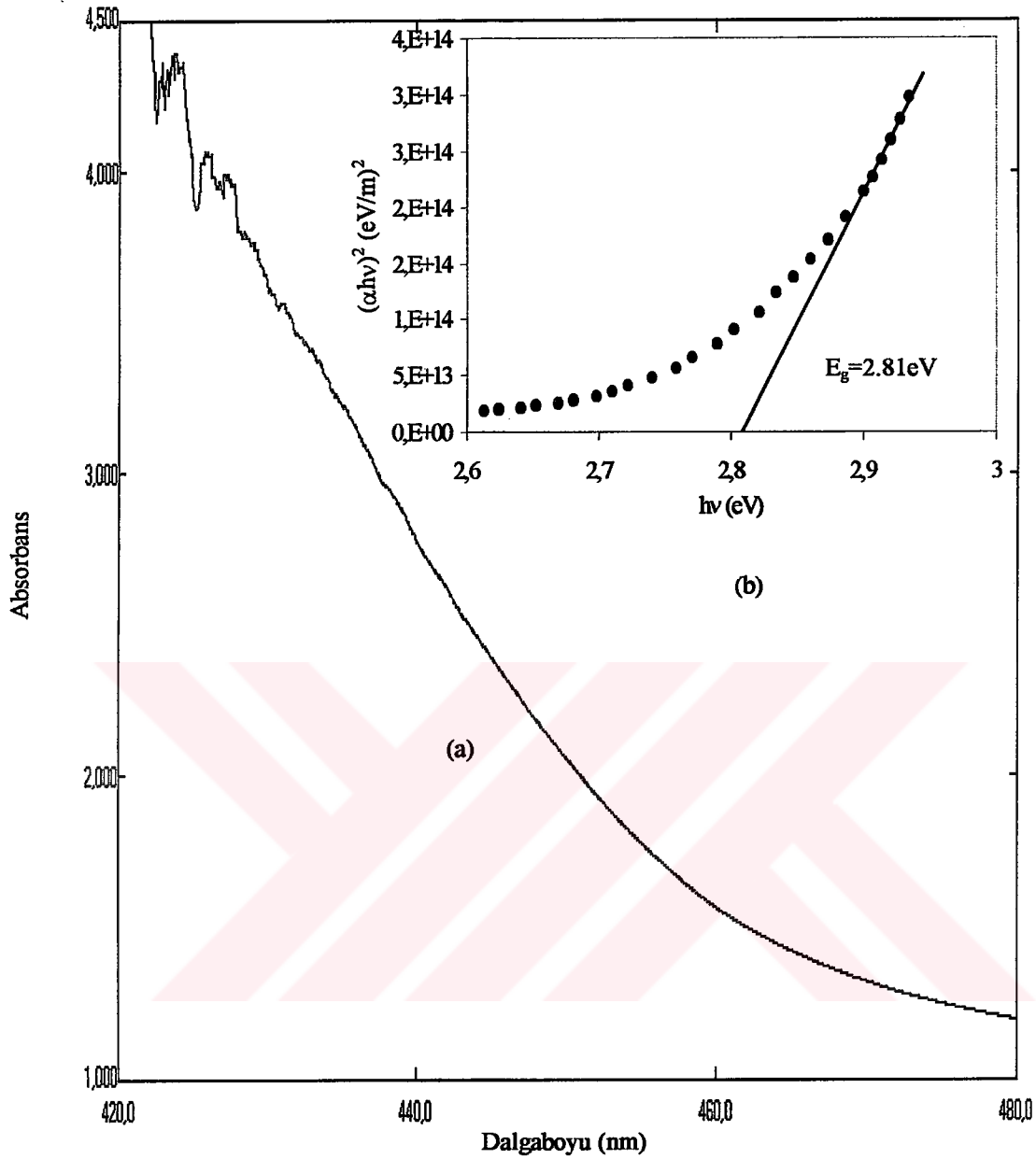
Şekil 5.5.  $275 \pm 5^\circ C$  taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$  filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi

başlayarak 350nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu absorpsiyon sınırının dışında 450nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında materyal hemen hemen geçirgen, 350nm dalga boyundan küçük dalga boylarında ise kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermiştir (Şekil 5.5.a). Şekil 5.5.b.'deki grafiğin lineer kısmının  $hv$  eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı  $E_g = 2.97 eV$  olarak bulunmuştur.



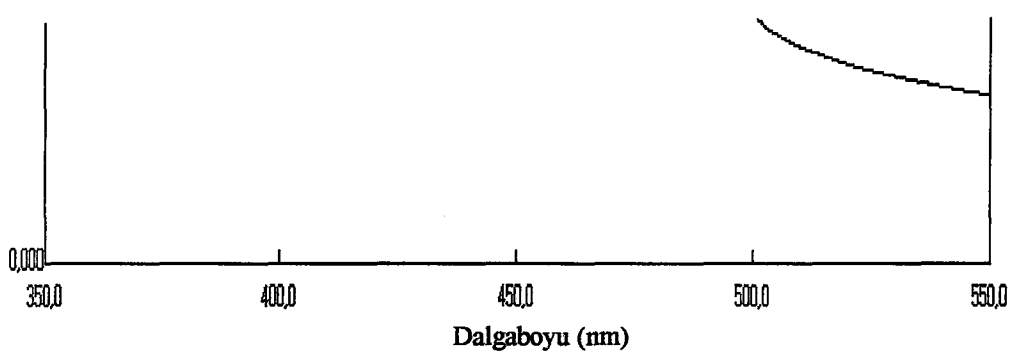
Şekil 5.6.  $275 \pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$  filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi

Şekil 5.6'da  $275 \pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$  filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede de  $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 440nm dalga boyundan foton enerjisine bağlı olarak 380nm dalga boyuna kadar yavaş yavaş artmıştır (Şekil 5.6.a). Şekil 5.6.b.'deki grafikten yasak enerji aralığı 2.94eV olarak bulunmuştur.



Şekil 5.7. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.6}Se_{0.4}$  filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi

Şekil 5.7'de 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.6}Se_{0.4}$  filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve  $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 480nm dalga boyundan foton enerjisine bağlı olarak 420nm dalga boyuna kadar keskin bir artış göstermiştir. Şekil 5.7.b.'deki grafikten yasak enerji aralığı 2.81eV olarak bulunmuştur.

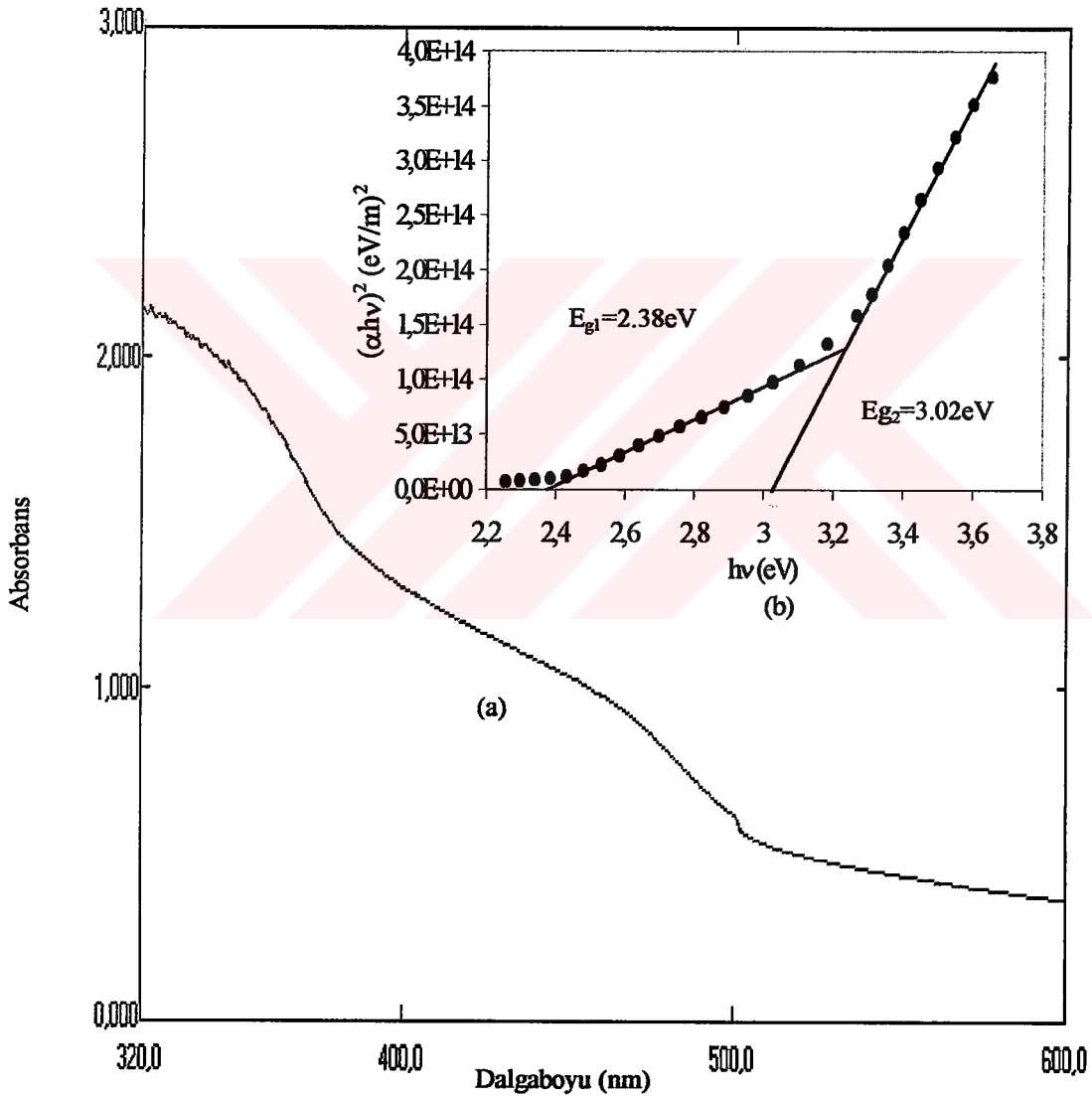


**Şekil 5.8. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub> filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi**

Şekil 5.8'de 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub> filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve  $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.8.a'da temel absorpsiyon spektrumunda iki absorpsiyon bölgesi tespit edilmiştir. Film üzerine gelen ışık önce büyük dalgaboylarında, sonra da küçük dalgaboylarında soğurulmuştur. Bunların her ikisi de ayrı ayrı temel absorpsiyon sınırı olarak dikkate alınmış ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Küçük dalgaboyları için  $E_{g1}=2.43\text{eV}$  ve

büyük dalgalıyıları için  $E_{g2}=3.02\text{eV}$  olarak bulunmuştur. Absorpsiyon spektrumunda gözlenen iki absorpsiyon bölgesi oluşumu, nanokristal (nanostructure) yapının söz konusu olduğu düşünülerek değeriendirilebilir (Rolo ve ark., 1996). Çift yasak enerji aralığının bulunması yariletken filmin içinde iki farklı yapının bir arada bulunduğunu göstermektedir (Baykul ve ark., 1998).

Şekil 5.9'da  $275\pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$  filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir.



Şekil 5.9.  $275\pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$  filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$  değişimi

Şekil 5.9.a'da temel absorpsiyon spektrumunda iki absorpsiyon bölgesi tespit edilmiştir. Film üzerine gelen ışık önce büyük dalgalı boylarında, sonra da küçük dalgalı boylarında soğurulmuştur. Bunların her ikisi de ayrı ayrı temel absorpsiyon sınırı olarak dikkate alınmış ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Küçük dalgalı boyları için  $E_{g1}=2.38\text{eV}$  ve büyük dalgalı boyları için  $E_{g2}=3.02\text{eV}$  olarak bulunmuştur. Bu filmde de absorpsiyon spektrumunda gözlenen iki absorpsiyon bölgesi oluşumu için, nanokristal (nanostructure) yapının söz konusu olduğu düşünülebilir (Rolo ve ark., 1996). Çift yasak enerji aralığının bulunması yarıiletken filmin içinde iki farklı yapının bir arada bulunduğunu göstermektedir (Baykul ve ark., 1998).

Çizelge 5.1'de  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  filmleri için bulunan yasak enerji aralıkları verilmiştir.

**Çizelge 5.1 Elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  filmlerinin hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri**

Filmler	$E_g$ (eV)
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}$	2.97
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$	2.94
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$	2.81
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$	2.43
	3.02
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$	2.38
	3.02

Elde edilen filmlerin temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak hesaplanan Çizelge 5.1'deki yasak enerji aralığı değerlerine bakıldığında, Selenyum katkı oranının artırılmasının yasak enerji aralığı değerlerini düşürdüğü görülmüştür. Bu sonuçlar daha önce yayınlanmış olan  $\text{CdZnSSe}$  filmleri ve benzer yapıdaki filmler ile uyum içindedir (Ray ve ark., 1998; Vijayalakshmi ve ark., 1994; Venugopal ve ark., 1995; Venugopal ve ark., 1996a; Venugopal ve ark., 1996b; Feng ve ark., 1993).

## 6. Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> FİLMLERİNİN DC İLETKENLİĞİ

### 6.1. Giriş

Yarıiletken materyallerin elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için yarıiletken materyale dışardan metal elektrotlar yoluyla metal kontaklar oluşturulmalıdır. Metal kontak olarak farklı iş fonksiyonuna sahip altın, gümüş, bakır, indiyum gibi metaller kullanılır. İş fonksiyonu, materyalden bir elektron koparabilmek için gerekli minimum enerji miktarıdır ve  $\phi$  ile sembolize edilir (Sze, 1981). Bu değer Gümüş (Ag) için 4.26eV, Alüminyum (Al) için 4.28eV, Altın (Au) için 5.1eV, Nikel (Ni) için 5.15eV'dur (Neamen, 1997).

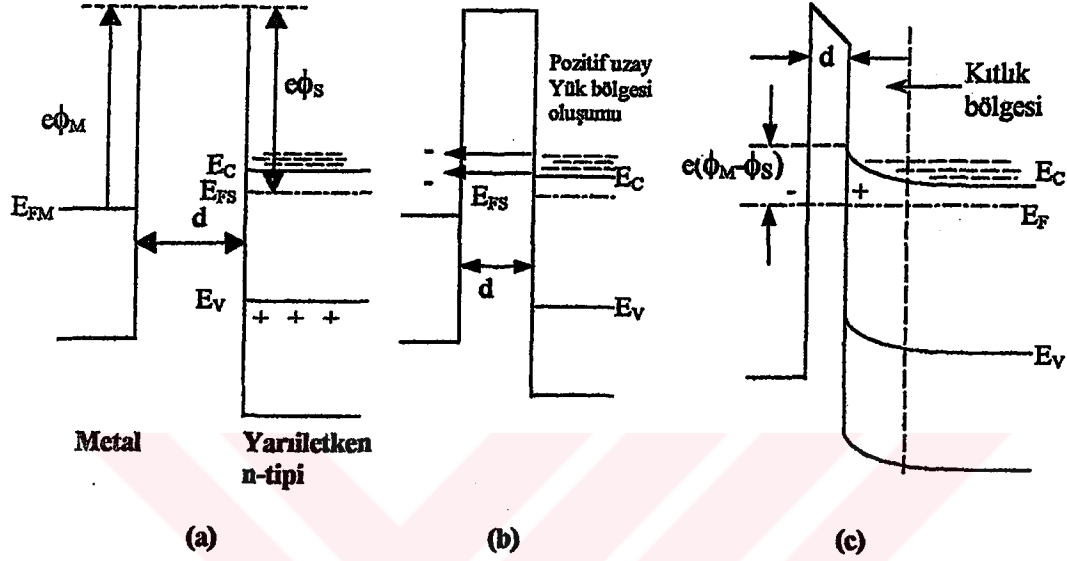
Metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulması ile yarıiletken materyallerin akım-voltaj karakteristikleri hakkında bilgi elde edinilebilir. Bu çalışmalar sonucunda yarıiletkenin iletim özelliği (ohmik, space charge limited, Poole-Frenkel, Schottky conductivity gibi) belirlenebilmektedir. Space charge limited iletim özelliği gösteren yapıların akım-voltaj karakteristiklerinden yararlanılarak yarıiletkenin serbest taşıyıcı yoğunluğu, tuzak enerji seviyesi, tuzak yoğunluğu, taşıyıcı mobilitesi ve iletkenliği hakkında bilgi sahibi olunabilir.

### 6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar

Metal-yarıiletken sistemler en eski yarıiletken aletler arasında yer alır. Metal-yarıiletken doğrultucu sistemler üzerine ilk sistematik araştırmalar Braun tarafından 1874'de yapılmıştır. Braun, yüzey durumları ile ilgilenmiş ve uygulanan voltajın polaritesinin toplam dirence bağımlılığını araştırmıştır. 1904'de çeşitli nokta-kontak doğrultucuların pratikteki uygulamaları ile ilgilenilmiş, 1931'de ise Wilson, katılardaki bant teorisini yarıiletkenlerde iletim teorisine uygulamıştır. 1938'de Schottky, metal-yarıiletken kontaklardaki potansiyel engelini önermiştir.

Metal-yarıiletken kontakların alan-etkin transistörlerin gate elektrotları (MESFET), güneş pilleri, mikrodalga uygulamaları gibi bir çok uygulama alanı vardır (Sze, 1981).

Yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan büyük veya küçük olmasına göre iki şekilde metal-yarıiletken kontak oluşur. Şekil 6.1'de metal-(n-tipi) yarıiletken arasındaki kontak görülmektedir. Burada metalin iş fonksiyonu  $\phi_M$ , yarıiletkenin iş fonksiyonu  $\phi_S$ 'den büyüktür.



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

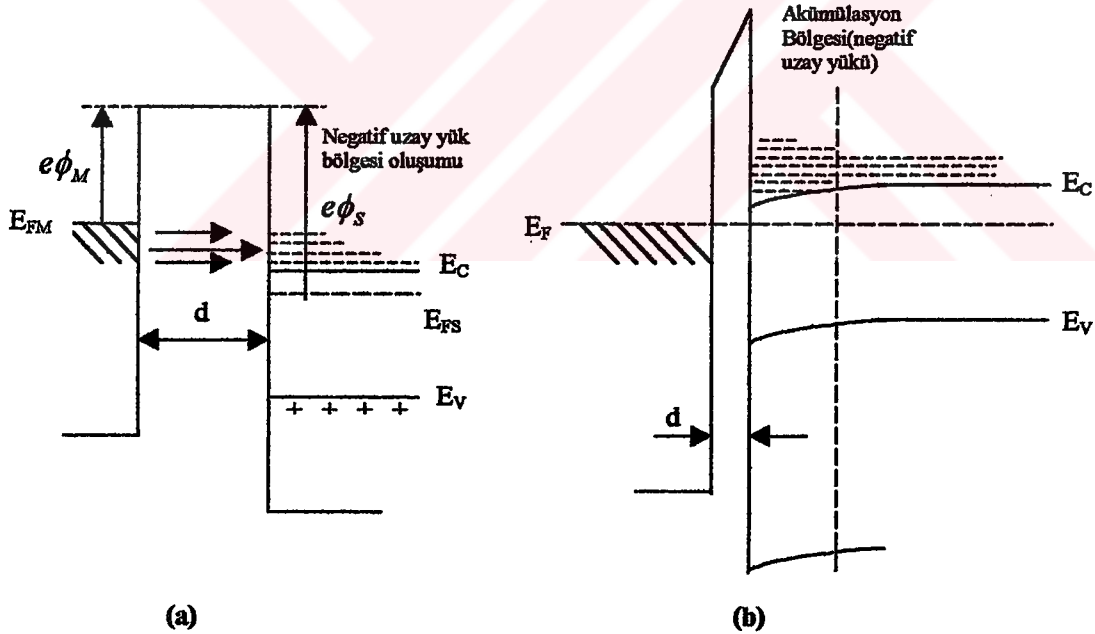
Şekil 6.1.a'dan görüldüğü gibi metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyük olduğu için, metalin Fermi enerjisi yarıiletkenin Fermi enerjisinden  $e(\phi_M - \phi_S)$  kadar aşağıdadır. Başlangıçta elektron geçişi olmayacaktır. Çünkü iki materyal arasındaki uzaklık elektronların tünellemesine izin vermeyecek kadar büyüktür.

Şekil 6.1.b'den görüldüğü gibi, metal-yarıiletken arasındaki uzaklık elektronların yarıiletkenden metale geçmesine yetecek kadar azaltılacak olursa, elektronlar metale engelden tünelleyerek geçeceklerdir. Böylece yarıiletkenin Fermi enerjisi metale göre düşecek ve iki materyalin Fermi enerjileri eşitlenecektir. Yarıiletkende kontak potansiyel farkından dolayı elektrik alan değeri artacaktır. Dolayısıyla yarıiletkenin iç kısımlarında, iletim bandının alt sınırında durgun olan bir elektronun potansiyel enerjisi yüzeydeki bir elektronun potansiyel enerjisinden  $e(\phi_M - \phi_S)$  değeri kadar farklı olacak ve bu nedenle yarıiletkenin yüzeyindeki iletim ve valans bant sınırları Şekil 6.1.c'deki gibi Fermi enerjisi seviyesine göre kavis çizeceklerdir. Böylece materyallerin Fermi

enerji seviyeleri çakıştığında yarıiletkenin ara yüzeyi yakınında net taşıyıcı yoğunluğu iç kısımlardaki değerine göre azalır ve bu bölgeye uzay-yük bölgesi (kıtlık bölgesi) adı verilir. Metal ve n-tipi yarıiletken ara yüzeyleri ise sırasıyla negatif ve pozitif olarak yüklenir (Bube, 1970).

### 6.3. Ohmik kontak

Ohmik kontak, metal-yarıiletken arasında ihmal edilebilir düzeyde dirence sahip kontak türüdür ve yarıiletkenin akım-voltaj özelliğini bozmaz (Kao ve Hwang, 1979; Sze, 1981). Bu tür kontaklar, yarıiletkenin taşıyıcı tipine göre oluşturulmaktadır. Eğer ohmik kontak; metal-(n tipi) yarıiletkende belirlenmiş ise, yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan büyüktür ( $\phi_s > \phi_M$ ). Metal-(p-tipi) yarıiletkende belirlenmiş ise, metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyüktür ( $\phi_M > \phi_s$ ). Şekil 6.2'de metal-(n-tipi) yarıiletken arasındaki ohmik kontak görülmektedir.



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

Şekil 6.2.a'ya göre metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan küçüktür. Metal ve yarıiletken arasındaki  $d$  mesafesi oldukça büyük olduğu için elektron geçişi olmaz ve dolayısıyla bir akım gözlenmez.

Şekil 6.2.b'de iki materyal arasındaki  $d$  mesafesi elektronların metalden yarıiletkenine geçmesine izin verecek kadar azaltılmıştır. Böylece metalden yarıiletkenine elektron akışı meydana gelir ve yarıiletken tarafında elektron yoğunluğunun büyük olduğu yığılma bölgesi oluşur. Metal tarafında ise elektronların bıraktığı boşluklardan kaynaklanan pozitif yükler artar. Yarıiletken tarafında (akümüstasyon bölgesi) mevcut olan bu elektron deposu yarıiletkenine ihtiyacı kadar yükü kolayca verebilir. Böyle özelliğe sahip olan bir kontak, ohmik kontak olarak adlandırılır. Ohmik kontak serbest taşıyıcılara bir engel teşkil etmez. Ohmik kontağı geçen taşıyıcılar, uygulanan voltajın büyük bir bölümünde ohm kanununa uyarlar (Bar-Lev, 1984; Bube, 1970).

#### 6.4. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda Akım Taşınım Olayları

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

##### 6.4.1. Richardson-Schottky emisyonu

Schottky etkisi, metal elektrottan metal-yalıtkan ara yüzeyindeki potansiyel engel üzerinden yarıiletkenin iletim bandına ısıl aktivasyonla elektronların emisyonunu kapsar (Hogarth ve Zor, 1986).

Metal-yalıtkan ara yüzeyinin J-V karakteristiği Richardson-Schottky denklemleri ile verilir. Bu denklem,

$$J = AT^2 \exp\left[-\frac{\phi - \beta_s E^{1/2}}{kT}\right] \quad (6-1)$$

ile verilmektedir. Burada,

A, Richardson sabiti

$\phi$ , potansiyel engel

$\beta_s E^{1/2}$ , elektrik alandan dolayı  $\phi$  potansiyel engelini Schottky düşmesini göstermektedir ve  $\beta_s$ ,

$$\beta_s = \left[ \frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right]^{1/2} \quad (6-2)$$

ile verilmektedir. Burada;

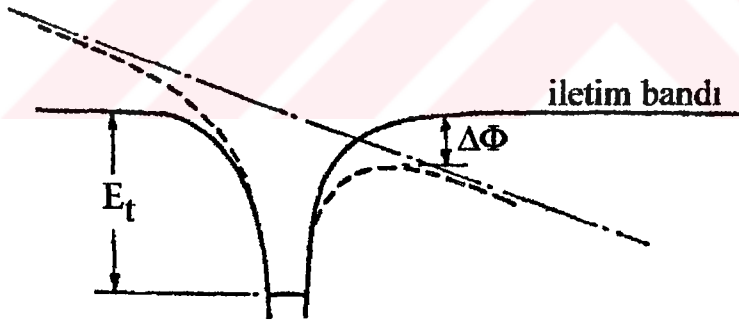
$\epsilon_0$ , serbest uzayın permitivitesini

$\epsilon_r$ , yalıtkanın bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.

Denklem (6-1), katılarda elektron-limited karakterinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Simmons, 1965).

#### 6.4.2. Poole-Frenkel emisyonu

Bu iletim mekanizması 1938'de Frenkel tarafından önerilmiştir. Poole-Frenkel emisyonunda elektronlar dış bir elektrik alanıyla Coulomb potansiyel engeli düşmesiyle metal-yalıtkan ara yüzeyinde rastgele yerleşmiş tuzaklardan yarıiletkenin iletim bandına ısıl olarak geçerler.



Şekil 6.3. Poole-Frenkel emisyonu

Şekil 6.3'te elektrik alan uygulanmadan önce Coulomb potansiyel engeli düz çizgiyle gösterilmiştir. Elektrik alan uygulanınca Coulomb potansiyel engeli  $\Delta\phi$  kadar azaltılmıştır ve kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

Poole-Frenkel emisyonundaki tuzak pozitif olarak yüklenmiş olmalıdır ve pozitif yüklü bir tuzak, donör veya akseptör merkezleri olabilir. Bununla

birlikte nötral bir tuzak Poole-Frenkel emisyonu yaratmaz (Simmons, 1967; Murgatroyd, 1970).

Poole-Frenkel emisyonunda, sığ (shallow) tuzakları kapsayan yarıiletken filmlerde J-V karakteristiği,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{kT}\right) \quad (6-3)$$

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

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (6-4)$$

bağıntısı elde edilir.

Tuzaklama ve donör merkezlerini içeren yarıiletken filmlerde (Şekil 6.4) ise, J-V karakteristiği,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{2kTd^{1/2}}\right) \quad (6-5)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $\beta_{PF}$  ve  $J_0$ ,

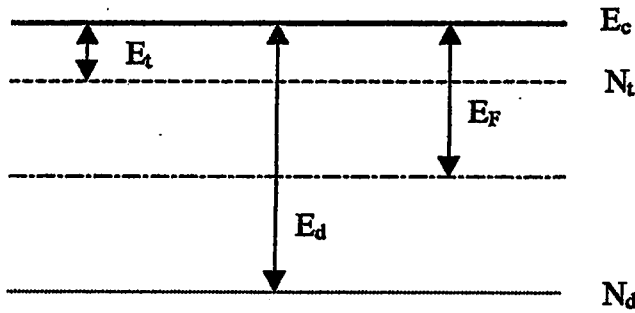
$$\beta_{PF} = \left[ \frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0} \right]^{1/2} \quad (6-6)$$

$$J_0 = e \mu N_c \left[ \frac{N_d}{N_t} \right]^{1/2} E \exp\left[ -\frac{E_d + E_t}{2kT} \right] \quad (6-7)$$

bağıntısı ile verilir. Burada,

$N_d/N_c$  donör merkezleri yoğunluğunun tuzak merkezleri yoğunluğuna oranı

$E_d$  ve  $E_t$  iletim bandının altından itibaren donör ve tuzak merkezlerinin enerji seviyelerini göstermektedir (Hogarth ve Zor, 1986 ; Simmons, 1967).



Şekil 6.4. Tuzak ve donör enerji seviyeleri

Poole-Frenkel ve Schottky emisyonlarında, iletkenliğin, uygulanan alanın kuvvetine olan fonksiyonel bağımlılığı aynıdır. Yani  $\ln\sigma$ 'ya karşı çizilen  $V^{1/2}$  grafiğinin eğimi  $\beta_s$  veya  $\beta_{PF}$  değerini verir. Bu değer teorik olarak bulunan  $\beta_s$  ve  $\beta_{PF}$  değerleri ile karşılaştırılır. Hangi değer  $\beta_{teo.}$  değerine uyuyorsa iletim mekanizması hakkında karar verilir.

### 6.4.3. Tünel emisyonu

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

$$J = J_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (6-8)$$

ile verilir. Burada;

$J_s$ , doyum akım yoğunluğu

$n$ , idealite faktörüdür ve,

$$n = \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial(\ln J)} \quad (6-9)$$

bağıntısı ile verilir (Sze, 1981).

#### 6.4.4. Space-Charge-Limited ve ohmik akımlar

Space-charge-limited (SCL) akımlar ohmik kontak özelliğindeki metal-yarıiletken-metal yapılarda gözlenmektedir. Paralel düzlem elektrotları arasındaki SCL akım teorisi ilk olarak 1940'da Mott-Gurney tarafından verilmiştir. 1956'da Lampert ve birkaç bilim adamı SCL akım teorisini geliştirmişlerdir (Murgatroyd, 1970). SCL akımının meydana gelmesi için yarıiletkene yeteri kadar taşıyıcının gönderilmesi gerekir.

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

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{en_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6-10)$$

bağıntısı ile verilir (Lampert ve Mark, 1970; Solymar ve Walsh, 1970; Martin ve Leonard, 1970). Burada;

E, elektrik alan,

$n_0$ , birim hacimdeki serbest taşıyıcı yoğunluğudur.

Diğer taraftan akım yoğunluğu J ise,

$$J = e\mu_n n_0 E(x) \quad (6-11)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

$\mu_n$ , elektronun mobilitesidir.

Denklem (6-10) ve denklem (6-11) birleştirilip E elektrik alanı x'e göre çözüldüğünde,

$$E(x) = \left[ \frac{2J}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_n} \right]^{1/2} x^{1/2} \quad (6-12)$$

bağıntısı elde edilir. Ayrıca akım ve voltaj arasında

$$V(x) = \int_0^d E(x) dx \quad (6-13)$$

bağıntısı vardır. Buradan akım yoğunluğu J,

$$J = \frac{9 \mu_n \epsilon_0 \epsilon_r}{8 d^3} V^2 \quad (6-14)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

d, iki metal kontak arasındaki mesafedir.

Bu denklem Mott ve Gurney square law olarak bilinir ( Lampert ve Mark, 1970; Mott ve Gurney, 1940; Zor ve Hogarth, 1987; Kao ve Hwang, 1979).

Bu ifade SCL akım yoğunluğu olarak tanımlanırsa,

$$J \approx V^m \quad (6-15)$$

yazılır.  $m=1$  durumunda ohmik iletim,  $m \approx 2$  durumunda SCL iletimi beklenir.

Denklem (6-14) yarıiletken materyalde tuzakların olmadığı veya tamamen dolu olduğu durumu tanımlar. Bu tuzakların kaynağı küçük bağlanma enerjisine sahip sığ seviyede bir donör grubu olabilir. Fermi-Dirac istatistiğinden yararlanarak serbest yüklerin tuzaklanmış yüklere oranı,

$$\theta_0 = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (6-16)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

$N_c$ , iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu

$N_t$ , tuzak yoğunluğu

$E_c$ , yarıiletkenin iletim bandının altındaki tuzak enerji seviyesini göstermektedir.

Eğer  $\theta_0 \ll 1$  ise, sıg tuzaklar SCL akımını etkileyecektir.

Uygulanan düşük voltajlarda ohm kanunu,

$$J = en_0\mu_n \left(\frac{V}{d}\right) \quad (6-17)$$

bağıntısı ile verilir. 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 iletime geçişin olduğu noktada akım yoğunlukları eşit olacağından,

$$en_0\mu_n \frac{V}{d} = \frac{9\mu_n\epsilon_0\epsilon_r V^2}{8d^3} \quad (6-18)$$

ifadesi yazılabilir. Buradan, ohmik iletimden SCL iletime geçiş voltajı  $V_r$ ,

$$V_r = \frac{8en_0d^2}{9\epsilon_0\epsilon_r} \quad (6-19)$$

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

Denklem (6-10)'un içine denklem (6-16)'nın katılmasıyla,

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{e}{\epsilon_0\epsilon_r} n_0 \left[ \frac{1}{\frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right)} \right] \quad (6-20)$$

bağıntısı elde edilir. Denklem (6-20) ile denklem (6-11) birlikte çözümlerse,

$$E(x) = \left[ \frac{2J}{\mu_n \varepsilon_0 \varepsilon_r \theta_0} \right]^{1/2} x^{1/2} \quad (6-21)$$

bağıntısı elde edilir. Denklem (6-21), denklem (6-13)'de yerine yazılır ve akım yoğunluğu cinsinden çözümlürse J,

$$J = \frac{9 \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_n \theta_0}{8 d^3} V^2 \quad (6-22)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

$\theta_0$ , serbest taşıyıcı yoğunluğunun toplam taşıyıcı yoğunluğuna (serbest+tuzaklı) oranıdır. Ve,

$$\theta_0 = \frac{n}{n + n_t} \quad (6-23)$$

ile verilir. Trap-free durumu için  $n_t=0$  ve  $\theta_0=1$  olur. Tuzaklı durumda ise, daima  $\theta_0$  1'den küçüktür (Kao ve Hwang, 1979).

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

$$V_{tr} = \frac{8 \varepsilon_0 n_0 d^2}{9 \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta_0} \quad (6-24)$$

bağıntısı ile verilir. Bu denklem (6-19) denkleminden  $1/\theta_0$  kadar farklıdır ve tuzakların konsantrasyonu yüksek ise,  $\theta_0$  değeri küçük ve  $V_{tr}$  yüksek olacaktır.  $V_{tr}$  geçiş voltajı, hacimde oluşturulan serbest taşıyıcı yoğunluğunun ( $n_0$ ) artmasıyla artar. Serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n_0$ 'dan, yeni değer  $n$ 'e enjeksiyon ile değiştiğinde, tuzak yoğunluğu da  $n_t$  olacaktır. Böylece toplam taşıyıcı yoğunluğu  $n_T = n + n_t$  olur. Bu durumda serbest taşıyıcı mobilitesi  $\mu_n$  ise, etkin mobilite  $\mu_{eff}$ ,

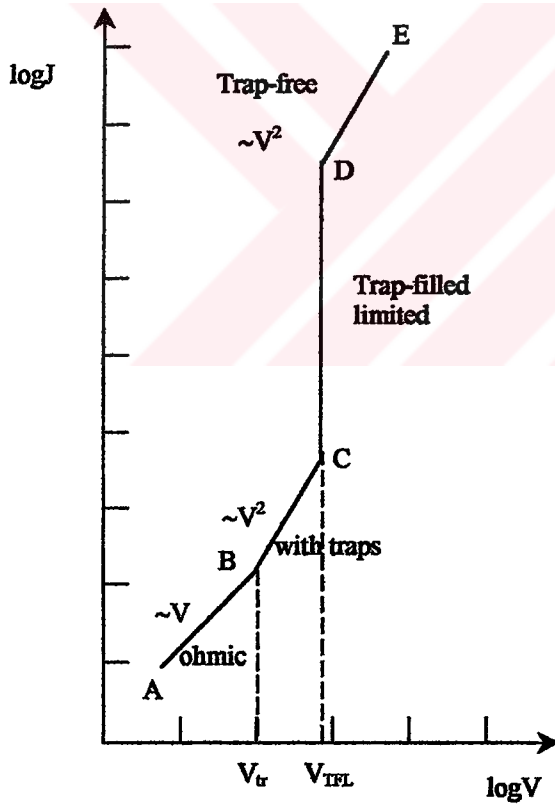
$$\mu_{\text{eff}} \left[ \frac{n}{n + n_t} \right] \mu_n = \theta_0 \mu_n \quad (6-25)$$

ile verilir. Bu denkleme göre elektriksel iletimde etkin taşıyıcı yoğunluğu  $n_{\text{eff}}$ ,

$$n_{\text{eff}} = \frac{n}{\theta_0} = n + n_t = n_T \quad (6-26)$$

ile verilir. Bu denkleme göre etkin taşıyıcı yoğunluğu  $n_{\text{eff}}$ , serbest taşıyıcı yoğunluğu  $n$ 'den  $1/\theta_0$  çarpanı kadar farklıdır (Lampert ve Mark, 1970).

Sığ tuzaklı SCL iletimi için, akım-voltaj karakteristiği Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği (Zor ve Hogart, 1987)

Şekil 6.5'e göre A-B bölgesinde düşük voltajlarda, kristal içine enjekte edilen serbest taşıyıcıların sayısı ihmal edilebilir düzeydedir. Akım, ohm kanununa uyar ve akım yoğunluğu,

$$J = \mu_n e n_0 E = \frac{\mu_n e n_0 V}{d} \quad (6-27)$$

ile verilir.

B-C bölgesinde voltajı arttırdığımızda, enjekte edilen serbest taşıyıcıların sayısı, hacimde oluşturulan taşıyıcı sayısından fazladır. A-B bölgesinden B-C bölgesine geçiş voltajı  $V_{tr}$ , denklem (6-19) ile verilmektedir. Ohm kanununa uyan serbest taşıyıcıların oluşturduğu geçiş akım yoğunluğu  $J_{tr}$ ,

$$J_{tr} = \frac{e n_0 \mu_n}{d} V_{tr} \quad (6-28)$$

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

C-D bölgesinde voltajı daha da arttırdığımızda, SCL akımındaki artışla beraber tuzaklar dolmaya başlar. Uygulanan voltaj öyle bir değere ulaşır ki, bütün tuzaklar doldurulur. Bu bölgede ölçülen maksimum akım, tuzakların tamamının dolmasına karşılık gelen  $V_{TFL}$  akımıdır.

D-E bölgesinde ise,  $V_{TFL}$  voltajından itibaren akım yoğunluğunda keskin bir artış gözlenir. Akım değerindeki bu keskin artış,  $1/\theta_0$  çarpanı kadar olacaktır. Bu artıştan sonra akım, trap-free square law'a uyar. Fermi enerji seviyesi ise tuzak enerji seviyesine yaklaşır. Tuzakların tamamının dolduğu durumda serbest taşıyıcı yük yoğunluğu  $eN_t$ 'ye eşittir. Buna göre kontaklar arasına uygulanan E elektrik alanı ve  $N_t \gg n$  durumunda geçiş voltajı  $V_{TFL}$  ise, dx mesafesindeki taşıyıcıların sayısı,

$$eN_t = \frac{dE}{dx} \epsilon_r \epsilon_0 \quad (6-29)$$

bağıntısı şeklinde olacaktır. E(x) elektrik alanı ise,

$$E(x) = eN_t x / \epsilon_r \epsilon_0 \quad (6-30)$$

elde edilir. Bu durumda kontaklar arasındaki mesafe  $d$  ise, kontaklar arasındaki geçiş voltajı  $V_{TFL}$ ,

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

$$V_{TFL} = eN_t d^2 / 2\epsilon_r \epsilon_0 \quad (6-31)$$

bağıntısı ile verilir (Büget, 1992; Lampert ve Mark, 1970; Zor ve Hogarth, 1987).

Tuzak seviyelerinin exponansiyel dağılımına sahip n-tipi yarıiletken için SCL akım-voltaj karakteristiği,

$$J = e\mu_n N_c (\epsilon_r \epsilon_0 / eN_{t(e)})^l V^{l+1} / d^{2l+1} \quad (6-32)$$

ile verilir. Burada,

$N_c$ , iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu

$N_{t(e)}$ , exponansiyel dağılımda tuzak seviyelerinin toplam yoğunluğu

$l = T_t / T$

$T_t$ , tuzak dağılımını karakterize eden bir sıcaklık parametresidir.

Exponansiyel tuzak dağılımı  $N(E)$  ise,

$$N(E) = \frac{N_{t(e)}}{kT_t} \exp(-E/kT_t) \quad (6-33)$$

ile verilir. Burada;

$N(E)$ , iletim bandı seviyesinin  $E$  kadar aşağısındaki birim enerji bölgesi başına düşen tuzak yoğunluğu

Eğer  $T_t < T$  ise, dağılımın üstündeki tuzaklar boştur. Bu durumda tuzaklar sığ seviyede olur ve SCL iletimi denklem (6-22) ile verilir (Gould ve Ismail, 1990; Gould, 1982; Lampert ve Mark, 1970; Ismail ve Gould, 1989).

Yasak enerji aralığındaki tuzak dağılımı materyallerin akım-voltaj karakteristiklerini etkilemektedir. Tuzak enerji seviyeleri derin, yani Fermi enerji seviyesinde ya da Fermi enerji seviyesinden daha aşağıda ise, ohmik bölgeden sonra trap-free-limited (TFL) bölgesi gelir. Çünkü, TFL'nin başlangıcında ısı serbest taşıyıcıların yoğunluğu iki katına çıkmıştır. Bu artış Fermi enerji seviyesinin yukarıya doğru hareketine neden olacaktır. Bu kayma miktarı  $0.7kT$  ( $\Delta E = kT \ln 2$ ) kadar olacaktır.  $E_F$ 'deki artışla tuzaklar dolmaya başlar. Tuzaklar dolduktan sonra Fermi enerji seviyesi iletim bandına yaklaşır.

Tuzak enerji seviyeleri sığ ise, ohmik bölgeden sonra tuzakların etkisindeki square-law iletim bölgesi gelecektir. Bu nedenle, quasi-Fermi enerji seviyesi tuzak enerji seviyesi ile çakıştığında, akımda keskin bir artış gözlenecektir. Daha sonra trap-free bölgesi gözlenecektir ve akım ifadesi trap-free square law'a uyacaktır.

Eğer tuzak dağılımı exponansiyel ise, o zaman ohmik iletim bölgesini, tuzakların dolmaya başladığı bölge olan SCL iletim bölgesi izler. Voltaja bağımlılık  $V^m$  şeklinde olur ve  $m$  değeri 1 ve 2 değerleri arasındadır. Tuzakların tamamen dolmasıyla  $m$  değeri, iki'den daha büyük olacaktır. Tuzakların tamamı dolduğu zaman, akım ifadesi, trap-free square law'a uyacaktır (Zor ve Hogarth, 1987).

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

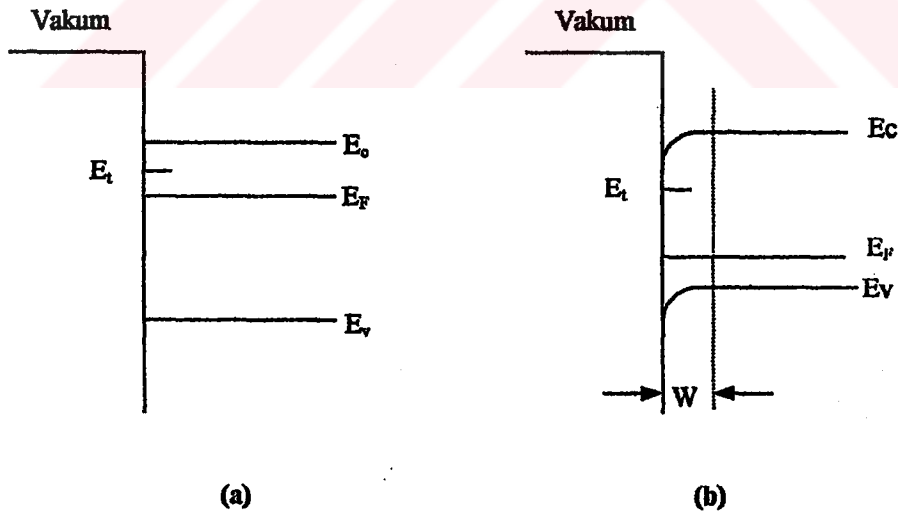
Metal-yarıiletken-metal yapılarda yüzey durumları yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini ve dolayısıyla mobilitayı etkilemektedir. Bu yüzden elde edilen yarıiletken materyallerin akım-voltaj karakteristiğini değerlendirmeden önce, yüzey durumlarının elektriksel iletkenliğe etkisini incelemek uygun olacaktır.

Yüzey durumlarının olmadığı durumda metal-(n-tipi) yarıiletken kontağında enerji bant yapıları Şekil 6.6'da verilmiştir. Burada  $\chi$ , yarıiletkenin elektron afinitesi ve  $W_b$  ise, yarıiletkenin iç kısımlarında, iletim bandı ile Fermi enerji seviyesi arasındaki farktır.



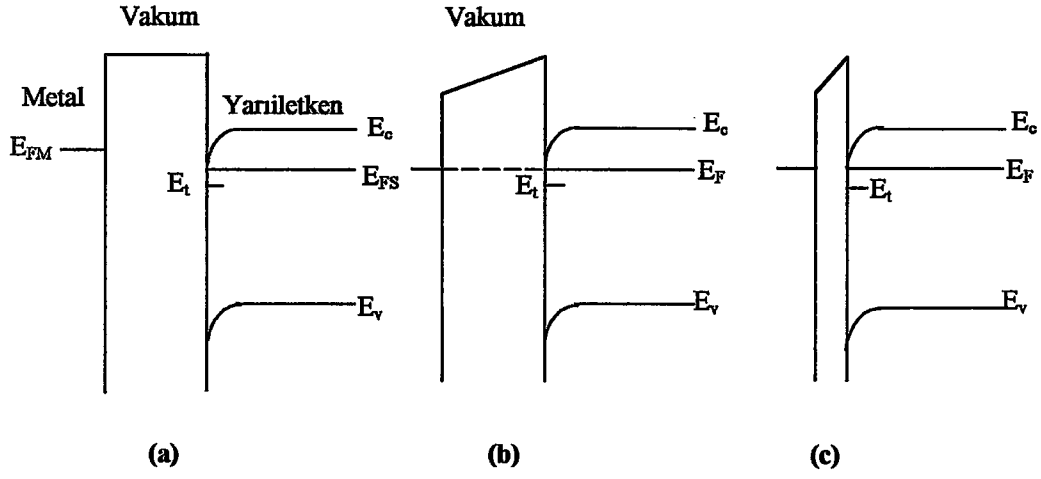
Düzensel olarak oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılarda lokalize durumlar, yüzeye yakın bölgede, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini etkilemektedir. Yarıiletken yüzeyinde yabancı atomlar veya oksit tabakası lokalize durumlarda artışa yol açar. Bunlar yüzey durumları olarak adlandırılmaktadır. Bu yüzey durumları elektron verebilir veya elektron yakalayabilirler. Elektron verici yüzey durumları donör-tipi, elektron alıcı yüzey durumları akseptör-tipi olarak adlandırılmaktadır (Many ve ark., 1971; Kao ve Hwang, 1979, Pascoe, 1978).

Yüzey durumlarının etkili olmadığı ve olduğu durumlarda, n-tipi yarıiletken için enerji-bant diyagramı Şekil 6.7'de 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. Donör-tipi yüzey durumları ve enerji seviyesi Fermi enerji seviyesinin üzerinde olduğu zaman yüzey durumlarındaki bazı elektronlar iletim bandına geçerler. Bu durumda yarıiletkenin yüzeyi pozitif, uzay-yük bölgesi ise negatif yüklenir. Yüzeydeki pozitif yükler uzay yük bölgesindeki negatif yükleri çeker ve iletim bandı yüzeyde Fermi enerji seviyesine doğru kıvrılır (Şekil 6.7.b).



Şekil 6.7. Donör-tipi yüzey 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)

iç kısımlarını perdeleyen ince metal bir film gibi davranmaktadır (Many ve ark., 1971).

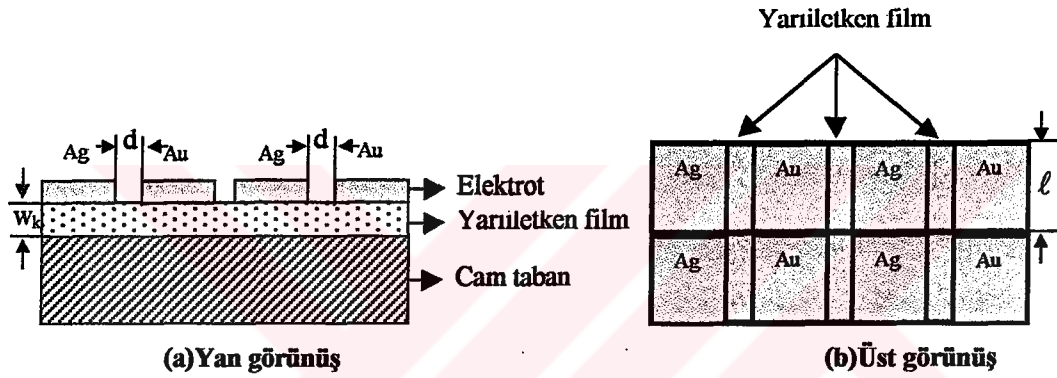


Şekil 6.8. Yüzey durumlarının metal-yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi (Kao ve Hwang, 1979)

## 6.6. $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ Filmlerinde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması

Yarıiletken materyallerin dc iletkenlik özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulması gereklidir. Filmler üzerinde metal elektrotlar Şekil 6.9'daki gibi düzlemsel formda, Leybold Heraus 300 Univex model vakumda kimyasal buhar depolama deney setinde yapılmıştır.

Şekil 6.9'da,  $w_k$ , cam taban üzerine kaplanan yarıiletken filmin kalınlığını  $d$ , elektrotlar arasındaki mesafe ve  $\ell$  elektrot boyunu göstermektedir.



Şekil 6.9. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapıların şematik görünüşleri.

Metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulurken, iki metal kontak arasında kalacak olan yarıiletken bölge, alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Açıkta kalan kısımlara vakumda kimyasal buhar depolama yöntemi ile,  $10^{-5}$  torr basınçta, altın için yaklaşık  $4700\text{Å}$  ve gümüş için yaklaşık  $1900\text{Å}$  kalınlığında elektrot kaplanarak metal- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ -metal yapılar oluşturulmuştur. Böylece dc ölçümler için hazır hale gelen materyaller kapalı bir kutuda muhafaza edilmiştir.

Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda elektrotlar arası uzaklık  $d$ , elektrot boyu  $\ell$  değerleri Wild M3Z stereo diseksiyon mikroskobu yardımı ile ölçülmüştür. Bulunan sonuçlar Çizelge 6.1' de verilmiştir.

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

Materyal	Taban Sıcaklığı(°C)	Metal kontaklar	d (mm)	l (mm)
$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$	275	Au-Au	1.20	9.00
$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}$	275	Au-Au	1.65	3.50
$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.6}Se_{0.4}$	275	Au-Au	2.75	6.20
$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$	275	Au-Au	1.50	3.50
		Au-Ag	1.20	4.80
$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$	275	Au-Au	1.00	1.30
		Au-Ag	1.20	4.80
		Ag-Ag	1.50	15.00

### 6.7. $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri

Elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin, sabit sıcaklıkta akım-voltaj değişim ölçümleri ve farklı sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişim ölçümleri 65-320K sıcaklık aralığında incelenmiştir. Ölçümler Oxford Instruments 43305 Cryostat (10-320K) ve Hewlett Packard 4140B pA meter/DC Voltage Source ölçüm cihazları kullanılarak karanlık ortamda elde edilmiştir. DC Voltaj kaynağının ölçüm aralığı, uygulanan voltaj değerleri için 0.01-100V ve akım değerleri için  $10^{-14}$ - $10^{-2}$ A arasında değişmektedir. Elde edilen filmler kriyostatta sample holder'a yerleştirilmiştir. Sample holder üzerine yerleştirilen materyalden 4140B pA meter/DC Voltage Source ölçüm cihazına bağlantı 1mm. çaplı altın koaksiyel kablo ile yapılmıştır. Kriyostat ve DC voltaj kaynağı bağlantıları Şekil 6.10'da gösterilmiştir.

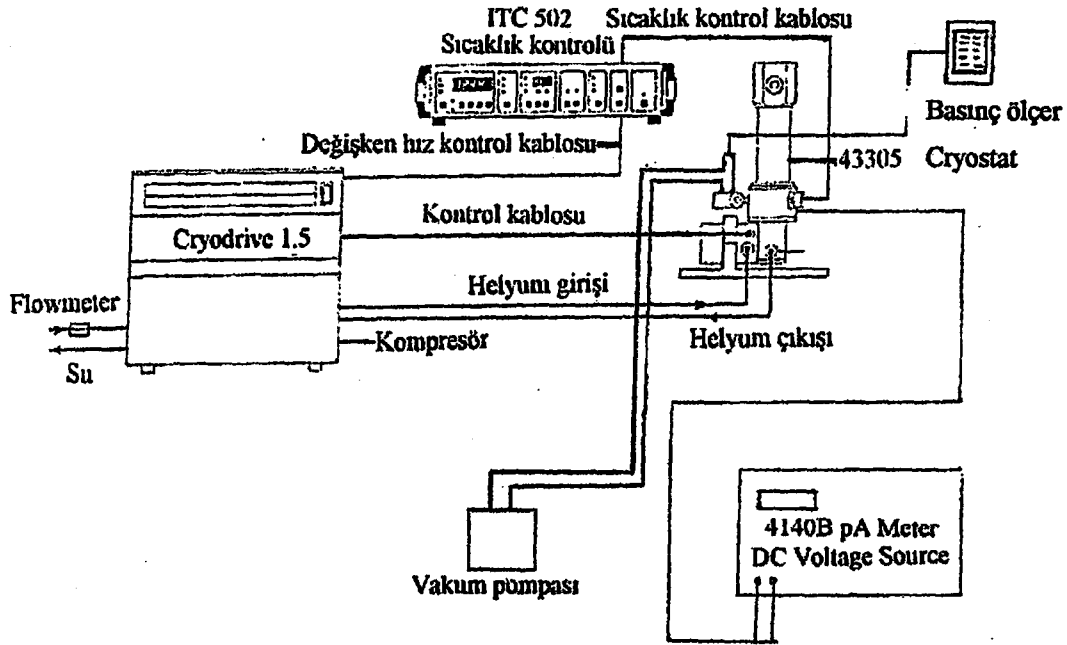
Oda sıcaklığından düşük sıcaklıklardaki ölçümler, film yüzeyinin buzlanmaması için vakumda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık düşürülmeden önce kriyostatın içi  $2 \times 10^{-2}$ mbar basınca kadar düşürülmüştür. Bu arada filmler kısa devre halinde bırakılmıştır. Başlangıç basınç değerine ulaşıldıktan sonra kriyostat 10K set edilip sıcaklık düşürülmeye başlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde basınç değeri yaklaşık  $10^{-3}$ mbar'dır.

ITC sıcaklık ölçüm ünitesinde (Şekil 6.10.a) okunan sıcaklık materyal üzerindeki sıcaklık olmayıp, sample holder'ın sıcaklığıdır. Bu nedenle materyal üzerindeki sıcaklığı okumak için Chromel/Au-0.03%Fe/Chromel (3-500K) termokupl kullanılmıştır. Bu termokupl referans sıcaklığı için sıvı azot (77K) kullanılmıştır.

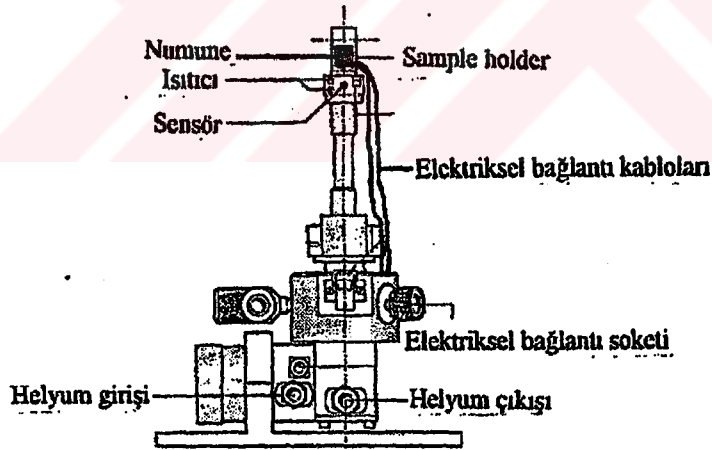
Kriyostatta istenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra ölçümler alınmaya başlanmıştır. Her bir sıcaklık değerinde ölçüm almaya başlamadan önce 15dk. beklenmiştir. Uygulanan voltaj kademeli olarak artırılırken her bir voltaj değerinde yaklaşık 1dk beklendikten sonra akım değeri okunmuştur.

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmleri için elde edilen ölçüm sonuçlarından her bir materyal için 65-320K sıcaklık aralığında akım-voltaj değişim grafikleri çizilmiştir (Şekiller 6.11-18). Çizilen akım-voltaj grafiklerinden metal- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ -metal filmlerinde ohmik ve SCL iletim mekanizmaları gözlenmiştir. Aynı zamanda bu materyallerin Schottky ve Poole-Frenkel iletim mekanizmalarına uyum sağlayıp sağlamadığı da iletim mekanizmalarına ait akım-voltaj grafikleri çizilerek denenmiştir. Ancak elde edilen akım-voltaj grafiklerinden bu iletim mekanizmaları için beklenen sonuçlara ulaşılammıştır. Bu nedenle, hesaplar ve yorumlar, materyalin ohmik ve SCL iletim özellikleri gösterdikleri kabul edilerek yapılmıştır.

Akım-voltaj grafiklerinden yararlanarak yaklaşık 65-320K sıcaklık aralığında tespit edilen sıcaklıklarda materyallerin iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. İletkenlik değerleri, akım-voltaj grafiklerindeki ohmik bölgeden yararlanılarak denklem (2-21)'den ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri denklem (2-22)'den hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda mobilitenin sıcaklıkla pek fazla değişmeyeceği kabul edilerek, elde edilen filmler için taşıyıcı mobilitesi  $\mu=1cm^2/Vs$  olarak alınmıştır. Mobilitenin bu değeri CdZnSse filmleri ve benzer yapıdaki filmlerin mobilite değerleri ile uyum içindedir (Ray ve ark., 1998, Chynoweth ve Bube, 1980; Feigelson ve ark., 1977; Venugopal ve ark., 1996b; Venugopal ve ark., 1995; Oduor ve Gould, 1995).



(a)



(b)

**Şekil 6.10.** (a) Akım-voltaj karakteristiği ile akım-sıcaklık karakteristiğinin ölçüldüğü sistemin şematik diyagramı ve (b) kriyostat cihazının şematik diyagramı.

CdZnSSe filmleri ve benzer yapıdaki filmler ile yapılan çeşitli çalışmalarda oda sıcaklığındaki serbest taşıyıcı yoğunluğunun  $1 \times 10^{13}$ - $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (Chynoweth ve Bube, 1980; Feigelson ve ark., 1977; Venugopal ve ark., 1996b; Venugopal ve ark., 1995) ve oda sıcaklığındaki iletkenliğinin  $1 \times 10^{-2}$ - $1(\Omega \text{ cm})^{-1}$  değerleri arasında değiştiği belirtilmektedir.

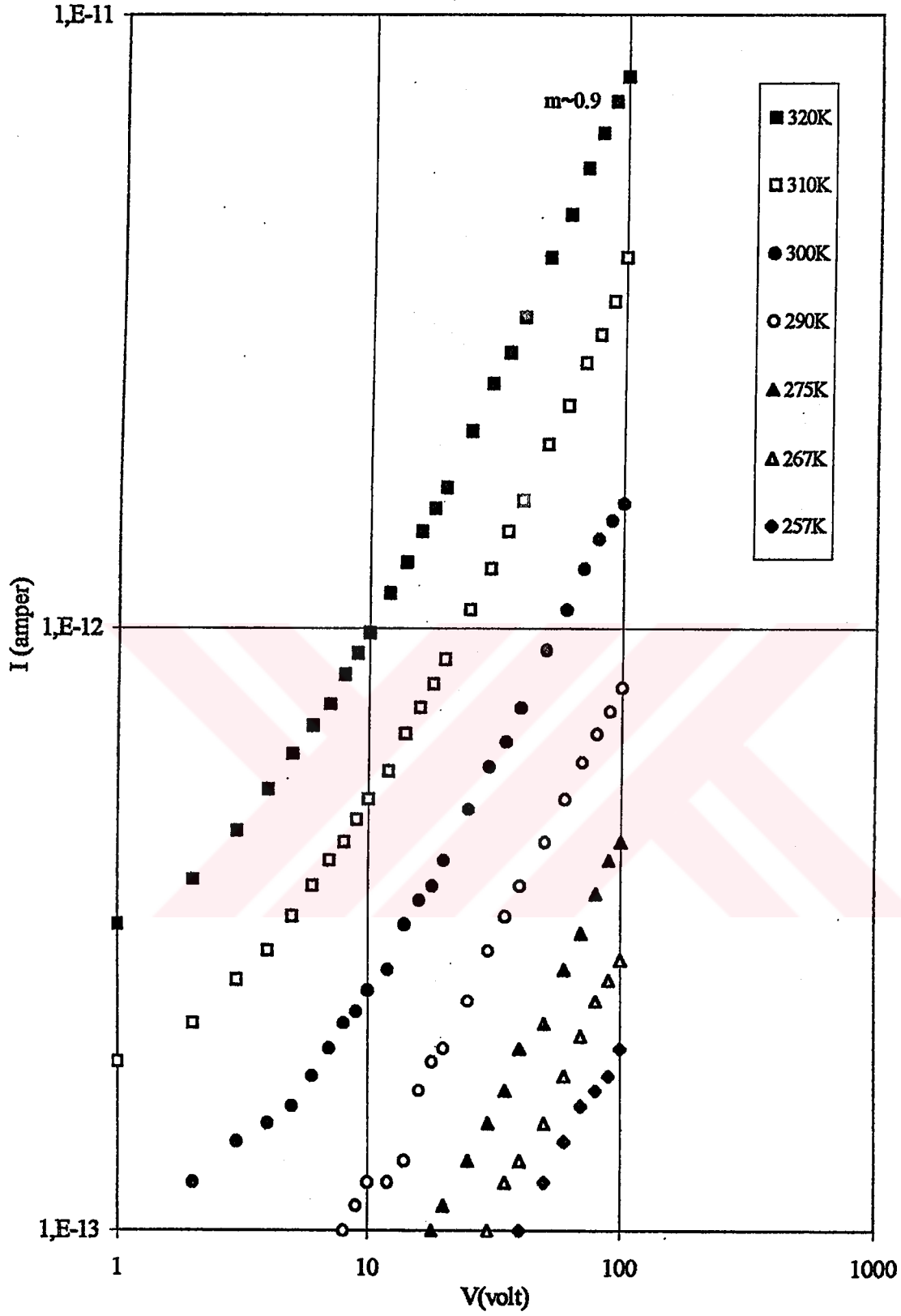
$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  filmlerinde ohmik ve space-charge-limited (SCL) akımları gözlenmiştir. Ohmik ve SCL bölgelerindeki akım-voltaj değişimi eğimleri, grafiklerin üzerinde belirtilmiştir.

Elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  filmlerinin akım-voltaj grafiklerinde SCL iletim özelliği görülmesine rağmen; TFL bölgesi tespit edilememiştir. Bu yüzden bu filmlerde tuzak enerji seviyesi ve tuzak yoğunluğu tespit edilememiştir.

275°C taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}$  filmi için çeşitli sıcaklıklardaki akım-voltaj karakteristikleri Şekil 6.11'de verilmiştir.

$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}$  filminin akım-voltaj karakteristiğini belirlemek için tespit edilen her sıcaklık değerinde I-V grafiklerinin eğimleri bulunmuştur. Şekil 6.11'den görüldüğü gibi, 10-100V arasındaki bölgede grafiklerin eğimleri  $(m) \approx 1$ 'dir.  $I \propto V^m$ 'e göre  $m \approx 1$  ise materyalin iletim tipi ohmiktir (Kao ve Hwang, 1979). Böylece, 10-100V arasındaki bölgede film ohmik iletim özelliği göstermektedir. Yani  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}$  filminde iletimi serbest yüklerin oluşturduğunu söyleyebiliriz.

$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}$  filmi için iletkenlik değerleri I-V grafiklerinin ohmik bölgesinden seçilen herhangi bir voltaja karşılık okunan akım değeri ve denklem (2-21) kullanılarak, serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri ise mobilite değerini sabit ( $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) kabul ederek denklem (2-22)'den hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.11. Au-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi

**Çizelge 6.2. Metal-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S-metal filmine ait çeşitli sıcaklıklardaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri**

Filmler	T (K)	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$n_0$ (cm) <sup>-3</sup>
Au-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S-Au	257	$2.07 \times 10^{-12}$	$1.29 \times 10^7$
	267	$3.31 \times 10^{-12}$	$2.07 \times 10^7$
	275	$4.96 \times 10^{-12}$	$3.09 \times 10^7$
	290	$9.23 \times 10^{-12}$	$5.77 \times 10^7$
	300	$1.93 \times 10^{-11}$	$1.21 \times 10^8$
	310	$4.13 \times 10^{-11}$	$2.58 \times 10^8$
	320	$8.82 \times 10^{-11}$	$5.51 \times 10^8$

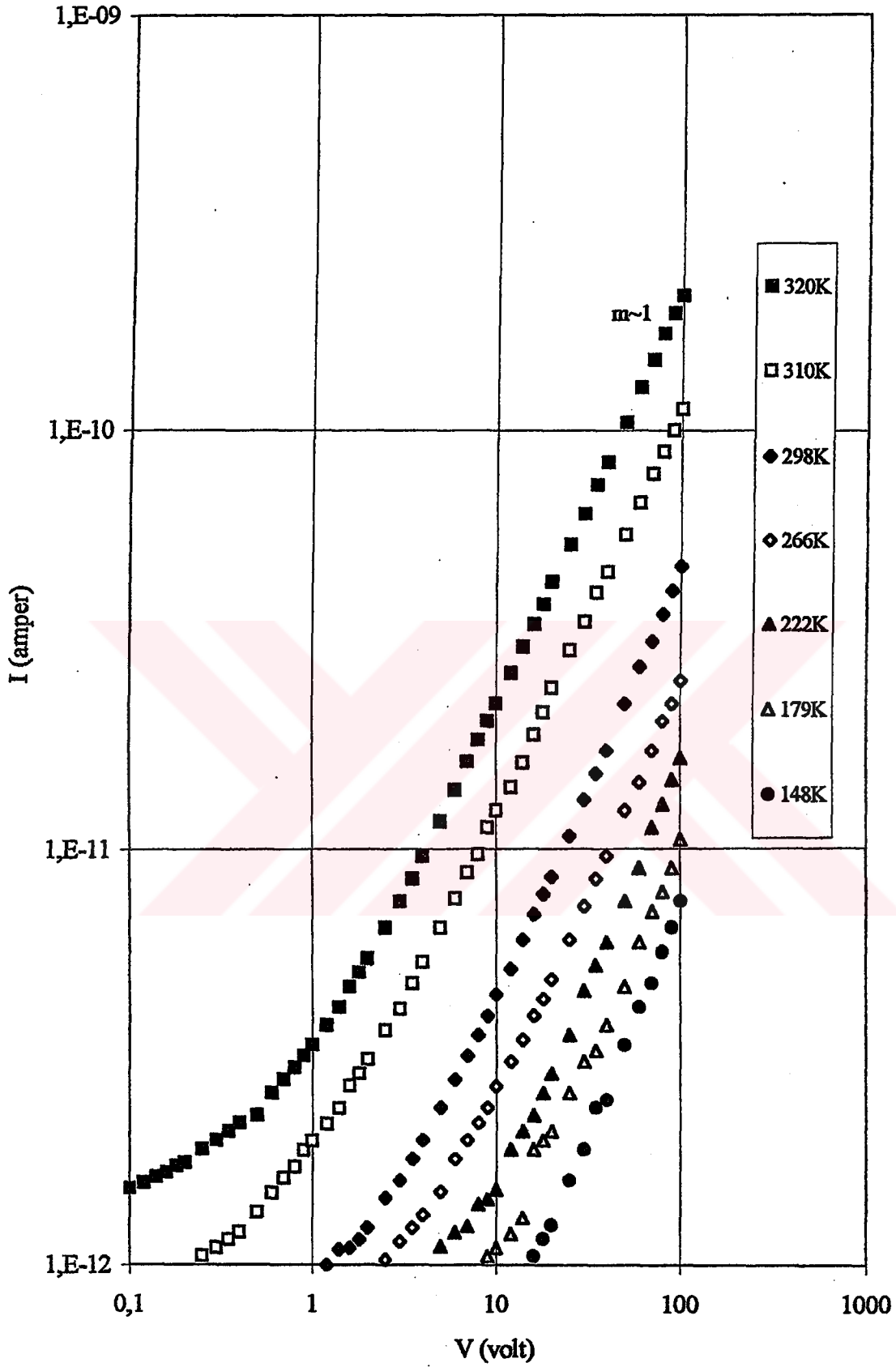
275±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> filmi için çeşitli sıcaklıklardaki akım-voltaj karakteristikleri Şekil 6.12’de verilmiştir.

Şekil 6.12’ye göre yaklaşık 148-320K sıcaklık bölgesinde filmlerin akım-voltaj değişimleri  $I \approx V^{1.00}$  şeklindedir. Buna göre 1-100V arasındaki bölgede filmin iletim tipi ohmiktir ve Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> filminde iletimi serbest yüklerin oluşturduğu sonucunu çıkarabiliriz.

Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> filmi için oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri I-V grafiklerinin ohmik bölgesinden seçilen herhangi bir voltaja karşılık okunan akım değeri ve denklem (2-21) kullanılarak, serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri ise mobilite değerini sabit kabul ederek (1cm<sup>2</sup>/Vs) denklem (2-22)’den hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 6.3’de verilmiştir.

**Çizelge 6.3. Metal-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>-metal filmine ait çeşitli sıcaklıklardaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri**

Filmler	T (K)	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$n_0$ (cm) <sup>-3</sup>
Au-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.8</sub> Se <sub>0.2</sub> -Au	148	$4.91 \times 10^{-10}$	$3.07 \times 10^9$
	179	$7.21 \times 10^{-10}$	$4.51 \times 10^9$
	222	$9.95 \times 10^{-10}$	$6.22 \times 10^9$
	266	$1.77 \times 10^{-9}$	$1.11 \times 10^{10}$
	298	$2.95 \times 10^{-9}$	$1.84 \times 10^{10}$
	310	$9.82 \times 10^{-9}$	$6.14 \times 10^{10}$
	320	$1.44 \times 10^{-8}$	$9.00 \times 10^{10}$



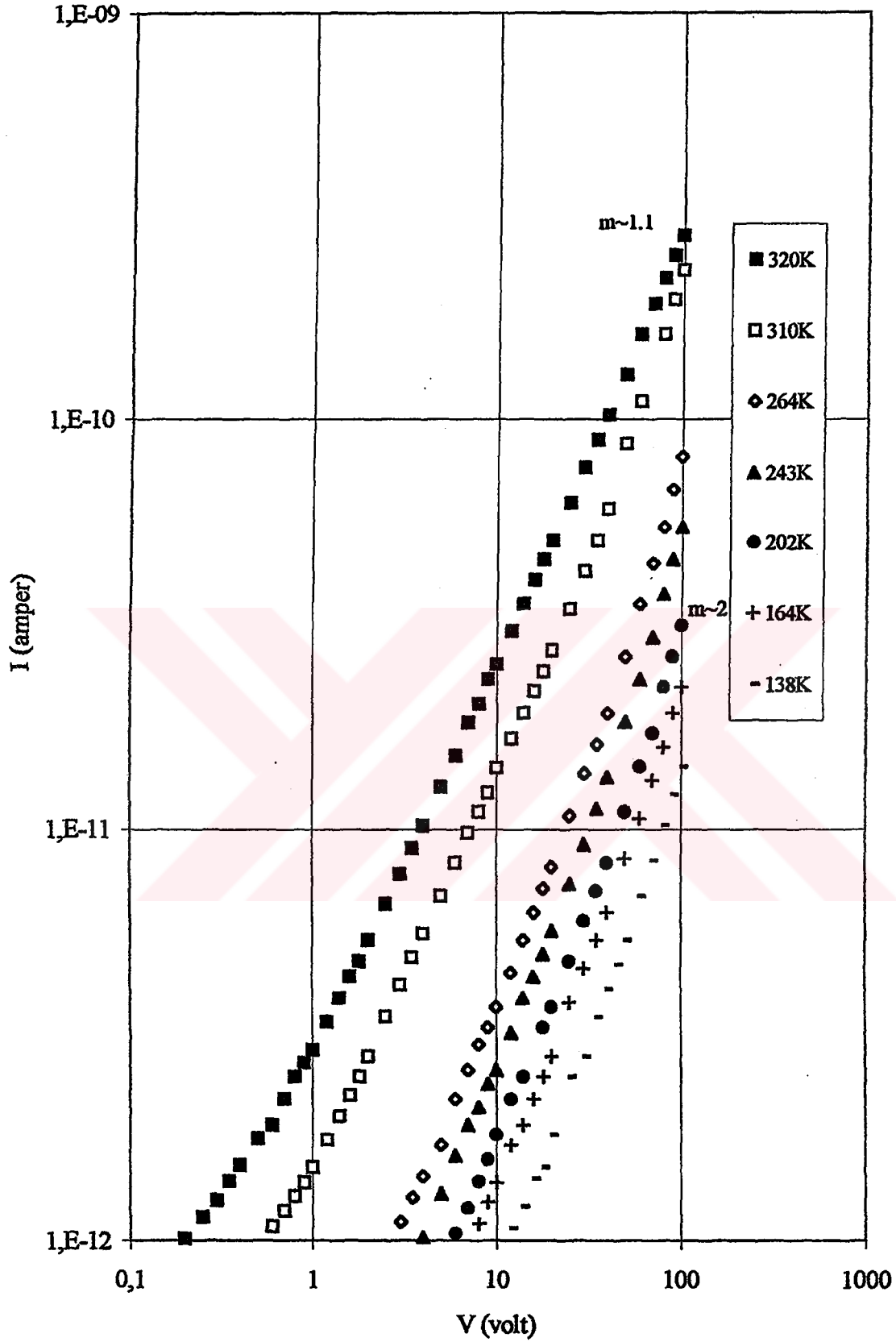
Şekil 6.12. Au-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.9</sub>Se<sub>0.2</sub>-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi

275±5°C taban sıcaklığında elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$  filmi için çeşitli sıcaklıklardaki akım-voltaj karakteristikleri Şekil 6.13'de verilmiştir.

Şekil 6.13'e göre düşük sıcaklıklarda yaklaşık 20V ve üzerindeki voltajlarda akım-voltaj değişimi  $I \approx V^{2.00}$  yüksek sıcaklıklarda ise 1-100V arasındaki bölgede  $I \approx V^{1.00}$  şeklindedir.

$I \propto V^m$ e göre  $m \approx 1$  olduğu zaman materyal ohmik iletim özelliği gösterirken,  $m \approx 2$  olduğunda ise materyal SCL iletim özelliği gösterir. Şekil 6.5'e göre, düşük voltajlarda akım ohm yasasına uymaktadır. Bu bölgede serbest taşıyıcıların yoğunluğu materyal içerisine enjekte edilen taşıyıcı yoğunluğundan fazladır. Eğer enjekte edilen taşıyıcı yoğunluğu materyalin kendisinde varolan serbest taşıyıcı yoğunluğunu aşarsa SCL iletimi gözlenecektir (Kao ve Hwang, 1979). Au- $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ -Au filminde düşük sıcaklıklarda yaklaşık 20V'dan itibaren SCL iletimi gözlenirken, yüksek sıcaklıklarda SCL iletiminin gözlenmeye başladığı voltaj değerlerinde artış görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda ise, 1-100V arasındaki bölgede sadece ohmik iletim gözlenebilmiştir. Buna göre düşük sıcaklıklarda 10-100V arasındaki bölgede iletimi serbest yükler ve enjekte edilen yükler oluştururken yüksek sıcaklıklarda 0.1-100V arasındaki bölgede iletimi sadece serbest yükler oluşturmaktadır.

Şekil 6.13'de dikkat edilecek diğer bir nokta geçiş voltajı  $V_{tr}$ 'nin genellikle sıcaklık artışı ile arttığıdır. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü sıcaklık arttıkça serbest taşıyıcı yoğunluğu artmaktadır. Denklem (6-24) ile verilen ohmik iletimden SCL iletimine geçiş voltajı  $V_{tr}$ ,  $n_0$  serbest taşıyıcı yoğunluğu ve  $\theta_0$  değerlerine bağlıdır. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça serbest taşıyıcı yoğunluğu artmakta ve geçiş voltajında artış gözlenmektedir.



Şekil 6.13.  $\text{Au-Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}\text{-Au}$  filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.6}Se_{0.4}$  filmi için oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri I-V grafiklerinin ohmik bölgesinden seçilen herhangi bir voltaja karşılık okunan akım değeri ve denklem (2-21) kullanılarak, serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri ise mobilite değerini sabit kabul ederek ( $1cm^2/Vs$ ) denklem (2-22)'den hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 6.4'de verilmiştir.

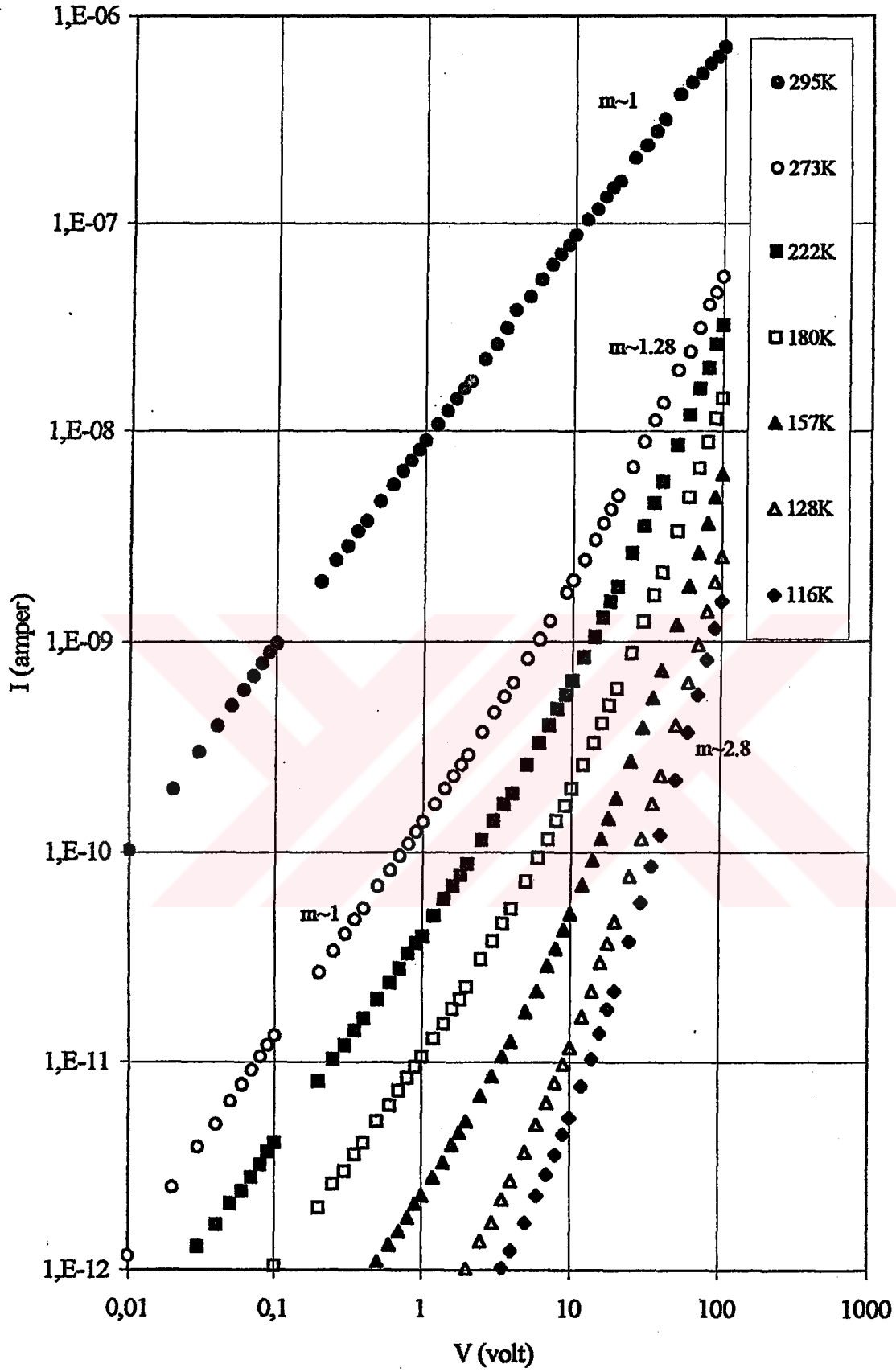
Bu materyalde SCL iletim özelliği görülmesine rağmen, 100V'dan daha yüksek voltaj uygulanmadığı için TFL bölgesi tespit edilememiştir. Bu yüzden materyalin tuzak enerji seviyesi ( $E_t$ ) ve tuzak yoğunluğu ( $N_t$ ) hesaplanamamıştır.

**Çizelge 6.4. Metal- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.6}Se_{0.4}$ -metal filmine ait çeşitli sıcaklıklardaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri**

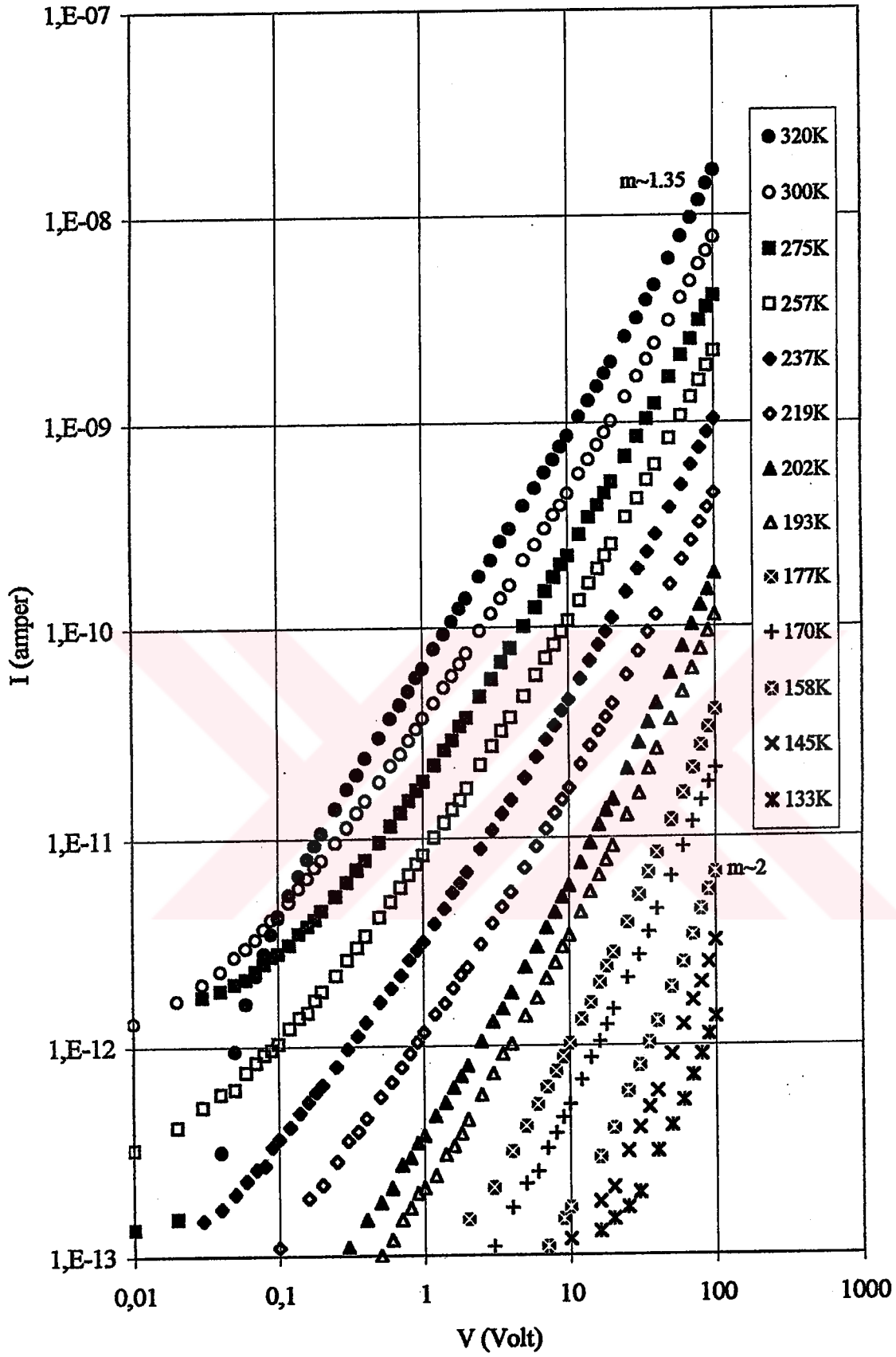
Filmler	T (K)	$\sigma$ ( $\Omega cm$ ) <sup>-1</sup>	$n_0$ (cm) <sup>-3</sup>
Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.6}Se_{0.4}$ -Au	138	$5.25 \times 10^{-10}$	$3.28 \times 10^9$
	164	$8.64 \times 10^{-10}$	$5.40 \times 10^9$
	202	$9.92 \times 10^{-10}$	$6.21 \times 10^9$
	243	$1.52 \times 10^{-9}$	$9.51 \times 10^9$
	264	$1.98 \times 10^{-9}$	$1.24 \times 10^{10}$
	310	$8.75 \times 10^{-9}$	$5.46 \times 10^{10}$
	320	$1.47 \times 10^{-8}$	$9.19 \times 10^{10}$

$275 \pm 5^\circ C$  taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$  filmi için çeşitli sıcaklıklardaki akım-voltaj karakteristikleri Şekil 6.14 ve Şekil 6.15'de verilmiştir.

Her iki grafikte de tespit edilen her sıcaklık değerinde akım-voltaj değişimi, düşük sıcaklıklarda 10-100V arasındaki bölgede  $I \approx V^{2.00}$  yüksek sıcaklıklarda ise 0.01-100V arasındaki bölgede  $I \approx V^{1.00}$  dir.



Şekil 6.14.  $\text{Au-Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}\text{-Au}$  filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



Şekil 6.15.  $\text{Au-Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}\text{-Ag}$  filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$  filminin akım-voltaj karakteristiklerini incelersek; düşük sıcaklıklarda yaklaşık 10V'dan itibaren SCL iletimi gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise, yaklaşık 250K ve üstündeki sıcaklıklarda SCL iletiminin gözlenmeye başladığı voltaj değerlerinde bir artış gözlenmiştir.

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$  filminin I-V grafiklerinden de görüldüğü gibi,  $V_g$  değerleri genellikle sıcaklık artışıyla artmıştır. Çünkü sıcaklık arttıkça serbest taşıyıcı yoğunluğu artmaktadır (Kao ve Hwang, 1979; Lambert ve Mark, 1970).

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$  filmi için oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri I-V grafiklerinin ohmik bölgesinden seçilen herhangi bir voltaja karşılık okunan akım değeri ve denklem (2-21) kullanılarak, serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri ise mobilite değerini sabit kabul ederek ( $1cm^2/Vs$ ) denklem (2-22)'den hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 6.5'de verilmiştir.

**Çizelge 6.5. Metal- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$ -metal filmine ait çeşitli sıcaklıklardaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri**

MATERYAL	T (K)	$\sigma$ ( $\Omega cm$ ) <sup>-1</sup>	$n_0$ (cm) <sup>-3</sup>
Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$ -Au	116	$1.22 \times 10^{-9}$	$7.63 \times 10^9$
	128	$2.04 \times 10^{-9}$	$1.28 \times 10^{10}$
	157	$9.39 \times 10^{-9}$	$5.87 \times 10^{10}$
	180	$4.32 \times 10^{-8}$	$2.70 \times 10^{11}$
	222	$1.63 \times 10^{-7}$	$1.02 \times 10^{12}$
	273	$6.71 \times 10^{-7}$	$3.55 \times 10^{12}$
	295	$4.39 \times 10^{-6}$	$3.06 \times 10^{13}$
Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$ -Ag	202	$1.14 \times 10^{-9}$	$7.13 \times 10^9$
	219	$3.43 \times 10^{-9}$	$2.14 \times 10^{10}$
	237	$9.05 \times 10^{-9}$	$5.66 \times 10^{10}$
	257	$2.24 \times 10^{-8}$	$1.40 \times 10^{11}$
	275	$4.81 \times 10^{-8}$	$3.01 \times 10^{11}$
	300	$1.00 \times 10^{-7}$	$6.25 \times 10^{11}$
	320	$1.85 \times 10^{-7}$	$1.16 \times 10^{12}$

275±5°C taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$  filmi için çeşitli sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimleri Şekil 6.16, Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de verilmiştir.

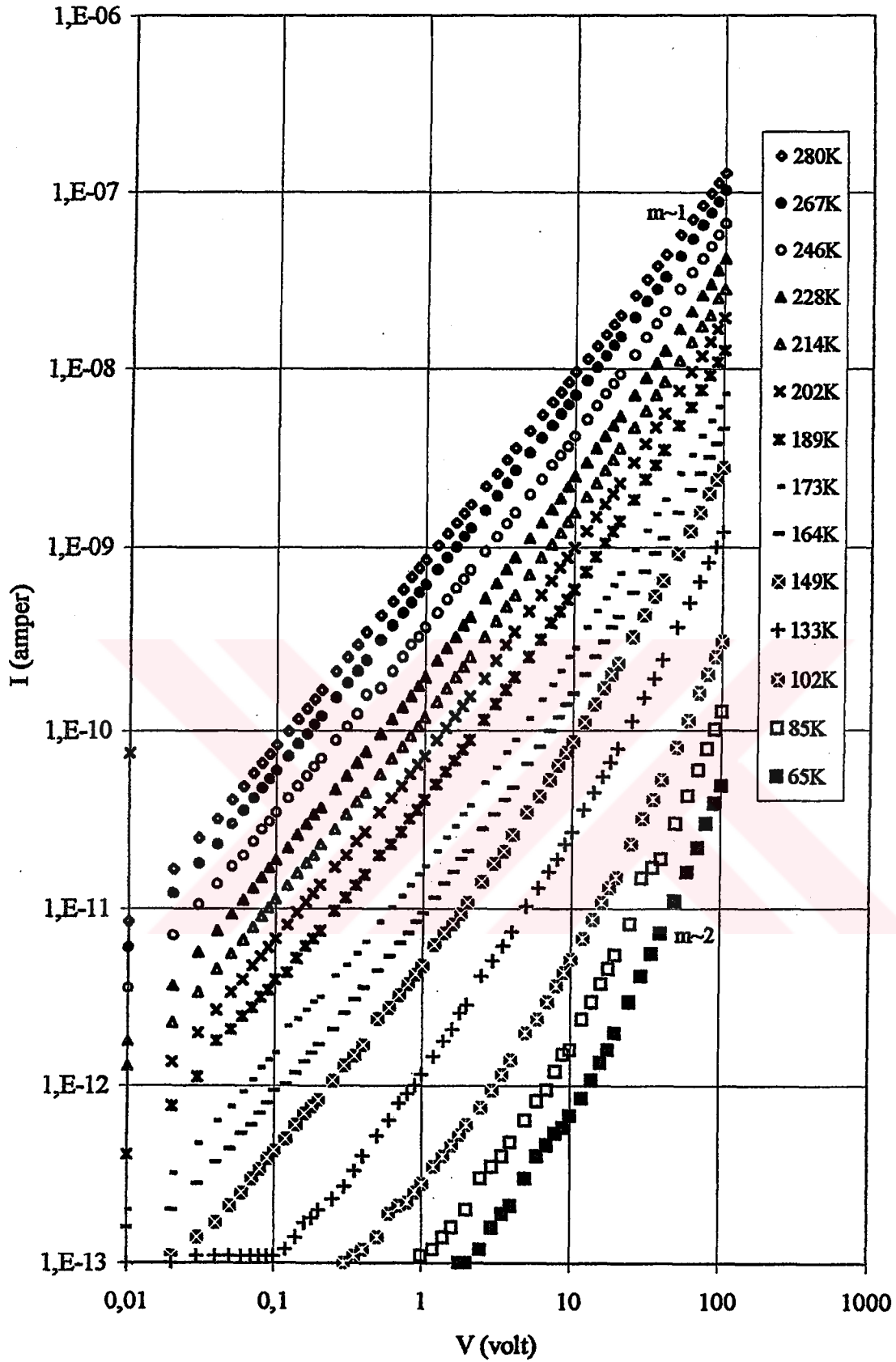
Her üç grafikte de tespit edilen sıcaklık değerlerinde akım-voltaj değişimi düşük sıcaklıklarda 10-100V arasındaki bölgede  $I \approx V^{2.00}$ , yüksek sıcaklıklarda ise 0.01-100V arasındaki bölgede  $I \approx V^{1.00}$  şeklindedir.

Buna göre, düşük sıcaklıklarda yaklaşık 10V'dan itibaren SCL iletimi gözlenmektedir. Buna karşın yüksek sıcaklıklarda ise, yaklaşık 250K ve üstündeki sıcaklıklarda SCL iletiminin gözlenmeye başladığı voltaj değerlerinde bir artış görülmüştür.

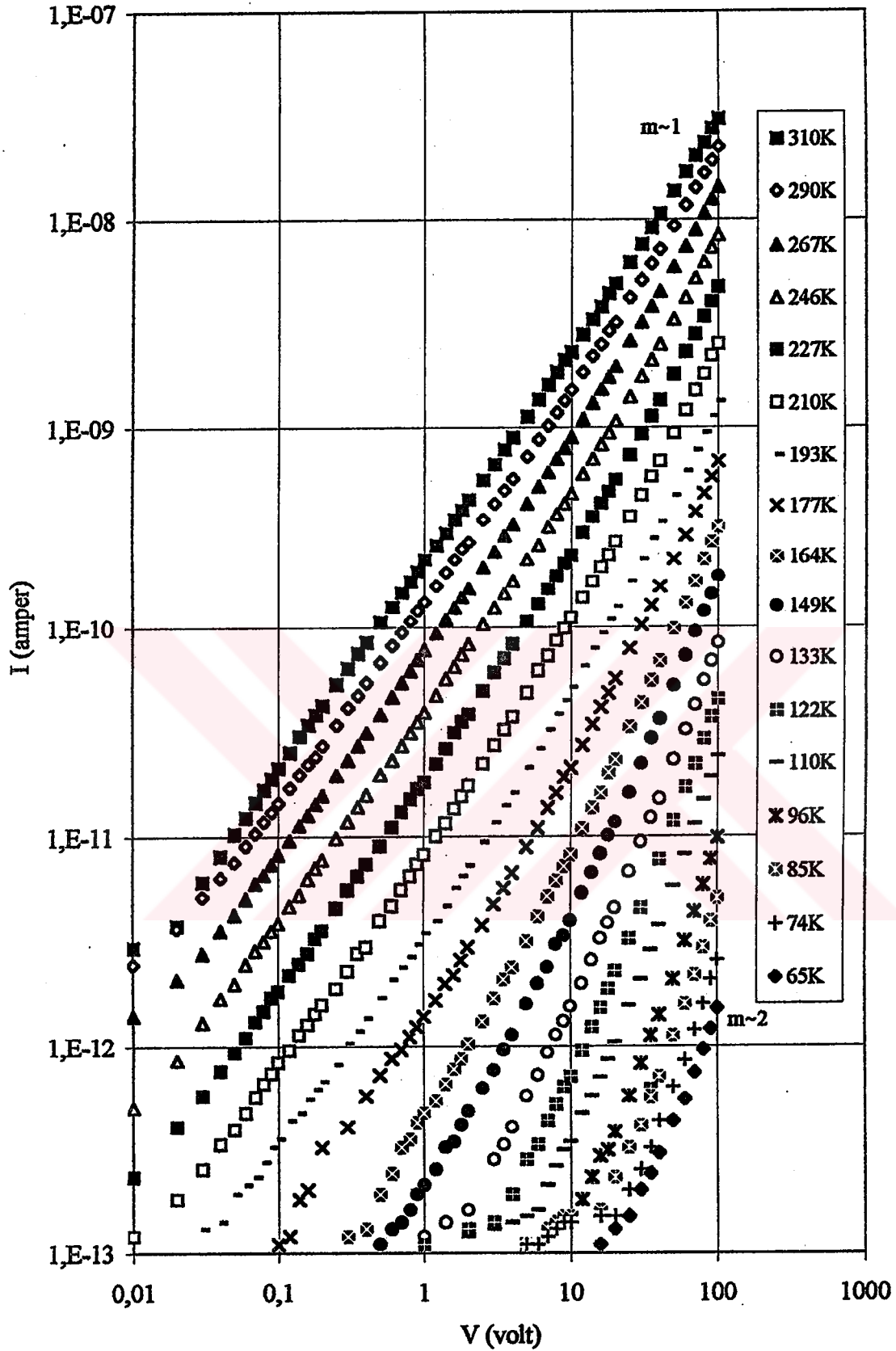
I-V grafiklerinden görüldüğü gibi bu film için de geçiş voltajı  $V_{tr}$  değerleri sıcaklıkla genellikle artmıştır. Çünkü sıcaklık arttıkça serbest taşıyıcı yoğunluğu artmaktadır (Kao ve Hwang, 1979; Lambert ve Mark, 1970). Denklem (6-24) ile verilen ohmik iletimden SCL iletimine geçiş voltajı  $V_{tr}$ ,  $n_0$  serbest taşıyıcı yoğunluğu ve  $\theta_0$  değerlerine bağlıdır. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça serbest taşıyıcı yoğunluğu artmakta ve geçiş voltajında artış gözlenmektedir.

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}$  filmi için oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri I-V grafiklerinin ohmik bölgesinden seçilen herhangi bir voltaja karşılık okunan akım değeri ve denklem (2-21) kullanılarak, serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri ise mobilite değerini sabit kabul ederek ( $1cm^2/Vs$ ) denklem (2-22)'den hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 6.6'da verilmiştir.

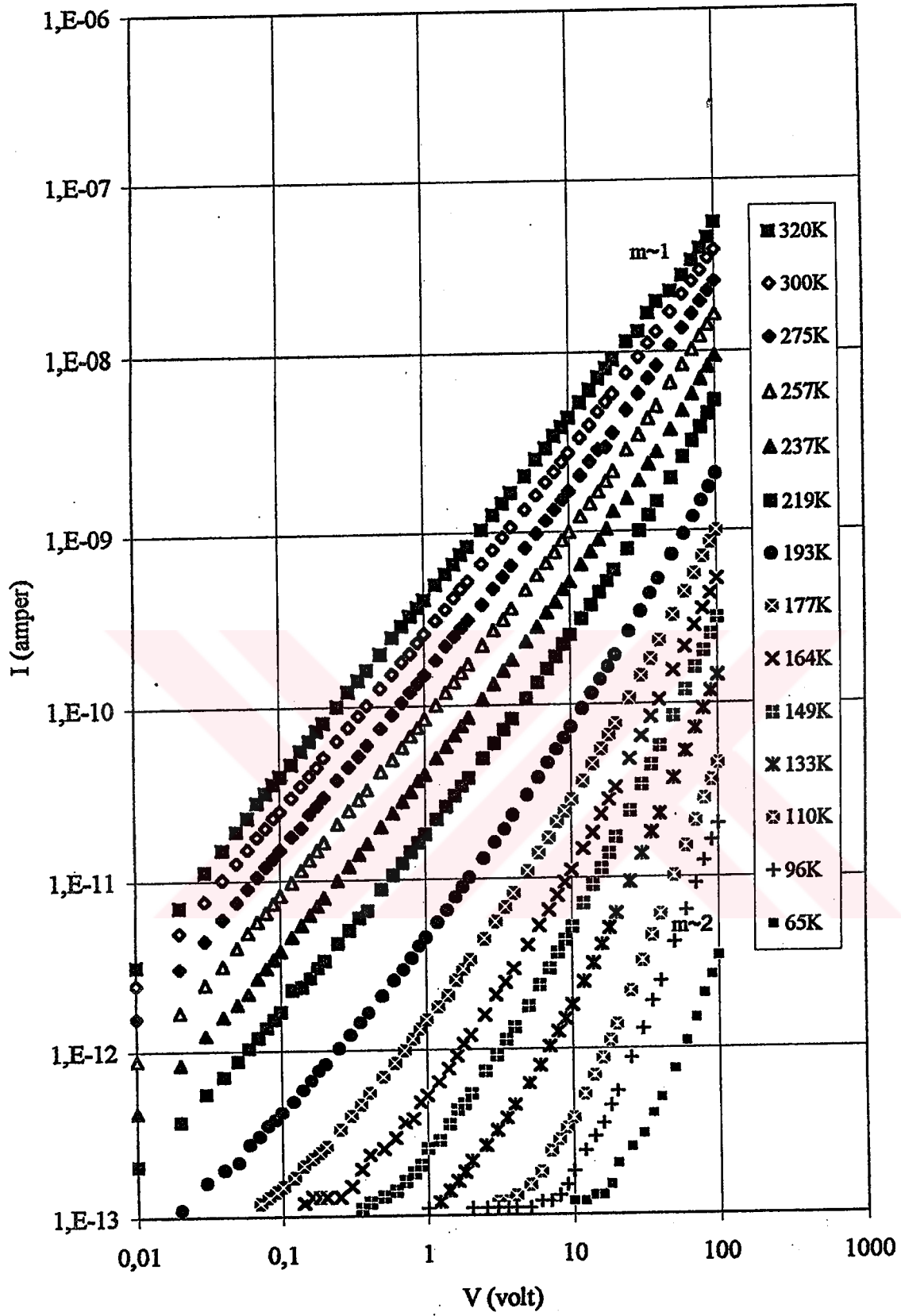
Bu materyalde de SCL iletim özelliği görülmesine rağmen; 100V'dan yüksek voltaj uygulanmadığı için akım-voltaj grafiklerinde TFL bölgesine rastlanmamıştır. Bu yüzden materyalin tuzak yoğunluğu ( $N_t$ ) ve tuzak enerji seviyeleri ( $E_t$ ) bulunamamıştır.



Şekil 6.16.  $\text{Au-Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8}\text{-Au}$  filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi (Proje no: 97 K 120390)



Şekil 6.17.  $\text{Au-Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8}\text{-Ag}$  filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi (Proje no: 97 K 120390)



Şekil 6.18. Ag-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.2</sub>Se<sub>0.5</sub>-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi (Proje no: 97 K 120390)

**Çizelge 6.6. Metal-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub>-metal filmine ait çeşitli sıcaklıklardaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri**

MATERYAL	T (K)	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}^{-1}$ )	$n_0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
Au-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.2</sub> Se <sub>0.8</sub> -Au	133	$2.35 \times 10^{-9}$	$1.47 \times 10^{10}$
	149	$9.72 \times 10^{-9}$	$6.08 \times 10^{10}$
	173	$3.51 \times 10^{-8}$	$2.19 \times 10^{11}$
	202	$1.45 \times 10^{-7}$	$9.11 \times 10^{11}$
	228	$3.94 \times 10^{-7}$	$2.47 \times 10^{12}$
	267	$1.26 \times 10^{-6}$	$7.84 \times 10^{12}$
	280	$1.54 \times 10^{-6}$	$9.62 \times 10^{12}$
Au-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.2</sub> Se <sub>0.8</sub> -Ag	149	$2.11 \times 10^{-8}$	$1.32 \times 10^{10}$
	177	$1.38 \times 10^{-7}$	$8.63 \times 10^{10}$
	210	$7.31 \times 10^{-8}$	$4.57 \times 10^{11}$
	227	$1.51 \times 10^{-7}$	$9.43 \times 10^{11}$
	267	$5.85 \times 10^{-7}$	$3.66 \times 10^{12}$
	290	$9.93 \times 10^{-7}$	$6.21 \times 10^{12}$
	310	$1.78 \times 10^{-6}$	$1.11 \times 10^{13}$
Ag-Cd <sub>0.73</sub> Zn <sub>0.27</sub> S <sub>0.2</sub> Se <sub>0.8</sub> -Ag	133	$2.76 \times 10^{-10}$	$1.73 \times 10^9$
	164	$1.61 \times 10^{-9}$	$1.01 \times 10^{10}$
	177	$4.47 \times 10^{-9}$	$2.79 \times 10^{10}$
	219	$5.00 \times 10^{-8}$	$3.13 \times 10^{11}$
	237	$1.11 \times 10^{-7}$	$6.99 \times 10^{11}$
	257	$2.26 \times 10^{-7}$	$1.41 \times 10^{12}$
	275	$4.07 \times 10^{-7}$	$2.55 \times 10^{12}$
	300	$6.84 \times 10^{-7}$	$4.28 \times 10^{12}$

Genel olarak Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> filmlerinin akım-voltaj karakteristikleri incelendiğinde, Se (selenyum) konsantrasyonu arttıkça materyalde SCL iletim özelliği gözlenmektedir. SCL iletim özelliği gösteren materyallerde, düşük sıcaklıklarda yaklaşık 10V besleme voltajından itibaren SCL iletimi gözlenirken, sıcaklık arttıkça  $V_{tr}$ 'nin artmasıyla birlikte sadece ohmik iletim gözlenmektedir. Yani sıcaklığın artması hem geçiş voltajını arttırmakta hem de ohmik iletimin baskın olarak gözlenmesine sebep olmaktadır. Filmler üzerine 100V'dan daha yüksek voltaj uygulanmadığı için, yüksek sıcaklıklarda SCL iletim mekanizması gözlenememiştir.

CdZnSSe filmi ve benzer yapıdaki filmler ile yapılan çeşitli çalışmalarda oda sıcaklığındaki serbest taşıyıcı yoğunluğunun  $1 \times 10^{13}$ - $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  değerleri arasında değiştiği belirtilmektedir. Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> yapısındaki materyallerin akım-voltaj grafiklerinden filmlerin oda sıcaklığındaki serbest taşıyıcı yoğunluğunun  $1.21 \times 10^8$ - $3.06 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  arasında değiştiği hesaplanmıştır.

CdZnSSe filmleri ile yapılan çeşitli çalışmalarda oda sıcaklığındaki iletkenliğin  $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3} (\Omega \text{cm})^{-1}$  değerleri arasında değiştiği belirtilmektedir. Spray Pyrolysis yöntemiyle elde edilen  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  filmlerinin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerlerinin  $1.93 \times 10^{-11} - 4.39 \times 10^{-6} (\Omega \text{cm})^{-1}$  değerleri arasında değiştiği hesaplanmıştır.  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  filmlerinde Çizelge 6.2-Çizelge 6.6'da verildiği gibi, Se konsantrasyonu arttıkça iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğunun arttığı görülmektedir. İletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğundaki bu artışın, yasak enerji aralığının Se konsantrasyonunun artması ile azalmasına bağlayabiliriz.

$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  filmlerinin akım-voltaj karakteristiklerine genel olarak bakıldığında, yarıiletken filmlerle yapılan farklı kontaklarda da SCL iletim özelliği gözlenmiştir. Bu yüzden, SCL iletiminin yarıiletken filmin kendi özelliği olduğu düşünülmektedir.

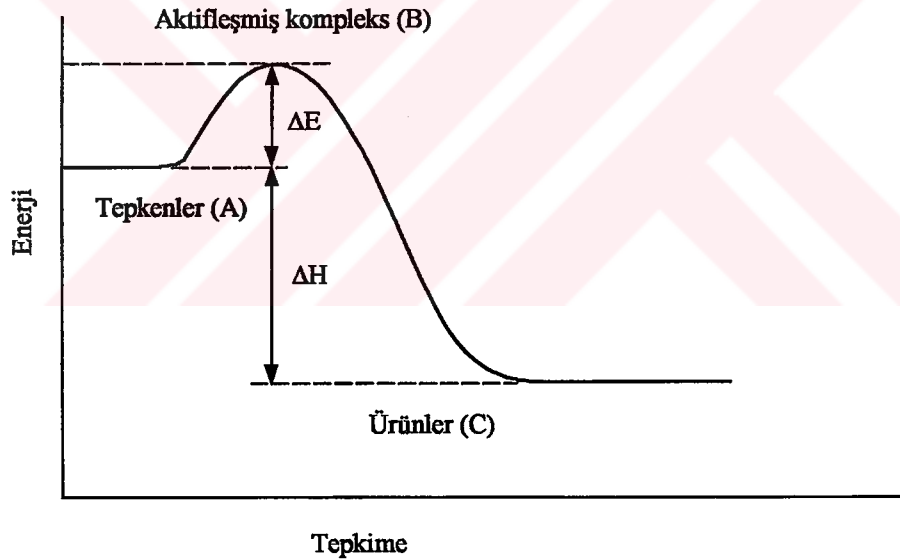
## 7. $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ FİLMLERİNİN DC İLETKENLİĞİNİN SICAKLIĞA BAĞLILIĞI

### 7.1. Giriş

Günlük yaşantımızdan bildiğimiz gibi tepkimeler yüksek sıcaklıklarda daha hızlı olmaktadır. Örneğin, yemek pişirirken meydana gelen biyo-kimyasal tepkimeleri hızlandırmak için sıcaklığı artırırız. Bazı tepkimeleri yavaşlatmak için ise sıcaklığı düşürürüz, yani soğuturuz. Örneğin, sütün ekşimesini önlemek için buzdolabında soğuttuğumuz gibi.

1889'da Svante Arrhenius, bir kimyasal tepkimenin olabilmesi için, çarpışan moleküllerin minimum bir kinetik enerjiye sahip olmaları gerektiğini önermiştir. Bu minimum kinetik enerji aktivasyon enerjisi olarak bilinir.

Şekil 7.1'de kimyasal bir reaksiyonun enerji grafiği verilmiştir. Grafiğin dikey ekseninde enerji, yatay ekseninde ise tepkimenin ilerleyişi verilmektedir.



**Şekil 7.1.** Bir atom veya molekülün, yüksek enerjili bir durumdan geçerek, yarı kararlı bir durumdan daha kararlı bir duruma hareketi (Pascoe, 1978; Hurley, 1993)

Şekil 7.1'e göre, tepkime sol tarafta tepkenlerle başlar, bir aktifleşmiş kompleks (kararsız durum) üzerinden, sağ tarafta ürünlerle sona erer. A durumundaki bir atom veya molekül, kararsız bir B durumundan geçerek

(aktifleşmiş kompleks), kararlı olan C durumuna ulaşır. Bunu yapmak için, bu atom veya molekül, B seviyesine kendini çıkaracak gerekli bir ek enerji almalıdır. İşte bu ek enerjiye aktivasyon enerjisi ( $\Delta E$ ) denir. Tepkenlerle ürünler arasındaki fark ise tepkimenin  $\Delta H$  (reaksiyon ısısı) değeridir. Yani, tepkenlerle ürünler arasında büyük bir enerji engeli vardır ve yalnızca yeterli enerjiye sahip moleküller bu enerji engelini aşabilirler (Pascoe, 1978; Petrucci ve Harwood, 1994).

Arrhenius, kimyasal tepkimelerin hız sabitlerinin, aşağıdaki bağıntıya göre, sıcaklıkla değiştiğini göstermiştir.

$$R = Ae^{-\Delta E/kT} \quad (7-1)$$

Burada;

A, sıcaklıktan bağımsız bir sabit

k, Boltzmann sabiti

$\Delta E$ , aktivasyon enerjisidir.

Bu denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınırsa,

$$\ln R = -\frac{\Delta E}{kT} + \ln A$$

$$\ln R = \left(-\frac{\Delta E}{k}\right)\frac{1}{T} + \ln A \quad (7-2)$$

bağıntılarını elde ederiz. Bu bağıntı,

$$2.303 \log R = 2.303 \log A - \frac{\Delta E}{kT} \quad (7-3)$$

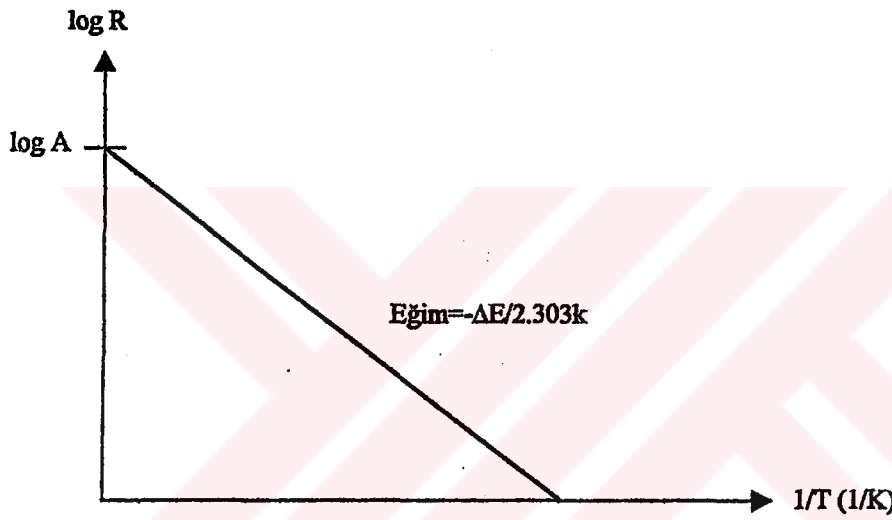
bağıntısı şekline dönüştürülebilir ya da,

$$\log R = \log A - \frac{\Delta E}{2.303kT} \quad (7-4)$$

bağıntısı olarak yazılabilir. Bu bağıntıdan  $\log R$ 'nin  $(1/T)$  ile lineer olarak değiştiği görülmektedir. Denklem (7-4)'ü,

$$\log R = -\frac{\Delta E}{2.303k} \left( \frac{1}{T} \right) + \log A \quad (7-5)$$

bağıntısı şeklinde yazarsak, bu denklemin  $y=mx+b$  şeklinde bir doğru denklemi olduğunu görebiliriz. Buna göre,  $\ln R$ 'nin  $(1/T)$ 'ye karşı çizilen grafiği düz bir doğru olacaktır. Ayrıca  $A$  doğrunun  $y$ -eksenini kestiği noktanın antilogaritması alınarak bulunabilir (Şekil 7.2).



Şekil 7.2.  $(1/T)$ 'ye karşı  $\log R$ 'nin değişimi

Şekil 7.2'deki doğrunun eğiminin bulunmasıyla, reaksiyonun aktivasyon enerjisi  $\Delta E$ ,

$$\text{eğim} = -\frac{\Delta E}{2.303k} \quad (7-6)$$

bağıntısından bulunabilir.

$\Delta E$  aktivasyon enerji değeri, iki farklı sıcaklıktaki reaksiyon oranlarından da bulunabilir. Eğer  $T_1$  sıcaklığındaki reaksiyon oranı  $R_1$  ve  $T_2$  sıcaklığındaki reaksiyon oranı  $R_2$  ise denklem (7-4)'ü,

$$\log R_1 = \log A - \frac{\Delta E}{2.303kT_1} \quad (7-7)$$

ve

$$\log R_2 = \log A - \frac{\Delta E}{2.303kT_2} \quad (7-8)$$

bağıntıları şeklinde yazabiliriz. Logaritmanın temel kuramından  $\log a - \log b = \log(a/b)$  olduğundan denklem (7-6) ve denklem (7-7),

$$\log\left(\frac{R_2}{R_1}\right) = \frac{\Delta E}{2.303k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (7-9)$$

bağıntısı şekline dönüştürebiliriz. Denklem (7-9)'dan aktivasyon enerjisi  $\Delta E$ ,

$$\Delta E = \left[ \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right] \log\left(\frac{R_2}{R_1}\right) \quad (7-10)$$

bağıntısından bulunabilir. (Segal, 1989; Hurley, 1993; Oxtoby, 1990).

## 7.2. DC İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı

Yarıiletkenlerde dc iletkenlik için kılavuzluk eden üç yöntem vardır. Onların dc iletkenliğe katkısı farklı sıcaklık bölgelerinde baskın olmaktadır.

### a) Genişletilmiş durumlardaki iletim

Davis-Mott modelinde, Fermi enerji seviyesi  $E_F$ , yasak enerji aralığının ortasına yerleştirilir. Böylece lokalize durumlardan genişletilmiş durumları ayıran  $E_C$  enerjisinden yeterince uzak olur.

Dejenere olmayan bir durumda sabit mobilite ve durum yoğunluğunun varsayımı altında, genişletilmiş durumların içine, mobilite sınırının dışında uyarılmış elektronlar tarafından olan iletkenlik,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(E_F - E_V)/kT\right] \quad (7-11)$$

ile verilir. Burada  $\sigma_0$ 'ın değeri birçok materyal için  $100-500(\Omega\text{cm})^{-1}$ 'dir ve

$$\sigma_0 = eN(E_V)kT\mu_0 \quad (7-12)$$

ile ifade edilir. Bu ifadede  $\mu_0 \propto \frac{1}{kT}$  olduğundan  $\sigma_0$  sıcaklıktan bağımsızdır

Amorf yarıiletkenlerde yapılan optiksel absorpsiyon ölçümleri sonunda, artan sıcaklık ile band aralığında bir azalma görülmüştür.  $E_F-E_V$  enerji farkı bu yüzden benzer bir davranış gösterecek ve lineer bir sıcaklık bağımlılığının varsayımı altında,

$$E_F - E_V = E(0) - \gamma T \quad (7-13)$$

olarak değerlendirilip denklem (7-13)'ü denklem (7-11)'de yerine yazarsak iletkenlik,

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\gamma/k) \exp[-E(0)/kT] \quad (7-14)$$

ile ifade edilebilir. Burada;

$E(0)$ ; 0K'deki enerji aralığıdır

ve  $\sigma_0 \exp\left(\frac{\gamma}{k}\right)$ 'ya  $C_0$  dersek iletkenlik,

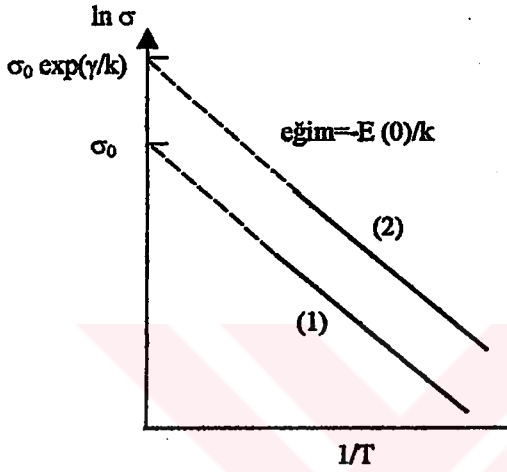
$$\sigma = C_0 \exp(-E(0)/kT) \quad (7-15)$$

formunda yazılabilir.  $\sigma_0$ 'ın değeri  $C_0$ 'da yerine yazılırsa,

$$C_0 = eN(E_c)kT\mu_0 \exp\left(\frac{\gamma}{k}\right) \quad (7-16)$$

elde edilir.  $\mu_0$  daha öncede belirtildiği gibi  $1/T$  ile orantılıdır. O halde pre-exponansiyel faktör  $C_0$ , sıcaklıktan bağımsızdır. Eğer  $(E_F-E_V)$  ölçülen sıcaklık

aralığının üzerinde  $T$ 'nin lineer bir fonksiyonu olursa,  $1/T$ 'ye karşı  $\ln \sigma$ 'nın değişim grafiği düz bir çizgi verecektir. Eğer  $E_F - E_V = E(0) - \gamma T$  olursa, o zaman böyle bir grafiğin eğimi  $E(0)/k$  olacak ve  $\sigma$  eksenini kestiği yer ise  $\sigma_0 \exp(\gamma/k)$  olacaktır. Bu durum Şekil 7.3'de gösterilmiştir (Mott ve Davis, 1971).



Şekil 7.3.  $1/T$ 'nin  $\ln \sigma$ 'ya karşı değişimi (Mott ve Davis, 1971)

#### b) Bant tail'lerdeki (kuyruklardaki) iletim

Bant kenarlarındaki lokalize durumlar içine uyarılan taşıyıcıların oluşturduğu iletimdir. Lokalize durumların enerji seviyesi  $E_A$  veya  $E_B$  ve eğer akım holler tarafından oluşturuluyorsa iletim hopping şeklinde olur ve iletkenlik

$$\sigma = \sigma_1 \exp[-(E_F - E_B + \Delta W_1)/kT] \quad (7-17)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

$\Delta W_1$ , hopping için aktivasyon enerjisidir.

#### c) Fermi enerjisinde lokalize durumlar arasındaki iletim

Eğer Fermi enerjisi lokalize durumlara ait bir bantta bulunuyorsa taşıyıcılar fonon yardımlı tünelleme metodu ile durumlar arasında hareket edebilir. İletkenlik ifadesi ise

$$\sigma = \sigma_2 \exp(-\Delta W_2 / kT) \quad (7-18)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

$\Delta W_2$ , lokalize durumlar arasındaki enerji farkıdır.

Sıcaklık düşürüldüğü zaman fononların sayısı azalacaktır. Dolayısıyla fonon yardımcı sıçramalarda azalacaktır. Taşıyıcılar, enerji bakımından en yakın siteleri bulmak için daha uzun mesafelere hoplama eğiliminde olacaklardır. Bu mekanizma 'Variable range hopping' olarak adlandırılır. Variable range hopping davranışı, iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığının göstergesidir. Bu iletkenlik ise,

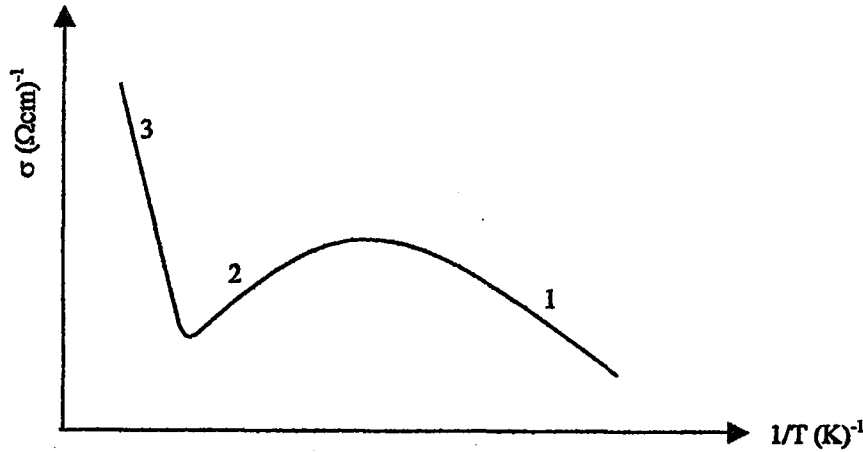
$$\sigma = \frac{1}{6} e^2 R^2 v_{ph} N_{(E_F)} \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right) \quad (7-19)$$

bağıntısı ile verilir ve exponansiyel terimin dışındakilere  $\sigma_{0(T)}$  denirse

$$\sigma = \sigma_{0(T)} \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right) \quad (7-20)$$

bağıntısı elde edilir (Brodsky, 1979; Mott ve Davis, 1971).

Genel olarak iletkenliğin sıcaklığa karşı değişimini inceleyelim. Bu durum Şekil 7.4'de gösterilmiştir.



Şekil 7.4. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi (Bar-Lev, 1984)

Şekil 7.4'e göre 1 bölgesinde sıcaklık çok düşük olduğundan elektronlar donör enerji seviyelerinden iletim bandına veya valans bandından akseptör enerji seviyelerine geçerler. Valans bandından iletim bandına elektronların geçişi azdır. İletkenlikteki bu artış katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve bu bölge katkı (extrinsic) bölge olarak adlandırılmaktadır.

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

3 bölgesinde daha yüksek sıcaklıklarda yeterli ısı enerjisi nedeniyle çok sayıda elektron valans bandından iletim bandına geçer. Katkı atomlarının taşıyıcı yoğunluğunda bir artış olmayacağından iletim bu bölgede yarıiletkenin yapısal özelliği olan has (intrinsic) iletkenlik şeklinde olur (Solymar ve Walsh, 1970; Bar-Lev, 1984).

Elektriksel iletkenlik  $\sigma$  ile akım yoğunluğu  $J$ , dolayısıyla akım  $I$  doğru orantılıdır. Buradan, akımın sıcaklığa göre değişimi,

$$I = I_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (7-21)$$

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıya göre  $\log I$ 'nin  $(1/T)$ 'ye göre çizilen grafiğin eğiminden, iletkenlikteki aktivasyon enerjisi hakkında bilgi edinilir.

### 7.3. Elde Edilen $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$ Filmlerinin Akım-Sıcaklık Karakteristikleri

$275 \pm 5^\circ C$  taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$  filmi için çeşitli sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimlerinden yararlanarak, belirli sabit voltaj değerleri tespit edilmek suretiyle akım-sıcaklık bağımlılığı incelenmiştir. Bu değişimler Şekil 7.5, Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de verilmiştir. Her üç şekilden görüldüğü gibi, çeşitli sabit voltajlarda yaklaşık 250-320K sıcaklık aralığında akım sıcaklıkla artmıştır. Bu materyal için elde edilen akım-sıcaklık grafiklerinden yararlanarak, çeşitli sabit voltaj değerleri için, düşük (257-290K)

ve yüksek (290-320K) sıcaklıklardaki aktivasyon enerjileri denklem (7-6)'dan hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1, Çizelge 7.2 ve Çizelge 7.3'de verilmiştir.

**Çizelge 7.1. Au-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S-Au filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri**

DC Voltaj	(300-320K) $\Delta E_2$ (eV)
20	0.613
40	0.586
60	0.638
80	0.655
100	0.689

**Çizelge 7.2. Au-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S-Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri**

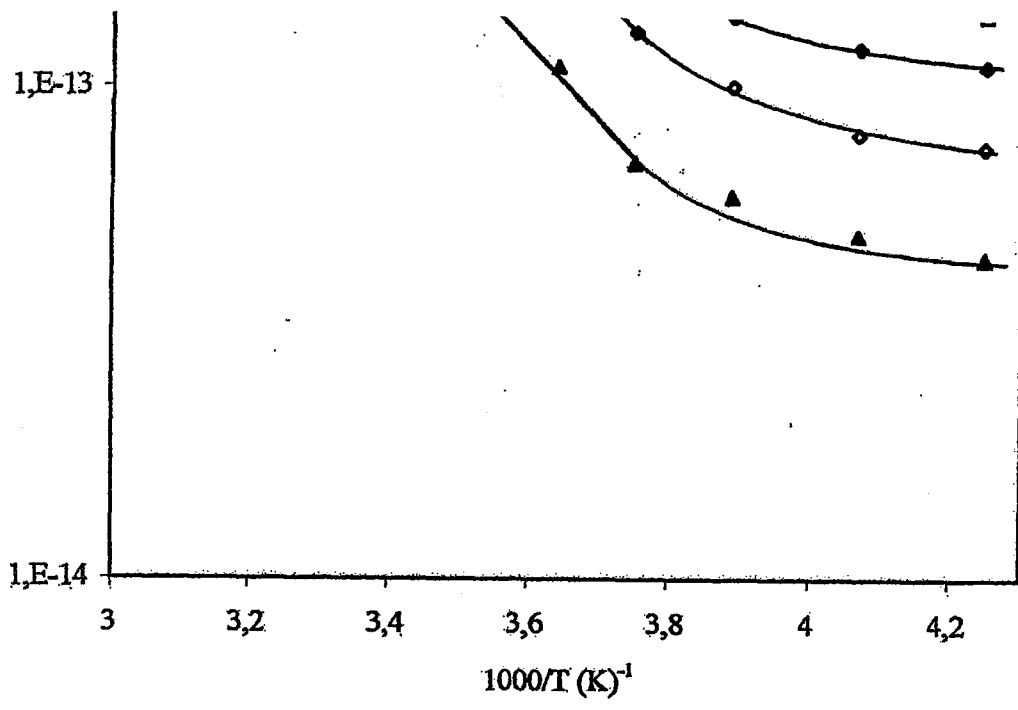
DC Voltaj	(290-320K) $\Delta E_2$ (eV)
20	0.566
40	0.699
60	0.645
80	0.675
100	0.672

**Çizelge 7.3. Ag-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S-Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri**

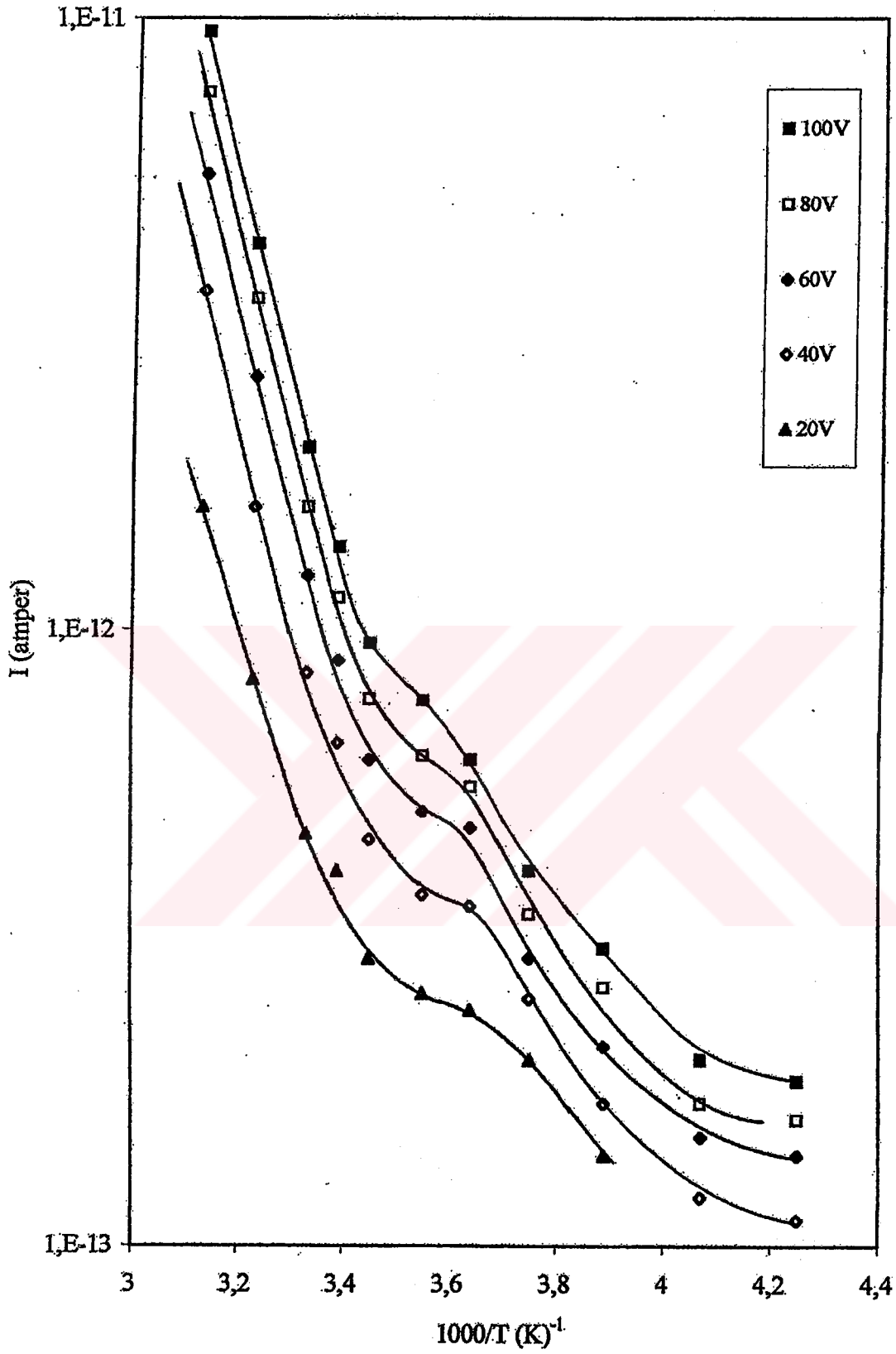
DC Voltaj	(290-320K) $\Delta E_2$ (eV)
20	0.745
40	0.755
60	0.751
80	0.746
100	0.772

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S$  filmlerinin akım-sıcaklık grafiklerini inceleyecek olursak, yüksek sıcaklıklarda bulunan ve  $\Delta E_2$  ifade edilen aktivasyon enerji değerleri 0.566-0.772eV arasında değişmektedir.

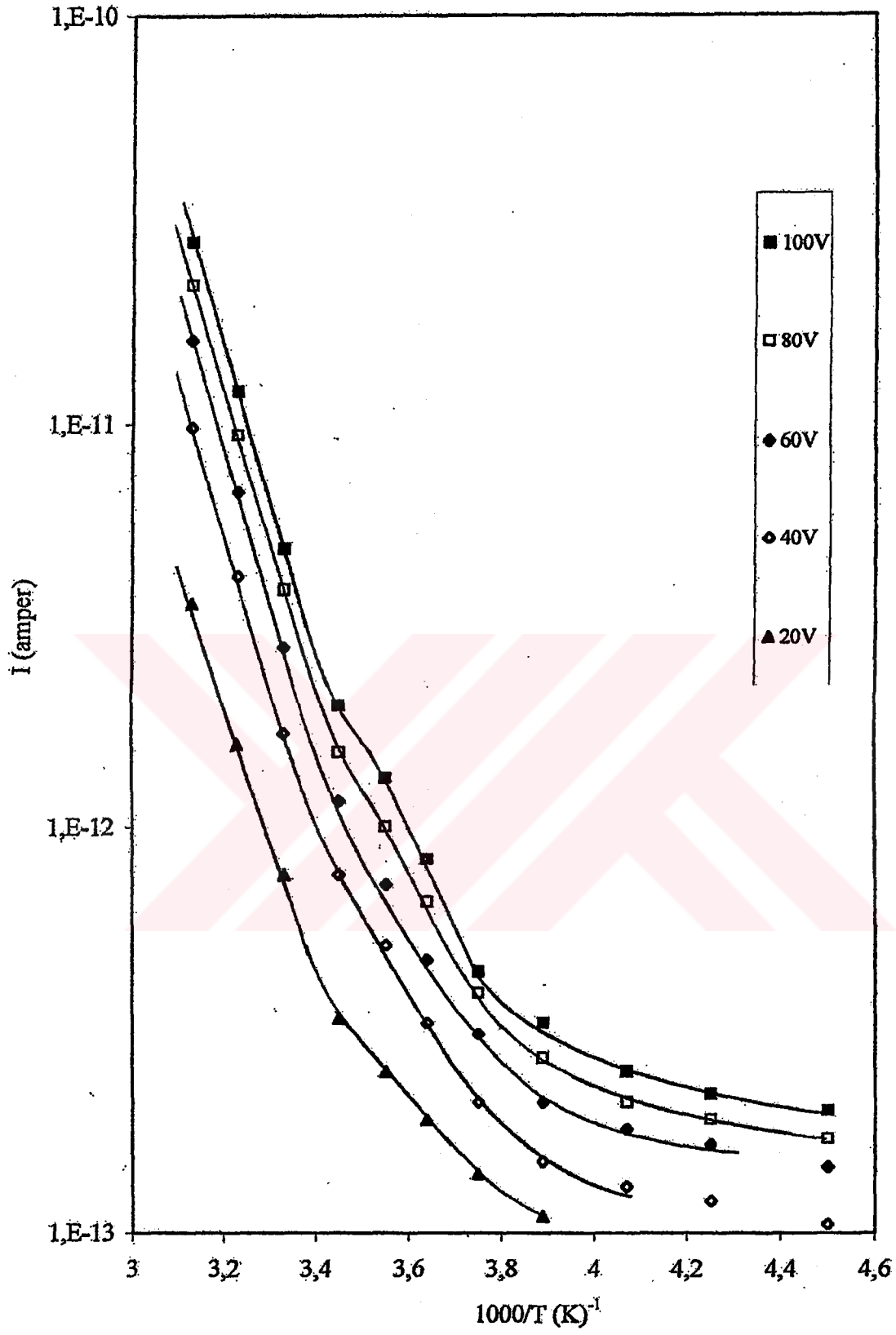
Şekil 7.6 ve Şekil 7.7’de farklı bir durum karşımıza çıkmaktadır. Burada düşük sıcaklıklarda akımın yavaş bir şekilde arttığı, sıcaklık yükseldikçe akımın durgunluk döneminden geçerek (267-290K) yüksek sıcaklıklarda hızlı bir artışın olduğu görülmektedir. Yani ikinci bölgedeki (yüksek sıcaklık) taşıyıcıların kaynağının, birinci bölgedeki (düşük sıcaklık) taşıyıcıların kaynağından farklı olduğu sonucu çıkmaktadır. Böyle bir durum Şekil 7.4’e benzemektedir. Buna göre düşük sıcaklıklardan itibaren sıcaklık arttıkça donör enerji seviyelerindeki elektronlar iyonlaşmaya başlarlar ve sıcaklık arttıkça tüm donörler iyonlaşır. Bu arada sıcaklık daha da arttığı için fonon sayısı artacak ve mobilite düşecektir. Mobilitenin düşmesiyle birlikte iletkenlik veya akım bir miktar düşecektir. Sıcaklığı daha da arttırdığımızda tuzak enerji seviyelerindeki elektronlar iletim bandına çıkarak iletme katkıda bulunacaklardır.



Şekil 7.5. Au-Cd<sub>0,73</sub>Zn<sub>0,27</sub>S-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi.



Şekil 7.6. Au-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



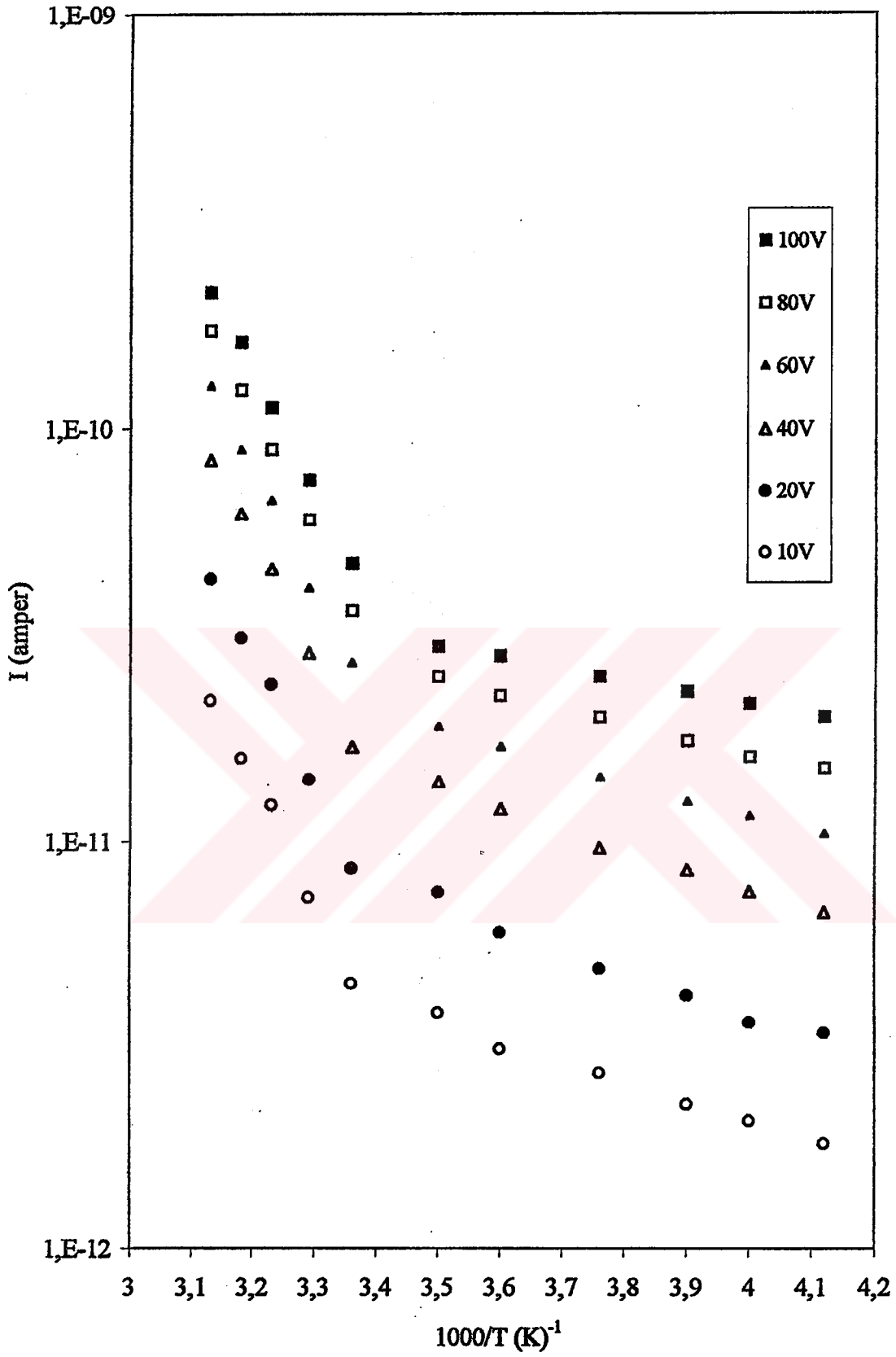
Şekil 7.7. Ag-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi

275±5°C taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}$  filmi için çeşitli sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimlerinden yararlanarak, belirli sabit voltaj değerleri tespit edilmek suretiyle akım-sıcaklık bağımlılığı incelenmiştir. Bu değişim Şekil 7.8 ve Şekil 7.9'da verilmiştir.

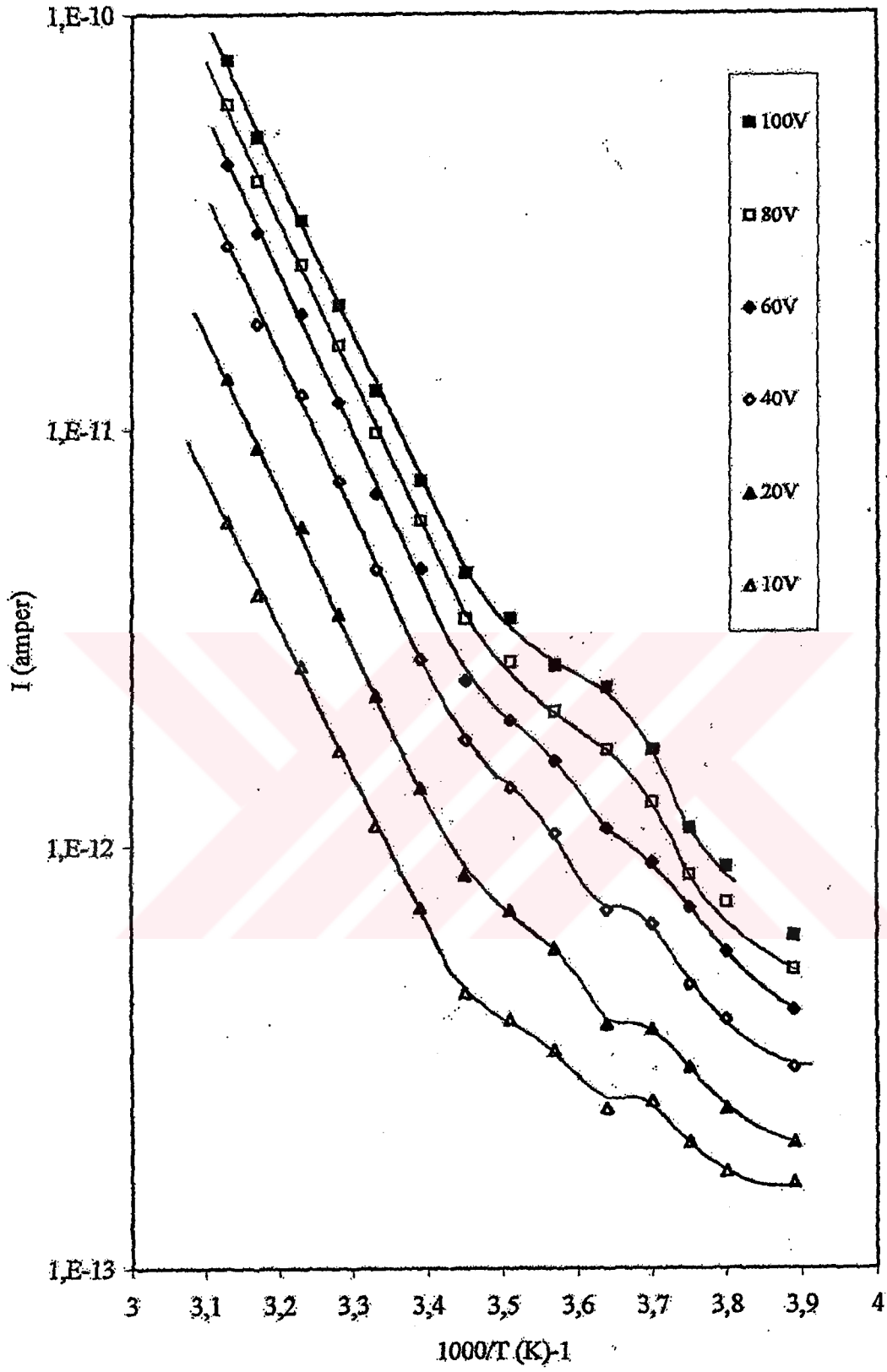
Şekil 7.8 ve Şekil 7.9'dan görüldüğü gibi, çeşitli sabit voltajlarda yaklaşık 220-320K sıcaklık aralığında akım sıcaklıkla artmıştır. Bu materyal için elde edilen akım-sıcaklık grafiklerindeki eğimlerden yararlanarak, çeşitli sabit voltaj değerleri için düşük (243-290K) ve yüksek (290-320K) sıcaklıklardaki aktivasyon enerji değerleri denklem (7-6)'dan hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4 ve Çizelge 7.5'de verilmiştir.

**Çizelge 7.4. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}$ -Au filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri**

DC Voltaj	(243-285K) $\Delta E_1$ (eV)	(285-320K) $\Delta E_2$ (eV)
10	0.110	0.595
20	0.105	0.534
40	0.108	0.530
60	0.083	0.511
80	0.071	0.515
100	0.051	0.496



Şekil 7.8. Au-Cd<sub>0,73</sub>Zn<sub>0,27</sub>S<sub>0,8</sub>Se<sub>0,2</sub>-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



Şekil 7.9.  $Ag-Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.8}Se_{0.2}Ag$  filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi

**Çizelge 7.5. Ag-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>-Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri**

DC Voltaj	(257-290K) $\Delta E_1$ (eV)	(290-320K) $\Delta E_2$ (eV)
10	0.233	0.701
20	0.287	0.752
40		0.764
60	0.379	0.766
80		0.769
100		0.769

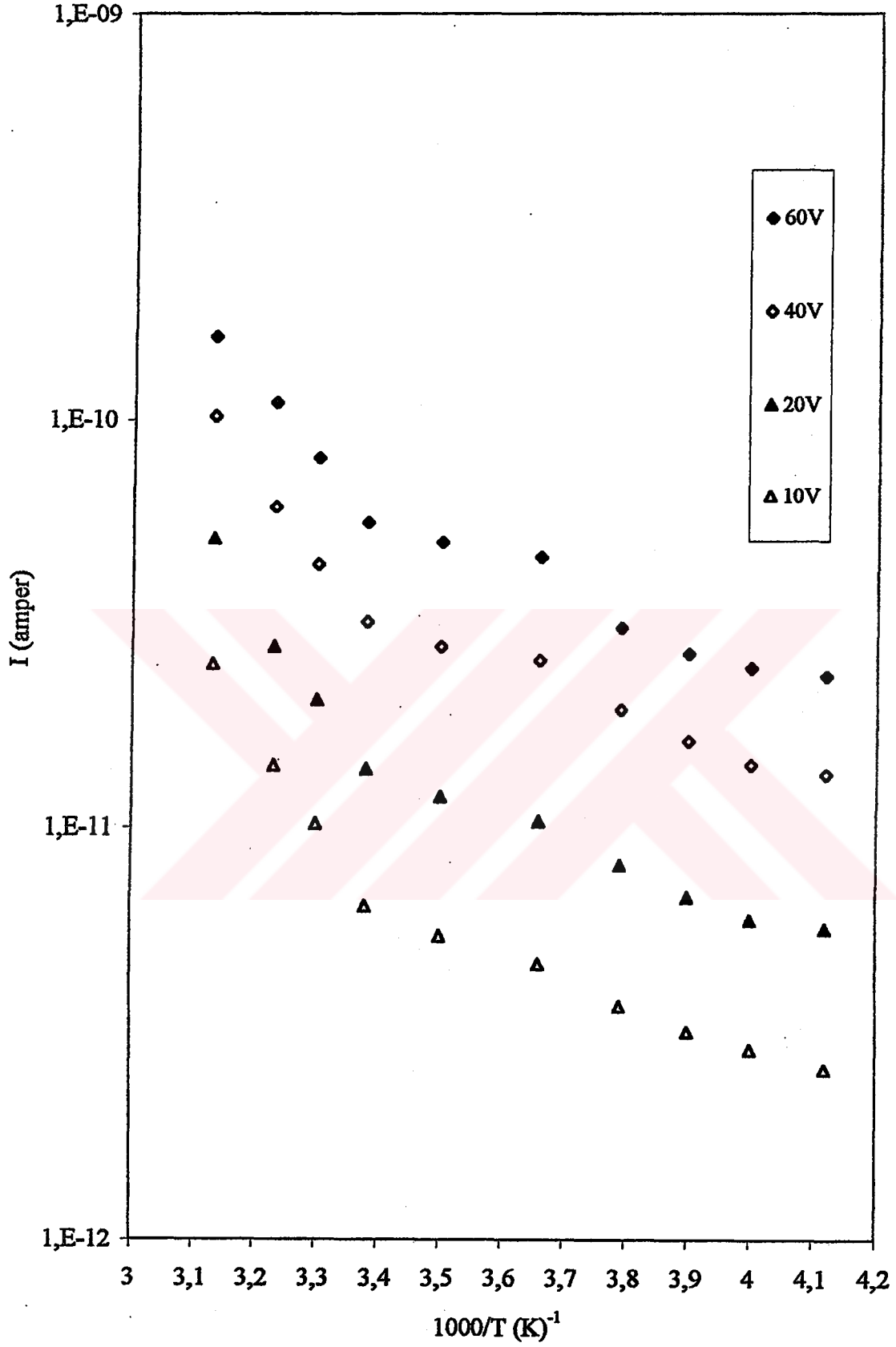
Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> filminin akım-sıcaklık grafiklerini inceleyecek olursak, düşük sıcaklıklarda bulunan ve  $\Delta E_1$  ile ifade edilen aktivasyon enerji değerleri 0.051-0.379eV arasında değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda bulunan ve  $\Delta E_2$  ifade edilen aktivasyon enerji değerleri ise 0.496-0.769eV arasında değişmektedir.

Şekil 7.9'da, düşük sıcaklıklarda akımın yavaş bir şekilde arttığı ve sıcaklık yükseldikçe akımın durgunluk döneminden geçerek yüksek sıcaklıklarda hızlı bir artışın olduğu görülmektedir. Bu durum Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'deki duruma benzemektedir. Burada da akımdaki bir miktar azalma mobilitenin sıcaklık arttıkça düşmesiyle ilgilidir.

275±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.6</sub>Se<sub>0.4</sub> filmi için çeşitli sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimlerinden yararlanarak, belirli sabit voltaj değerleri tespit edilmek suretiyle akım-sıcaklık bağımlılığı incelenmiştir. Bu değişim Şekil 7.10'da verilmiştir.

Şekil 7.10'dan görüldüğü gibi, çeşitli sabit voltajlarda yaklaşık 243-320K sıcaklık aralığında akım sıcaklıkla artmıştır. Bu materyal için elde edilen akım-sıcaklık grafiklerinden yararlanarak, çeşitli sabit voltaj değerleri için düşük (243-296K) ve yüksek (296-320K) sıcaklıklardaki aktivasyon enerji değerleri denklem (7-6)'dan hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.10. Au-Cd<sub>0,73</sub>Zn<sub>0,27</sub>S<sub>0,6</sub>Se<sub>0,4</sub>-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi

**Çizelge 7.6. Au-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.6</sub>Se<sub>0.4</sub>-Au filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri**

DC Voltaj	(243-296K) $\Delta E_1$ (eV)	(296-320K) $\Delta E_2$ (eV)
10	0.107	0.465
20	0.110	0.447
40	0.095	0.417
60	0.101	0.377

Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.6</sub>Se<sub>0.4</sub> filminin akım-sıcaklık grafiklerini inceleyecek olursak, düşük sıcaklıklarda bulunan ve  $\Delta E_1$  ile ifade edilen aktivasyon enerji değerleri 0.095-0.116eV arasında değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda bulunan ve  $\Delta E_2$  ifade edilen aktivasyon enerji değerleri ise 0.377-0.465eV arasında değişmektedir.

275±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub> filmi için çeşitli sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimlerinden yararlanarak, belirli sabit voltaj değerleri tespit edilmek suretiyle akım-sıcaklık bağımlılığı incelenmiştir. Bu değişim Şekil 7.11 ve Şekil 7.12'de verilmiştir.

Her iki şekilden görüldüğü gibi, çeşitli sabit voltajlarda yaklaşık 102-320K sıcaklık aralığında akım sıcaklıkla artmıştır. Bu materyal için elde edilen akım-sıcaklık grafiklerinden yararlanarak, çeşitli sabit voltaj değerleri için, düşük (102-158K) ve yüksek (158-320K) sıcaklıklardaki aktivasyon enerjileri denklem (7-6)'dan hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.7 ve Çizelge 7.8'de verilmiştir.

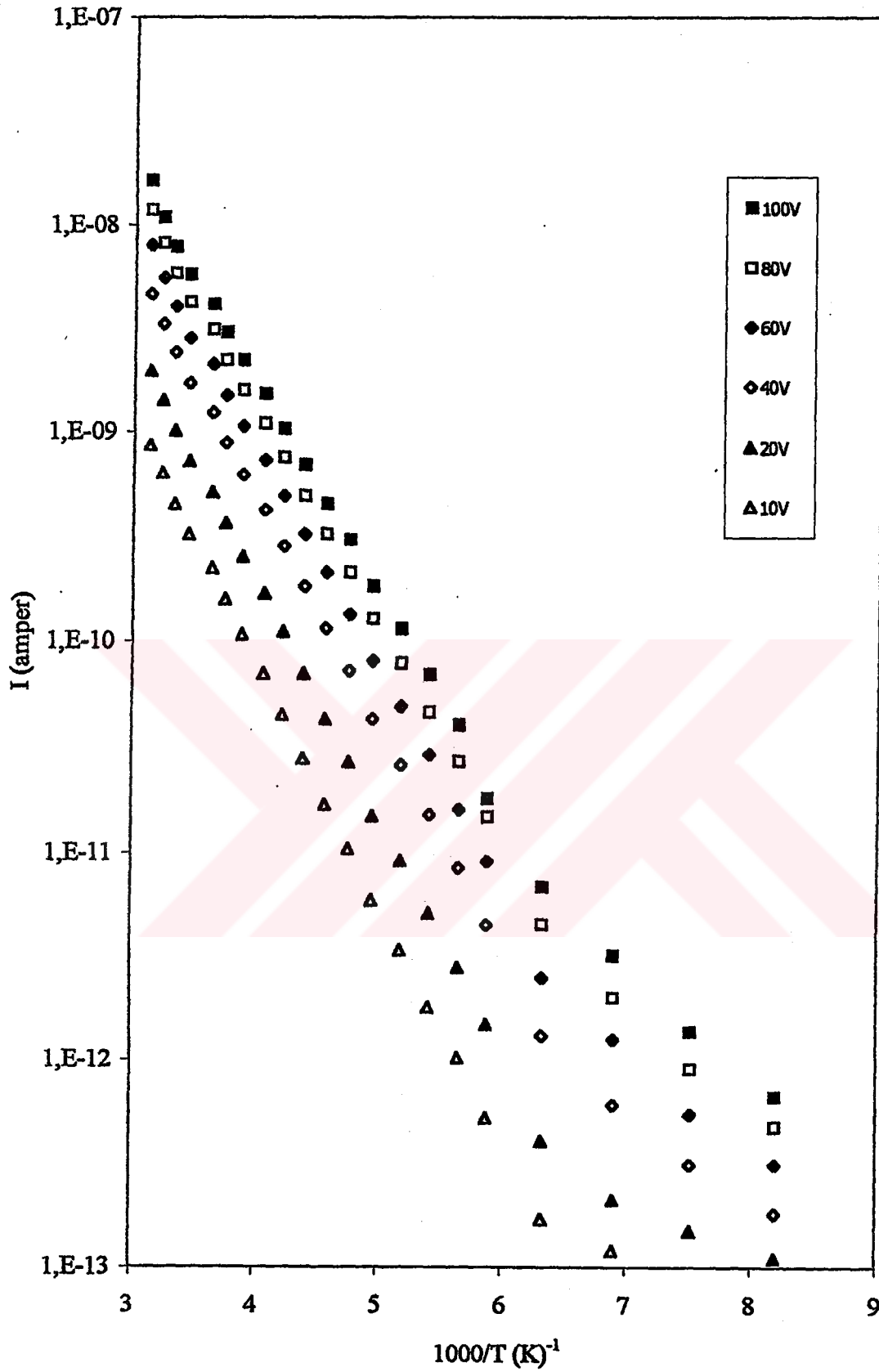
**Çizelge 7.7. Au-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub>-Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri**

DC Voltaj	(122-158K) $\Delta E_1$ (eV)	(158-320K) $\Delta E_2$ (eV)
20	0.069	0.226
40	0.093	0.218
60	0.097	0.214
80	0.103	0.210
100	0.107	0.210

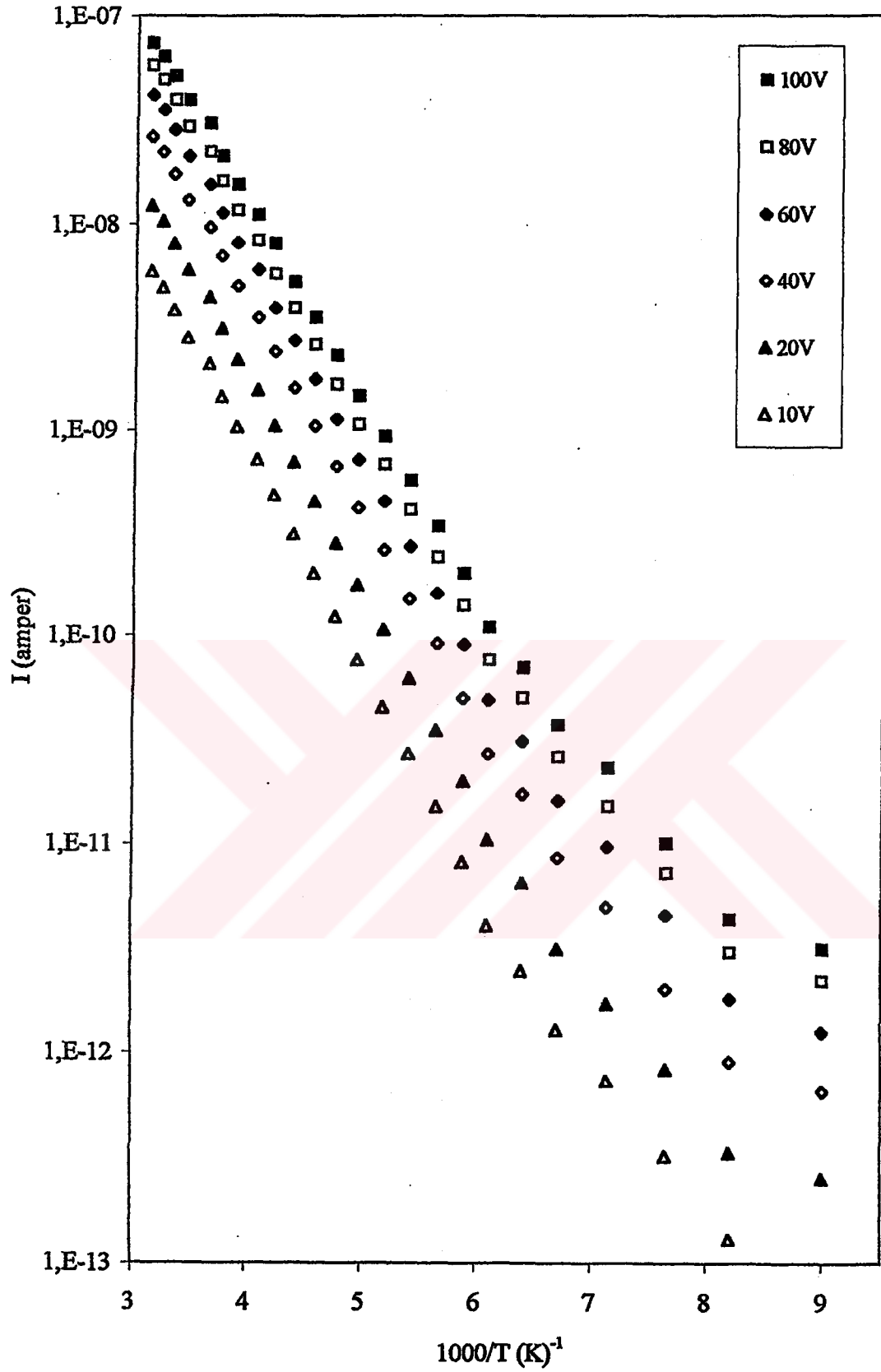
**Çizelge 7.8. Ag-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub>-Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri**

DC Voltaj	(102-149K) $\Delta E_1$ (eV)	(149-320K) $\Delta E_2$ (eV)
20	-	0.220
40	0.090	0.214
60	0.097	0.214
80	0.104	0.198
100	0.107	0.195

Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub> filminin akım-sıcaklık grafiklerini inceleyecek olursak, düşük sıcaklıklarda bulunan ve  $\Delta E_1$  ile ifade edilen aktivasyon enerji değerleri 0.069-0.107eV arasında değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda bulunan ve  $\Delta E_2$  ile ifade edilen aktivasyon enerji değerleri ise 0.195-0.226eV arasında değişmektedir.



Şekil 7.11. Au-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.4</sub>Se<sub>0.5</sub>-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



Şekil 7.12.  $Ag-Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.4}Se_{0.6}-Ag$  filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi

275±5°C taban sıcaklığında elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$  filmi için çeşitli sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimlerinden yararlanarak, belirli sabit voltaj değerleri tespit edilmek suretiyle akım-sıcaklık bağımlılığı incelenmiştir. Bu değişimler Şekil 7.13 ve Şekil 7.14'te verilmiştir.

Her iki şekilden görüldüğü gibi, çeşitli sabit voltajlarda yaklaşık 85-320K sıcaklık aralığında akım sıcaklıkla artmıştır. Bu materyal için elde edilen akım-sıcaklık grafiklerinden yararlanarak, çeşitli sabit voltaj değerleri için aktivasyon enerji değerleri denklem (7-6)'dan hesaplanmıştır.

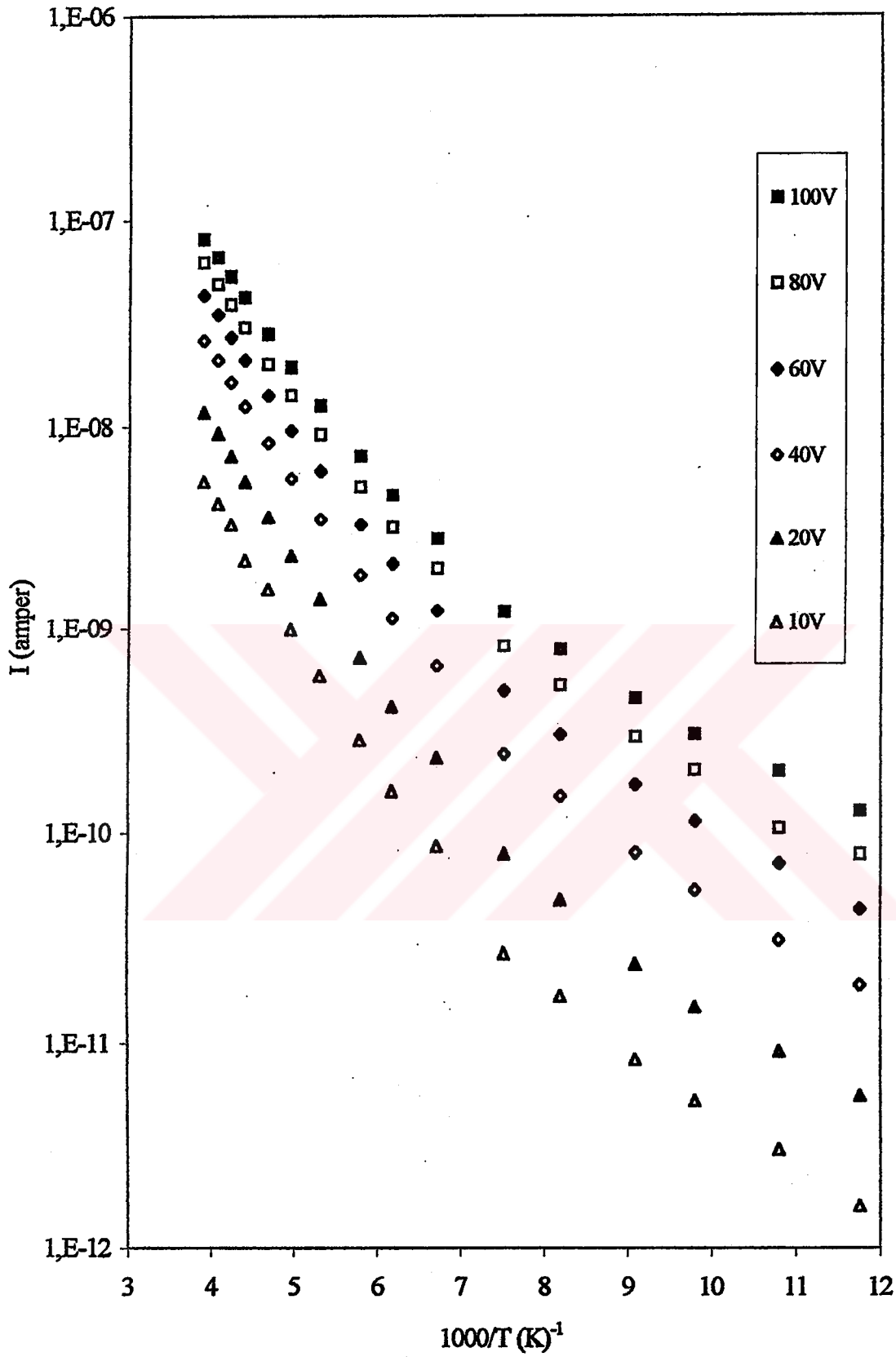
Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.9 ve Çizelge 7.10'da verilmiştir.

**Çizelge 7.9. Au- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$ -Au filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri**

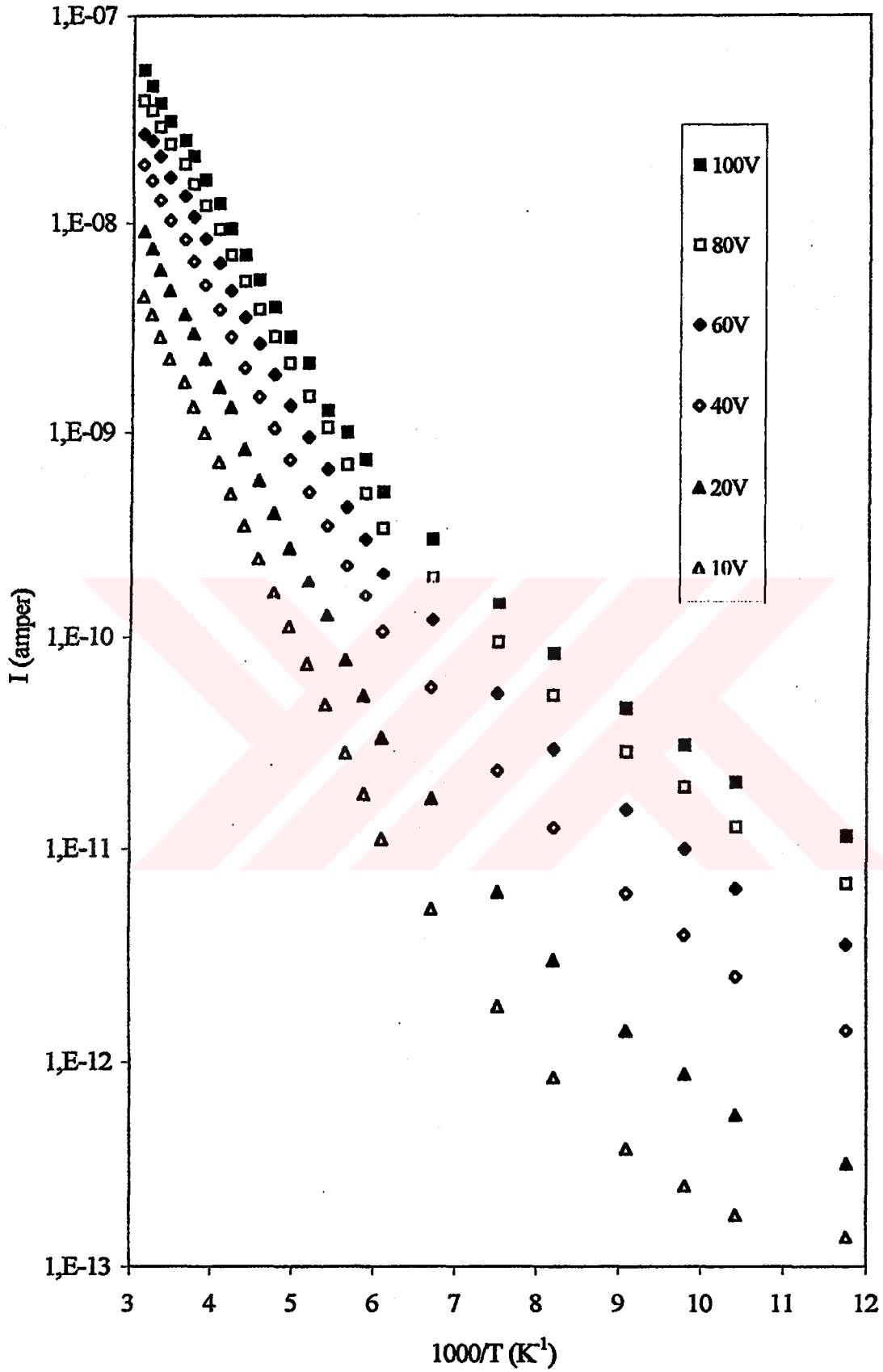
DC Voltaj	(85-133K) $\Delta E_1$ (eV)	(133-320K) $\Delta E_2$ (eV)
10	0.060	0.137
20	0.064	0.126
40	0.054	0.118
60	0.052	0.123
80	0.054	0.113
100	0.048	0.110

**Çizelge 7.10. Ag- $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$ -Ag filmine ait çeşitli sabit voltajlarda hesaplanan aktivasyon enerji değerleri**

DC Voltaj	(96-164K) $\Delta E_1$ (eV)	(164-320K) $\Delta E_2$ (eV)
10		0.177
20		0.168
40	0.058	0.15
60	0.059	0.14
80	0.061	0.139
100	0.055	0.132



Şekil 7.13. Au-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.2</sub>Se<sub>0.5</sub>-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi (Proje no: 97 K 120390)



Şekil 7.14. Ag-Cd<sub>0.73</sub>Zn<sub>0.27</sub>S<sub>0.2</sub>Se<sub>0.5</sub>-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi (Proje no: 97 K 120390)

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{0.2}Se_{0.8}$  filminin akım-sıcaklık grafiklerini inceleyecek olursak, düşük sıcaklıklarda bulunan ve  $\Delta E_1$  ile ifade edilen aktivasyon enerji değerleri 0.048-0.064eV arasında değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda bulunan ve  $\Delta E_2$  ifade edilen aktivasyon enerji değerleri ise 0.11-0.177eV arasında değişmektedir.

Spray Pyrolysis yöntemiyle elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinde düşük sıcaklıklarda bulunan ve  $\Delta E_1$  ile ifade edilen aktivasyon enerjileri (0.05-0.11eV), yarıiletken filmlerin n-tipi iletim özelliği gösterdiği dikkate alınarak donörlerin iyonlaşma enerjileri olarak değerlendirilebilir. Bu sonuçlar literatürde  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinde ve benzer yapıdaki filmleri için bulunan aktivasyon enerji değerleriyle uyum içindedir ( Venugopal ve ark., 1995; Venugopal ve ark., 1996a; Chynoweth ve Bube, 1980; Feigelson ve ark., 1977; Partain, 1987; Dawar ve ark., 1991; Ratnallignam, 1986). Bu kabul, mobilitenin sıcaklığa göre değişimini ihmal ederek veya elektronların iletkenlik bandındaki yoğunluklarının sıcaklıkla artması mobilitenin sıcaklıkla değişiminden daha etkin olabileceği düşünülerek yapılmıştır.

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin, akım-voltaj değişimlerinin sıg tuzaklı SCL iletimi için olan akım-voltaj karakteristiğine uyduğu ve bu materyallerde ohmik ve space-charge-limited akımlarının gözleendiği belirlenmiştir. SP yöntemiyle elde edilen bu materyallerde her ne kadar tuzak enerji seviyeleri belirlenememiş ise de, tuzaklardan arınmış bir yapının elde edilmesi imkansızdır. Bu yüzden, yüksek sıcaklıklarda bulunan ve  $\Delta E_2$  ile ifade edilen aktivasyon enerjileri (0.11-0.77eV), elde edilen materyalin yasak enerji aralığı da dikkate alınarak donör tipi tuzakların enerji seviyeleri olarak değerlendirilebilir. Taşıyıcılar, iletim bandının altında bu enerji değerlerinde donör tipi tuzaklardan iletim bandına geçerek iletimi gerçekleştirmiş olurlar.

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin akım-sıcaklık grafikleri incelendiğinde farklı bir durum göze çarpmaktadır. Bu grafiklerde, düşük sıcaklıklarda akımın yavaş bir şekilde arttığı sıcaklık yükseldikçe akımın bir durgunluk döneminden geçerek yüksek sıcaklıklarda hızlı bir artışın olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklardan itibaren sıcaklık arttıkça donör enerji seviyelerindeki elektronlar iyonlaşmaya başlarlar ve sıcaklık arttıkça tüm donörler iyonlaşırlar. Bu arada

sıcaklığın artmasıyla birlikte fononların sayıları artacak ve mobilite düşecektir. Mobilitenin düşmesiyle birlikte akım veya iletkenlik bir miktar azalacaktır. Sıcaklığı daha da arttırdığımızda başka bir bölgedeki (tuzak enerji seviyelerindeki) taşıyıcılar iletim bandına çıkarak iletimi gerçekleştirmiş olacaklardır. Bu durumda, yüksek sıcaklık bölgesindeki taşıyıcıların kaynağının düşük sıcaklık bölgesindeki taşıyıcıların kaynağından farklı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Genel olarak  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin aktivasyon enerji değerlerini incelersek, Selenyum (Se) konsantrasyonundaki artışın aktivasyon enerji değerini düşürdüğü görülmüştür. Bu doğal bir sonuçtur. Çünkü, yapılan optik absorpsiyon spektrumu sonuçlarına göre  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinde Se konsantrasyonunun artması yasak enerji aralığını düşürmekteydi. Dolayısıyla Se konsantrasyonunun artması, yasak enerji aralığının düşmesine ve materyalde bulunan donör enerji seviyeleri ve donör tipi tuzak enerji seviyelerinin  $E_c$  enerji seviyesine göre düşmesi bizi şaşırtıcı sonuçlara götürmemektedir.

## 8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, Spray-Pyrolysis yöntemi ile  $275\pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında selenyum miktarı  $x=0$ 'dan  $x=0.8$ 'e kadar %20'lik dilimlerle artırılarak elde edilen CdZnSSe filmlerinin bazı elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir.

Spray-Pyrolysis yönteminin tercih sebebi ekonomik ve basit bir yöntem olmasıdır. Ayrıca Spray-Pyrolysis yöntemi polikristal filmler elde etmek için ideal bir yöntemdir.

CdZnSSe filmleri cam tabanlar üzerinde  $250-275-300^\circ\text{C}$  taban sıcaklıklarında elde edilmişlerdir. En iyi film oluşumunun  $275^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında olduğu gözlenmiştir. Diğer sıcaklıklarda oluşan filmlerin tabana iyi tutunmadıkları için homojen yapıların oluşmadığı gözlenmiştir.

CdZnSSe filmlerinin kalınlıkları tartı yöntemiyle bulunmuştur ve kalınlıklarının  $0.38-1.21\mu\text{m}$  arasında olduğu saptanmıştır. Elde edilen filmlerin, hot-prope yöntemi ile n-tipi iletim özelliği gösterdikleri belirlenmiştir. Literatürde CdZnSSe filmleri ve benzer yapıdaki filmlerde aynı özelliği göstermektedir.

CdZnSSe filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden, filmlerin hekzagonal (wurtzite) ve kübik (zincblende) yapıda kristallendikleri belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden, filmlerin polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinde  $\text{Zn}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{7.23}\text{Zn}_{2.77}\text{S}_{10}$ ,  $\text{Cd}_{8.05}\text{Zn}_{1.95}\text{S}_{10}$ , ZnSe, ZnO, Se,  $\text{ZnCl}_2$ , CdS,  $\text{Zn}_{0.5}\text{SCd}_{0.5}\text{Se}$  bileşiklerine ait pikler tespit edilmiştir ve bileşiklere ait piklere, aşağı yukarı aynı derecelerde rastlanılmıştır. Elde edilen filmlerin kırınım desenlerindeki tek fark, piklerin şiddetlerinin zayıf veya kuvvetli olmasıdır. Bu sonuçlar daha önce yayınlanan literatürdeki değerlerle uyum içindedir. Filmler elde edilirken hazırlanan sulu çözelti konsantrasyonları Cd için  $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve Zn için  $\text{ZnCl}_2$  çözeltilerinden eşit oranlarda alınarak hazırlanmıştır. Fakat x-ışınları kırınım desenlerinde bu oranların eşit olmayıp Cd için yaklaşık %80 ve Zn için yaklaşık %20 oranlarında olduğu görülmüştür. Bu yüzden çalışmamızda incelenen yarıiletken film  $\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  olarak değerlendirilmiştir.

$\text{Cd}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$  filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak,  $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$  değişimleri çizilmiştir. Bu

değişimlerden filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır.  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinde  $x=0, 0.2, 0.4$  konsantrasyonları için tek yasak enerji aralığı değeri bulunurken,  $x=0.6$  ve  $0.8$  değerleri için çift yasak enerji aralığı bulunmuştur. Bu olayın sebebi tam olarak tespit edilememekle birlikte, nanostructure bir yapının söz konusu olabileceği düşünülmektedir. Bu konu ile ilgili araştırmalar ayrı bir inceleme konusu olarak değerlendirilecektir.  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  yapısındaki filmlerde bulunan yasak enerji aralığı değerleri  $x=0, 0.2, 0.4$  için  $2.97-2.81eV$ ,  $x=0.6, 0.8$  için  $2.43-2.38eV$  ve  $3.02eV$  olarak bulunmuştur.

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin dc elektriksel iletkenlik özelliklerini belirleyebilmek için, düzlemsel formda metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulmuştur. Bu yapıları oluşturmak için, kontak metali olarak altın (Au) ve gümüş (Ag) kullanılmıştır. Kontak metaller, yarıiletken film üzerine düzlemsel formda buharlaştırılmışlardır.

Düzlemsel formda oluşturulan  $Au-Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x-Au$ ,  $Au-Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x-Ag$ ,  $Ag-Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x-Ag$  filmlerinin çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj grafikleri çizilmiştir. Çizilen akım-voltaj grafiklerinden filmlerin sığ tuzaklı space-charge-limited iletimi için olan akım-voltaj karakteristiklerine uyduğu gözlenmiştir. Bu yüzden, elde edilen filmlerin ohmik ve SCL iletim özelliği gösterdikleri saptanmıştır. Bu yüzden yapılan hesaplar ve yorumlar filmlerin ohmik ve SCL iletim özelliği gösterdikleri dikkate alınarak yapılmıştır.

Elde edilen filmlerin akım-voltaj grafiklerinde,  $x=0, 0.2$  konsantrasyonlarındaki filmlerde  $1-100V$  arasındaki bölgede düşük ve yüksek sıcaklıklarda ohmik iletim,  $x=0.4, 0.6$  ve  $0.8$  konsantrasyonlarında ise düşük sıcaklıklarda yaklaşık  $10V$ 'dan itibaren SCL iletimi, yüksek sıcaklıklarda ise  $0-100V$  arasındaki bölgede ohmik iletim gözlenmiştir. Bu grafiklerde ohmik iletim bölgesini SCL iletim bölgesinin izlemesi, filmdeki tuzakların, iletim bandının altında sığ seviyede olduklarını göstermektedir. Ancak, bu enerji seviyeleri, grafiklerde TFL bölgesinin büyüklüğünün tespit edilememesinden sığ tuzaklı SCL

iletimi için olan akım-voltaj karakteristiğini ifade eden denklemlerden çıkarılamamıştır.

Akım-voltaj grafiklerinde, SCL iletim özelliği gösteren filmlerde düşük sıcaklıklarda yaklaşık 10V besleme voltajından itibaren gözlenen space-charge-limited akımı, sıcaklığın artmasıyla hem geçiş voltajı artmakta hemde ohmik iletim daha etkin olarak gözlenmektedir. Bu doğal bir sonuçtur. Çünkü sıcaklık arttıkça filmin serbest taşıyıcı yoğunluğu artmakta bu da hem geçiş voltajını arttırmakta hem de ohmik iletimin etkin olmasına sebep olmaktadır. Ohmik iletimden SCL iletime geçişin gözleendiği bu filmlerde, yüksek sıcaklıklarda da SCL iletim özelliği gözlenebilir. Ancak 100V'dan yüksek voltaj uygulanmadığı için bu durum gözlenememiştir.

Elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinde oda sıcaklığındaki iletkenliğin  $1.9 \times 10^{-11} - 4.4 \times 10^{-6} (\Omega cm)^{-1}$  değerleri arasında ve serbest taşıyıcı yoğunluğunun  $1.2 \times 10^8 - 3 \times 10^{13} cm^{-3}$  değerleri arasında değiştiği bulunmuştur. CdZnSSe filmleri ve benzer yapıdaki filmler ile yapılan çeşitli çalışmalarda oda sıcaklığındaki serbest taşıyıcı yoğunluğunun  $1 \times 10^{13} - 1 \times 10^{18} cm^{-3}$  değerleri arasında değiştiği belirtilmektedir. Elde edilen filmler için bulunan serbest taşıyıcı yoğunluğu ve iletkenlik değerlerinin, Se konsantrasyonunun arttıkça arttığı görülmektedir. Serbest taşıyıcı yoğunluğu ve iletkenlikteki bu artışın, Se konsantrasyonu arttıkça yasak enerji aralığının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin akım-voltaj karakteristikleri genel olarak incelendiğinde, yarıiletken filmlerle yapılan faklı kontaklarda SCL iletim özelliği gözlenmiştir. Bu yüzden, SCL iletiminin yarıiletken filmin kendi özelliğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin çeşitli sabit voltajlardaki akım-sıcaklık değişimlerinden, akımın sıcaklıkla önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Filmlerin akım-sıcaklık grafiklerinden çeşitli sabit voltaj değerleri için düşük sıcaklıklardaki aktivasyon enerjilerinin ( $\Delta E_1$ ) 0.05-0.11eV arasında, yüksek sıcaklıklardaki aktivasyon enerji değerlerinin ( $\Delta E_2$ ) 0.11-0.77eV arasında değiştiği hesaplanmıştır. Düşük sıcaklıklarda hesaplanan aktivasyon enerjilerinin  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin n-tipi iletkenlik özelliği gösterdikleri dikkate alınarak ve mobilitenin sıcaklıkla değişme etkisini önemsiz kabul ederek

yarıiletkende bulunan donörlerin iyonlaşma enerjileri olarak değerlendirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda filmler için hesaplanan aktivasyon enerjileri CdZnSSe filmleri ve benzer yapıdaki filmler için bulunan donör enerji seviyeleri ile uyumludurlar. Elde edilen  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin ohmik ve SCL iletim özelliği gösterdikleri belirlenmiştir. Ayrıca SP yöntemiyle elde edilen bu filmlerde tuzak enerji seviyeleri tespit edilemese de tuzaklardan arınmış bir yapının elde edilmesi imkansızdır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda bulunan aktivasyon enerjisi değerlerinin,  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin ohmik ve SCL iletim özelliği gösterdikleri ve filmlerin yasak enerji aralığı da dikkate alınarak, bu yarıiletkenlerde iletim bandının altında bulunan donör tipi tuzakların enerji seviyeleri olarak değerlendirilebilir.

$Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinin akım-sıcaklık grafikleri incelendiğinde farklı bir durum göze çarpmaktadır. Bu grafiklerde, düşük sıcaklıklarda akımın yavaş bir şekilde arttığı sıcaklık yükseldikçe akımın bir durgunluk döneminden geçerek yüksek sıcaklıklarda hızlı bir artışın olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklardan itibaren sıcaklık arttıkça donör enerji seviyelerindeki elektronlar iyonlaşmaya başlarlar ve sıcaklık arttıkça tüm donörler iyonlaşırlar. Bu arada sıcaklığın artmasıyla birlikte fononların sayıları artacak ve mobilite düşecektir. Mobilitenin düşmesiyle birlikte akım veya iletkenlik bir miktar azalacaktır. Sıcaklığı daha da arttırdığımızda başka bir bölgedeki (tuzak enerji seviyelerindeki) taşıyıcılar iletim bandına çıkarak iletimi gerçekleştirmiş olacaklardır. Bu durumda, yüksek sıcaklık bölgesindeki taşıyıcıların kaynağının düşük sıcaklık bölgesindeki taşıyıcıların kaynağından farklı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Genel olarak incelendiğinde  $Cd_{0.73}Zn_{0.27}S_{1-x}Se_x$  filmlerinde bulunan aktivasyon enerji değerlerinin Se konsantrasyonu arttıkça azaldığı görülmektedir. Se konsantrasyonunun artması yasak enerji aralığını düşürdüğü için filmlerde bulunan donör enerji seviyelerinin ve donör tipi tuzakların  $E_c$  enerji seviyesine göre düşmesi beklenen bir sonuçtur.

Düzlemsel formda elde edilen ve ölçümleri yapılan bu yarıiletkenler, sandviç halde elde edilerek elektriksel özellikleri incelenirse iletim mekanizmasına bir başka açıdan bakma imkanı sağlanabilir.

## KAYNAKLAR

AFIFI, H.H., MAHMOUD, S.A. ve ASHOUR, A. (1995) *Structural Study of ZnS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis*, Thin Solid Films, **263**, 248-251.

AL-ANI, S.K. J., MAKADSI, M.N., AL-SHAKARCHI, I.K. ve HOGARTH, C. A. (1993) *Preparation, Structural, Optical and Electrical Properties of the CdTe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> System*, J. Mater. Sci., **28**, 251-258.

ALLISON, J. (1990) *Electronic Engineering Semiconductors and Devices*, Mc Graw-Hill Book Company, London.

AYBEK, A.Ş. (1996) *Zn(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)S Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

BAR-LEV, A. (1984) *Semiconductors and Electronic Devices*, Prentice-Hall International, London.

BAYKUL, M.C., KOSE, S. ve BILGIN V. (1998) *Electrical, Optical Properties and Surface Morphology of ZnSe Thin Film Grown by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method*, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. On Blue Laser and Light Emitting Diodes, Sept 29-Oct 2, Chiba, Japan, 516-519.

BHATTACHARYYA, D. ve CARTER, M.J. (1996) *Effect of Substrate on the Structural and Optical Properties of Chemical-Bath-Deposited CdS Films*, Thin Solid Films, **288**, 176-181.

BLAKEMORE, J.S. (1985) *Solid State Physics*, Cambridge University Press., Cambridge.

BRODSKY, M.H. (1979) *Amorphous Semiconductors*, Springer Verlag, Berlin.

BUBE, R.H. (1970) *Photoconductivity of Solids*, John Wiley and Sons Inc., London.

- BUGET, U. (1992) *Metal-Semiconductor Contacts and Related Phenomena*, University of Gaziantep, Gaziantep.
- CHAUDHARI, G.N., SARDESAL, S.N., SATHAYE, S.D. ve RAO, V.J. (1992) *Structural Properties of ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Thin Films on GaAs (110) Substrate*, J. Mater. Sci., **27**, 4647-4650.
- CHU, T.L., CHU, S.S., CHEN, G., BRITT, J., FERKIDES, C. ve WU, C.Q. (1992) *Zinc Selenide Films and Heterojunctions*, J. Appl. Phys., **71**, 3865-3869.
- CHYNOWETH, T.A. ve BUBE, R.H. (1980) *Electrical Transport in ZnCdS Films Deposited by Spray Pyrolysis*, J. Appl. Phys., **51**, 1844-1846.
- DAWAR, A.L., SHISHODIA GAYADRI CHAUHAN, P.K., KUMAR, A. ve MATHUR, P.C. (1991) *Fabrication of Low Resistive CdS Thin Films*, Thin Solid Films, **201**, L<sub>1</sub>-L<sub>5</sub>.
- DURLU, T.N. (1992) *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim yayınları, Ankara.
- EL-NAHASS, M.M. (1992) *Structural and Electrical Properties of Cadmium-Sulpho-Selenide Solid Solutions*, J. Mater. Sci.: Mater. in Elec., **3**, 71-76.
- EL-SHERIF, M., TERRA, F.S. ve KHODIER, S.A. (1996) *Optical Characteristics of Thin ZnSe films of Different Thicknesses*, J. Mater. Sci.: Mater. in Elec., **7**, 391-395.
- FAHRENBRUCH, A.L. (1977) *II-VI Compounds in Solar Energy Conversion*, J. Cryst. Growth, **39**, 73-91.
- FEIGELSON, R.S., N'DIAYE, A., YIN, S. ve BUBE, R.H. (1977) *II-VI Solid-Solution Films by Spray-Pyrolysis*, J. Appl. Phys., **48**, 3162-3164.
- FENG, Y.P., TEO, K.L., LI, M.F., POON, H.C., ONG, C.K. ve XIA, J.B. (1993) *Empirical pseudopotential Band-Structure Calculation for Zn<sub>1-x</sub> Cd<sub>x</sub> S<sub>y</sub> Se<sub>1-y</sub> Quaternary Alloy*, J. Appl. Phys., **74**, 3948-3955.

GOSWAMI, A. ve GOSWAMI, P. (1973) *Dielectric and Optical Properties of ZnS Films*, Thin Solid Films, **16**, 175-185.

GOULD, R.D. ve ISMAIL, B.B. (1990) *Space-Charge-Limited Conductivity and Mobility Measurements in Cadmium Telluride Thin Films*, Int. J. Electronics, **69**, 19-24.

GOULD, R.D. (1982) *The Interpretation of Space-Charge-Limited Current in Semiconductors and Insulators*, J. Appl. Phys., **53**, 3353-3355.

GUNAL, I. ve NAMIKOGLU, H. (1990) *On the Temperature Dependence of the Intergrain Barriers in Polycrystalline CdS Thin Films*, Thin Solid Films, **185**, 1-7.

GUPTA, B.K. ve AGNIHOTRI, O.P. (1977) *Effect of Cation-Anion Ratio on Crystallinity and Optical Properties of Cadmium Sulphide Films Prepared by Chemical Spray Deposition Process*, Solid State Communications, **23**, 295-300.

HOGARTH, C.A. ve ZOR, M. (1986) *Observations of the Anomalous Poole-Frenkel Effect in Al-Polyethylene-Al Thin Film Structures*, phys. stat. sol. (a), **98**, 611-616.

HURLEY, M. (1993) *Chemistry Principles and Reactions*, Saunders College Pub., New York.

ISMAIL, B.B. ve GOULD, R.D. (1989) *Structural and Electronic Properties of Evaporated Thin Films of Cadmium Telluride*, phys. stat. sol. (a), **115**, 237-245.

JAIN, M. (1993) *II-VI Semiconductor Compounds*, World Scientific Publishing, Singapore.

JOSHI, J.C., SACHAR, B.K. ve KUMAR, P. (1982) *Electrical Transport Properties of Heavily Indium-Doped Polycrystalline CdS Films*, Thin Solid Films, **88**, 189-193.

KALAFI, M., BIDADI, H., SOPHANIAN, S., BAIRAMOV, A.I. ve SALMANOV, V.M. (1995) *Influence of Laser Irradiation During the Deposition Process on the Properties of CdS Films*, Thin Solid Films, **265**, 119-122.

KAO, K.C. ve Hwang, W. (1979) *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Manitoba, Canada.

KOMATSU, T., NAKAGAWA, T. ve MATUSITA, K. (1995) *Temperature Dependence of Optical Absorption Edge in CdS or CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> Semiconductor-doped Silicate' Glasses*, J. Mater. Sci. Lett., **14**, 1023-1026.

KUL, M. (1996) *Cd(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)S Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

KUROYANAGI, A. (1990) *Properties of Polycrystalline ZnSe Thin Films Grown by Ion-Beam Deposition*, J. Appl. Phys., **68**, 5567-5570.

KWOK, H.L. ve SIU, W.C. (1979) *Carrier Concentration and Mobility in Chemically Sprayed Cadmium Sulphide Thin Films*, Thin Solid Films, **61**, 249-257.

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

LEWIS, J.E., TURE, I.E., BRINKMAN, A.W. ve WOODS, J. (1986) *Electron and Hole Traps in Zn<sub>0.25</sub>Cd<sub>0.75</sub>Se Mixed Crystals*, Semic. Sci. Tech., **1**, 213-217.

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

MANY, A., GOLDSTEIN, Y. ve GROVER, N.B. (1971) *Semiconductor Surfaces*, North-Holland Publishing, Amsterdam.

MARTIN, T.L. ve LEONARD, W.F. (1970) *Electrons and Crystals*, Brooks/Cole Publishing Company, New York.

MATHEW, S., MUKARJEE, P.S. ve VIJAYAKUMAR, K.P. (1995) *Optical and Surface Properties of Spray-Pyrolysed CdS Thin Films*, Thin Solid Films, **254**, 278-284.

MCKELVEY, J.P. (1966) *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper ve Row Press., New York.

MOTT, N.F. ve GURNEY, R.W. (1940) *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford Univ. Press., London.

MOTT, N.F. ve DAVIS, E.A. (1971) *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London.

MURGATROYD, P.N. (1970) *Theory of Space-Charge-Limited Current Enhanced by Frenkel Effect*, J. Phys. D: Appl. Phys., **3**, 151-156.

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

NEAMEN, D.A. (1997) *Semiconductor Physics and Devices*, Irwin Book Team.

ODUOR, A.O. ve GOULD, R.D. (1998) *A comparison of the DC Conduction Properties in Evaporated Cadmium Selenide Thin Films Using Gold and Aluminum Electrodes*, Thin Solid Films, **317**, 409-412.

ODUOR, A.O. ve GOULD, R.D. (1995) *Space-Charge-Limited Conductivity in Evaporated Cadmium Selenide Thin Films*, Thin Solid Films, **270**, 387-390.

OMAR, M.A. (1975) *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Menlo Park, California.

OXTOBY, D.W. ve NACHTRIEB, N.H. (1990) *Principles of Modern Chemistry*, Saunders Golden Sunburst Series, Philadelphia.

ÖZBAŞ, Ö. (1993) *Spray-Pyrolysis Yöntemiyle Elde Edilen CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Ens., Eskişehir.

PANKOVE, J.I. (1971) *Optical Processes in Semiconductors*, Princeton Press., New Jersey.

PARTAIN, L.D. (1988) *Space-Charge-Limited-Current Diode Model for  $Cu_xS/CdS$  Solar Cells and Their Degradation*, J. Appl. Phys., **63**, 1762-1767.

PASCOE, K.J. (1978) *Properties of Materials for Electrical Engineers*, John Willey and Sons, Toronto.

PETRUCCI, R.H. ve HARWOOD, W.S. (1994) *Genel Kimya* (Ed: Tahsin Uyar), Cilt II, Palme Yayıncılık, Ankara.

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

RATNALINGAM, R., CHONG, C.S., CHONG, H.Y. ve JAMEL BASHA, M. (1986) *Photocurrent and Decay Time Studies of Solution-Sprayed  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$  Films from Liquid Nitrogen to Room Temperature*, Thin Solid Films, **144**, 159-164.

RAY, C.S., KARANJAI, M.K. ve DASGUPTA, D. (1998) *Deposition and characterization of  $Zn_xCd_{1-x}S$  Thin Films Prepared by the Dip Technique*, Thin Solid Films, **322**, 117-122.

ROLO, A.G., VIEIRA, L.G., GOMES, M.J.M., RIBEIRO, J L., BELSLEY, M.S. ve DOS SANTOS, M.P. (1996) *Optical Properties of CdS Nanocrystals Dispersed in a  $SiO_2$  Film*, 3<sup>rd</sup> General Conference of the Balkan Physical Union, 2-5 Sept, Cluj-Napoca, Romania.

SAHU, S.N. (1995) *Chemical Deposition of CdS Films: Structure, RBS, PIXE, Optical and Photoelectrochemical Solar Cell Studies*, J. Mater. Sci.: Mater. in Elec., **6**, 43-51.

SEGAL, B.G. (1989) *Chemistry Experiment and Theory*, John Wiley and Sons., New York.

SIEFERT, W. (1984) *Properties of Thin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> Films Prepared by Corona Spray-Pyrolysis and a Discussion of the Spray-Pyrolysis Process*, Thin Solid Films, **121**, 275-282.

SIMMONS, J.G. (1971) *Electronic Conduction Through Thin Insulating Films*, McGraw-Hill, New York.

SIMMONS, J.G. (1967) *Poole-Frenkel and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems*, Phys. Rev., **155**, 657-660.

SIMMONS, J.G. (1965) *Richardson-Schottky Effect in Solids*, Phys. Rev. Lett., **15**, 967-968.

SOLYMAR, L. ve WALSH, D. (1970) *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, Oxford.

STREETMAN, B.G. (1980) *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Int., Englewood Cliffs, New Jersey.

SZE, S.M. (1981) *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley, New York.

TORRES, J., CISNEROS, J.I., GORDILLO, G. ve ALVARES, F. (1996) *A Simple Method to Determine the Optical Constants and Thicknesses of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S Thin Films*, Thin Solid Films, **263**, 238-241.

VENUGOPAL, R., VIJAYALAKSCHMI, R.P., REDDY, D.R. ve REDDY, B.K. (1996a) *Electrical Properties of ZnSe-CdS Alloy Films*, J. Mater. Sci., **31**, 4081-4085.

VENUGOPAL, R., VIJAYALAKSCHMI, R.P., REDDY, D.R. ve REDDY, B.K. (1996b) *Structural and Optical Studies on Vacuum-Evaporated ZnSe<sub>x</sub>CdS<sub>1-x</sub> Alloy Films*, Journal of Alloys and Compounds, **234**, 48-51.

VENUGOPAL, R., VIJAYALAKSCHMI, R.P., REDDY, D.R. ve REDDY, B.K. (1995) *Structural, Optical and Electrical Properties of ZnSe<sub>0.5</sub>CdS<sub>0.5</sub> Alloy Films*, Mater. Res. Bull., **30**, 1431-1438.

VIJAYALAKSCHMI, R.P., VENUGOPAL, R., REDDY, D.R. ve REDDY, B.K. (1994) *Structural and Bandgap Studies of ZnS<sub>x</sub>CdSe<sub>1-x</sub> Thin Films*, Semicond. Sci. Technol., 9, 1062-1068.

ZOR, M. (1982) *Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS<sub>2</sub> Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

ZOR, M. ve HOGARTH, C.A. (1987) *High-Field Electrical Conduction in Thin Films of Polyethylene*, phys. stat. sol. (a), 99, 513-519.

