

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

709779

ZnS YARIİLETKEN BİLEŞİĞİNİN SPRAY
PYROLYSIS YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLMESİ

Evren ARABACI

Yüksek Lisans Tezi

109779

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz - 2001

Danışman: Prof.Dr. Muhsin ZOR

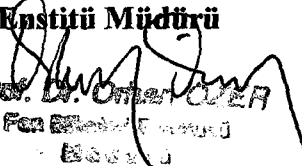
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Evren Arabacı' nın ZnS Yarıiletken Bileşiminin Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilmesi başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 25.07.2001 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	: Yrd.Doç.Dr. Salih KÖSE	
Üye	: Yrd.Doç.Dr. Saliha ILICAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..8...8...2021.... tarih ve ..25/11.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Ömer ÇİĞDEM
Fen Bilimleri Enstitüsü
Eskişehir

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****ZnS YARIİLETKEN BİLEŞİĞİNİN SPRAY PYROLYSIS
YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLMESİ****EVREN ARABACI****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR
2001, 80 sayfa**

Bu çalışmada II-VI grup ikili bileşiklerinden olan ZnS yarıiletken filmin elde edilme özellikleri incelenmiştir. ZnS yarıiletken filmi spray-pyrolysis yöntemi ile 275°C, 300°C, 335°C ve 425°C taban sıcaklıklarında elde edilmiştir. Belirtilen taban sıcaklığı için elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelenerek ZnS yapısındaki filmin 425°C 'den daha düşük elde edilme sıcaklıklarında amorf yapıda ve bu değerde ise polikristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. ZnS yarıiletken filminin optik özelliklerinin incelenmesi ile direkt band geçişine sahip olduğu ve elde edilme sıcaklığına göre 3,29eV-3,99eV arasında yasak enerji aralığının olduğu saptanmıştır. Elde edilen bütün filmlerin n-tipi iletkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri yardımıyla oluşturulan filmlerin topografik yapısı incelenmiştir. 425°C 'den daha düşük taban sıcaklıklarında yüzeye iyi tutunamadıkları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: II-VI Grup Bileşik Yarıiletkenler , Spray-Pyrolysis, Optik Absorpsiyon, X-Işını Kırınımı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

ABSTRACT**Master of Science Thesis****PRODUCTION OF COMPOUND ZnS SEMICONDUCTOR FILMS
BY SPRAY PYROLYSIS METHOD****EVREN ARABACI****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Program****Supervisor: Prof.Dr. Muhsin ZOR
2001, 80 pages**

In this work, ZnS semiconducting material belonging to the II-VI group have been produced by means of spray pyrolysis method at 275°C, 300°C, 335°C and 425°C substrate temperatures. From the x-ray diffraction of pattern it is seen that films produced at 425°C are polycrystalline in structure whereas the ones produced at lower temperatures are amorphous. The materials observed to have a direct band gap, which are varied between 3,29eV-3,99eV due to the substrate temperatures. All the films exhibited n-type conduction characteristics. The SEM micrographs of the films have shown that layered-type stackings are dominant with well-defined boundaries. The adherence of the films produced at substrate temperatures below 425°C observed to be rather weak.

Keywords: II-VI Compound Semiconductors, Spray-Pyrolysis Method, Optical Absorption, X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM).

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesi süresince, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yaralandığım, saygıdeğer hocam Prof.Dr. Muhsin ZOR' a, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığına; x-ışınları kırınım desenlerinin ve taramalı elektron mikroskobu görüntülerinin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Araştırma Merkezine ve taramalı elektron mikroskobu görüntülerinin çekilmesini gerçekleştiren sayın Doç. Dr. Servet TURAN' a ve yardımcı olan sayın Araş. Gör. Emel ÖZEL' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd.Doç.Dr. A.Şenol AYBEK' e, Yrd.Doç.Dr. Metin KUL' a, Yrd. Doç.Dr. Sabiha AKSAY' a ve Yrd.Doç.Dr. Saliha ILICAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim ve çalışmam süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen canım anneme, babama ve nişanlım Ali TURAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. II-VI Grup Yarıiletken Bileşikler	2
1.3. ZnS Bileşiğinin Özellikleri	5
1.4. Amaç	7
2. YARIİLETKENLER	8
2.1. Giriş	8
2.2. Katılarda Bant Oluşumu	9
2.3. Has (Intrinsic) ve Taşıyıcı Yoğunluğu	11
2.4. Katkılı (Extrinsic) Yarıiletkenler	15
2.4.1. n-tipi yarıiletkenler	15
2.4.2. p-tipi yarıiletkenler	17
2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite	21
3. ZnS FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ	24
3.1. Giriş	24
3.2. Spray-Pyrolysis Yöntemi	25
3.3. ZnS Filmlerinin Elde Edilmesi	27
3.3.1. Çözeltilerin hazırlanışı	28
3.3.2. Püskürtme (spray) kabini	29

3.3.3 Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve seçilen sıcaklıklar.....	29
3.3.4. Püskürtme başlığı (spray-head).....	30
3.3.5. Püskürtme basıncı	30
3.3.6. Çözelti akış hızı.....	32
3.3.7. Deneyin yapılışı	32
3.4 Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları	34
4. ZnS FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ.....	35
4.1. Giriş	35
4.2. ZnS Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri.....	37
5. ZnS FİMLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU	
(SEM) GÖRÜNTÜLERİ.....	44
5.1. Giriş	44
5.2. ZnS Filmlerinin Yüzey Görüntüleri.....	48
6. ZnS FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI... 60	
6.1. Giriş	60
6.2. Temel Absorpsiyon.....	60
6.2.1. Direkt bant geçişi	62
6.2.2. İndirekt bant geçişi	63
6.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi	65
7. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	74
KAYNAKLAR.....	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (Nag 1980).....	3
1.2. Kübik (sphalerite) kristal yapı (Nag 1980).....	4
1.3. (a) Sıkı-paketlenmiş Hegzagonal kristal yapı (b) Hegzagonal (wurtzite) kristal yapı (Nag 1980).....	5
1.4 Kübik ZnS (zincblende) yapı (Smith 1990)	6
2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu (McKelvey 1966).....	9
2.2. Bir yarıiletkenin (a) mutlak sıfırda (T=0K) (b) oda sıcaklığında (T=300K) elektronların ve hollerin termal hareketi (McKelvey 1966)	10
2.3. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi.....	14
2.4. (a) P atomu katkılanan n-tipi Si kristali (b) iletmelektronunun oluşumu (Smith 1990).....	16
2.5. n-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı (Smith 1990).....	17
2.6. (a) B atomu katkılanan p-tipi Si kristali (b) hol hareketi (Smith 1990).....	18
2.7. p-tipi bir yarıiletkenin enerji-bant diyagramı (Smith 1990).....	19
2.8. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri.....	20
3.1. Spray-pyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Siefert 1984).....	26
3.2. Spray-pyrolysis deney seti.....	27
3.3. Spray-pyrolysis yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin gösterimi.....	31
4.1. Kristalde x-ışını kırınımı (Cullity 1966).....	36
4.2. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım deseni.....	40
4.3. 300±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım deseni.....	41
4.4. 335±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım deseni.....	42
4.5. 425±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım deseni.....	43

5.1. Gelen elektron demetinin numune yüzeyi ile etkileşmesi.....	44
5.2. Taramalı elektron mikroskobunu deney düzeneği.....	46
5.3. Katot ışını tüpü ekranında numune görüntüsünün büyütülmesi (Echlin ve ark. 1992).....	47
5.4. $300\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin 1860 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	51
5.5. $300\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin 860 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	52
5.6. $335\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin 1830 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	53
5.7. $335\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin 870 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	54
5.8. $425\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkezden en uzaktaki ZnS filminin 6300 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	55
5.9. $425\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkezden en uzaktaki ZnS filminin 1820 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	56
5.10. $425\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen kenara yakın ZnS filminin 8900 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	57
5.11. $425\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkeze yakın ZnS filminin 8900 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	58
5.12. $425\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkezdeki ZnS filminin 500 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	59
6.1 Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu.....	61
6.2. Yarıiletkenlerde direkt bant geçiş.....	62
6.3. Yarıiletkenlerde indirekt bant geçişi.....	64
6.4. $(\alpha h\nu)^{1/2}$ nin $h\nu$ ' ye göre değişimi.....	66
6.5. $T=275\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin oda	

sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv' ye göre değişimi.....	69
6.6. T=300±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv' ye göre değişimi.....	70
6.7. T=335±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv' ye göre değişimi.....	71
6.8. T=425±5°C taban sıcaklığında elde edilen merkezdeki ZnS filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv' ye göre değişimi.....	72
6.9. T=425±5°C taban sıcaklığında elde edilen merkezden en uzaktaki ZnS filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv' ye göre değişimi.....	73

ÇİZELGE DİZİNİ

3.1. ZnS yapısındaki filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları34



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- a : Kristalografik örgü parametresi
- c : Kristalografik örgü parametresi; ışık hızı
- d_0 : Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
- e : Elektronun yükü
- E : Elektrik alan
- E_a : Akseptör enerji seviyesi
- E_C : İletim bandının minimum enerji değeri
- E_d : Donör enerji seviyesi
- E_F : Fermi enerji seviyesi
- E_{fn} : Foton enerjisi
- E_g : Yasak enerji aralığı
- E_H : Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi
- E_k : Katkılı yarıiletkenlerde katkı atomlarının enerji seviyesi
- E_V : Valans bandının maksimum enerji değeri
- eV : Elektron volt
- $f(E)$: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
- $g_c(E)$: İletim bandındaki elektron durum yoğunluğu
- $g_v(E)$: Valans bandındaki hol durum yoğunluğu
- h : Planck sabiti
- I : Materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddeti
- I_0 : Materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti
- J : Akım yoğunluğu
- k : Dalga vektörü; Boltzmann sabiti
- m_e^* : Elektronun etkin kütlesi

- m_h^* : Holün etkin kütlesi
- n : İletim bandındaki elektron yoğunluğu
- n_i : Has yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğu
- N_c : İletim bandındaki elektronun etkin durum yoğunluğu
- N_v : Valans bandındaki holün etkin durum yoğunluğu
- p : Valans bandındaki hol yoğunluğu
- T : Sıcaklık
- V_e : Elektronun yarıiletken içerisinde sürüklenme hızı
- V_h : Holün yarıiletken içerisinde sürüklenme hızı
- α : Lineer absorpsiyon katsayısı
- ϵ_r : Materyalin bağıl dielektrik sabiti
- λ : Dalgaboyu
- λ_g : Gelen fotonun dalgaboyu
- μ : Mobilite
- ν : Frekans
- θ : Bragg açısı
- ρ : Yük yoğunluğu
- ρ_f : Film yoğunluğu
- σ : Elektriksel iletkenlik
- σ_i : Has yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik
- σ_k : Katkılı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Teknolojik uygulamalarda yarıiletkenlerin önemi oldukça büyüktür. Elektronikte ve bilgisayar bilimindeki ilerlemeler yarıiletkenlerin özelliklerinin araştırılması ile mümkün olmuştur ve böylece teknolojik gelişmeler hız kazanmıştır.

1838 yılında elektroliz yoluyla ilk yarıiletken film elde edilmiş, daha sonra 1852 yılında Bunsen kimyasal tepkime ve yine aynı yıl Grove glow-discharge sputtering yönetimi ile metal filmler elde etmişlerdir. Bu gelişmeleri izleyen çalışmalar şu şekilde özetlenebilir: 1857'de Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma ile ilk metal filmi, 1887'de Nahrwold Joule ısıtması ile Pt ince filmleri elde etmek için vakum kullandı ve 1888'de Kundt yine aynı yöntemi kullanarak metal filmler elde etti. Vakum cihazlarının gelişmesine kadar, buharlaştırılan ince filmler akademik araştırmalar olarak kalmış ve bilimsel çekiciliğini korumuştur (Zor 1982).

Son yirmi yılda çeşitli yöntemler ile elde edilen yarıiletken filmler, katıların yapısı ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi araştırmada ve entegre devreler, optik ile ilgili aletler, anahtarlama ve magnetik bilgi depolayan aletler gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Yarıiletken ince filmler tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı yöntem ile elde edilmektedirler. İlk iki yöntem ile elde edilen ince filmler, gelişmiş teknoloji gerektirmesi nedeniyle maliyeti oldukça yüksektir. Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilebilirler ve elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodetektörler gibi bir çok uygulama alanlarına sahiptirler. Bu nedenle polikristal filmler akademik araştırmalarda da yaygın olarak kullanılırlar (Peker 1999).

Çağımızın ekonomik ve sosyal yaşantısının ayrılmaz bir parçası haline gelen yarıiletkenler, periyodik tabloda Si, Ge gibi IV. grup elementlerinden, GaAs ve InSb gibi III-V grup bileşiklerinden ve kısmen de ZnS, CdS ve ZnO gibi II-VI

grup bileşikleri ile bu bileşiklerin üçlü, dörtlü bileşiklerinden oluşacak şekilde geniş bir yelpaze oluşturmaktadırlar.

IV. grup elementleri genellikle kovalent bağ yapısına sahiptirler. Günümüzde özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan IV. grup yarıiletkenler silisyum (Si) ve germanyum (Ge) materyalleridir.

Bir diğer önemli yarıiletkenleri III-V grup ikili (binary) bileşikleri oluşturur. Bu gruptaki yarıiletken bileşiklere GaAs, GaP, InSb ve InAs gibi örnekler verilebilir. Bu grup bileşikler kübik (sphalerite) kristal yapısına sahiptirler ve atomlar arası bağ genellikle kovalent bağlıdır.

Periyodik tabloda IVA grubu elementlerinden III-V ve II-VI grup yarıiletkenlere doğru ilerlediğimizde, iyonik bağ karakteri artar. Artan iyonik bağ karakteri, enerji bant aralığının artmasına neden olur. Yüksek iyonik bağlanma elektronların pozitif-iyon çekirdeklerine daha sıkı bir biçimde bağlanmasına yol açar, ve böylece II-VI bileşikleri, III-V bileşikleri ile karşılaştırıldığında daha geniş bant aralıklarına sahiptirler.

1.2. II-VI Grup Yarıiletken Bileşikler

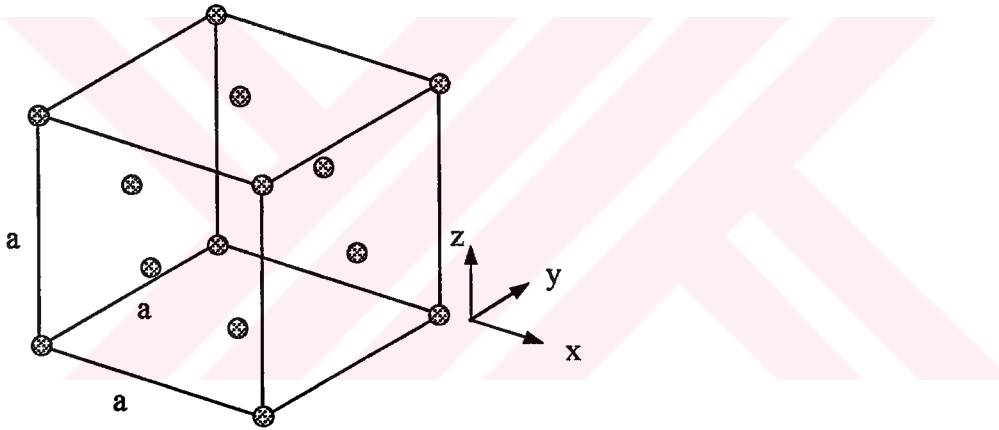
Farklı elementlerden oluşan en önemli ikili yarıiletken bileşiklerden birisi de II-VI grup yarıiletken bileşiklerdir. Bu grup yarıiletken bileşikler genel olarak, M gibi daha elektropozitif bir element ile X gibi daha elektronegatif bir elementin oluşturduğu MX formundaki bileşikler kapsar. II-VI grup bileşikler Zn, Cd ve Hg gibi periyodik tablonun II A grubu elementlerini (M) ve S, Se ve Te gibi VI A grubu elementlerini (X) içerir.

II-VI grup ikili bileşikler, 1,8-4eV arasında olmak üzere oldukça geniş enerji bant aralığına sahiptirler. Bu nedenle, geniş bant aralıklı yarıiletken materyaller olarak bilinirler ve farklı optiksel dalga boylarına sahip laserlerin yapımında kullanılmaktadırlar (Nag 1980). Bu grup materyaller iki önemli sebepten dolayı araştırmalar için ilgi çekmektedirler. Bu sebeplerden birincisi, gelişmiş optoelektronik aletlerin yapımında bu materyallere özgü özellikler ve diğeri ise elde edilmelerinde kullanılan hızlı ve gelişmiş tekniklerdir.

II-VI grup yarıiletken bileşikler, kimyasal buhar depolama (CVD), sputtering, elektrodepozisyon, vakumda buharlaştırma, close-spaced buhar taşınımı, spray-pyrolysis, molecular beam epitaxy gibi çeşitli metotlarla elde edilebilmektedirler.

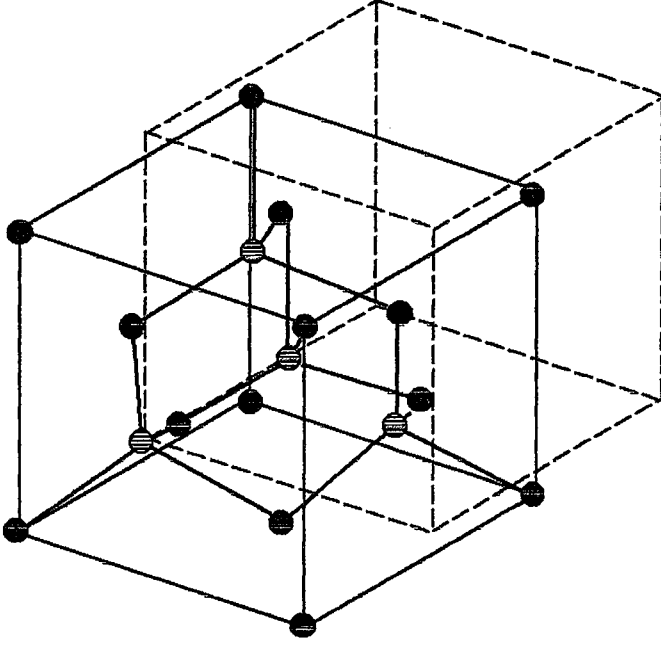
II-VI grup bileşikler, yarıiletkenlerin ve yarıiletken aletlerin üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptirler. Bu bileşikler katot ışını tüplerinde pencere materyali olarak, elektrolüminesans cihazlarda, fotoiletkenlerde, güneş pillerinde, laser diyotlarda, ince film transistörlerinde, flash ve ultraviyole dedektörlerde kullanılmaktadırlar (Ilıcan 2001).

Bu grup yarıiletken bileşikler hem kübik zincblende (sphalerite) fazda hem de hegzagonal wurtzite bazen zincite olarak adlandırılan hegzagonal wurtzite fazda kristalize olmaktadır.



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

Kübik yapıda bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Atomlar tetrahedral olarak birbirine bağlanmışlardır. Kübik zincblende kristal yapı, elmas yapının birbirinden çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki yüzey merkezli kübik yapı (fcc) şeklindedir. Elmas yapıda her komşu iki atomun orta noktasına göre inversiyon simetri olmasına karşın, kübik ZnS (kübik zincblende) kristal yapısında inversiyon simetri yoktur. Elmas yapıya sahip yarıiletkenler genellikle elemental yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Bununla birlikte, zincblende yapısındaki yarıiletkenler bileşik yarıiletkenler olarak



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

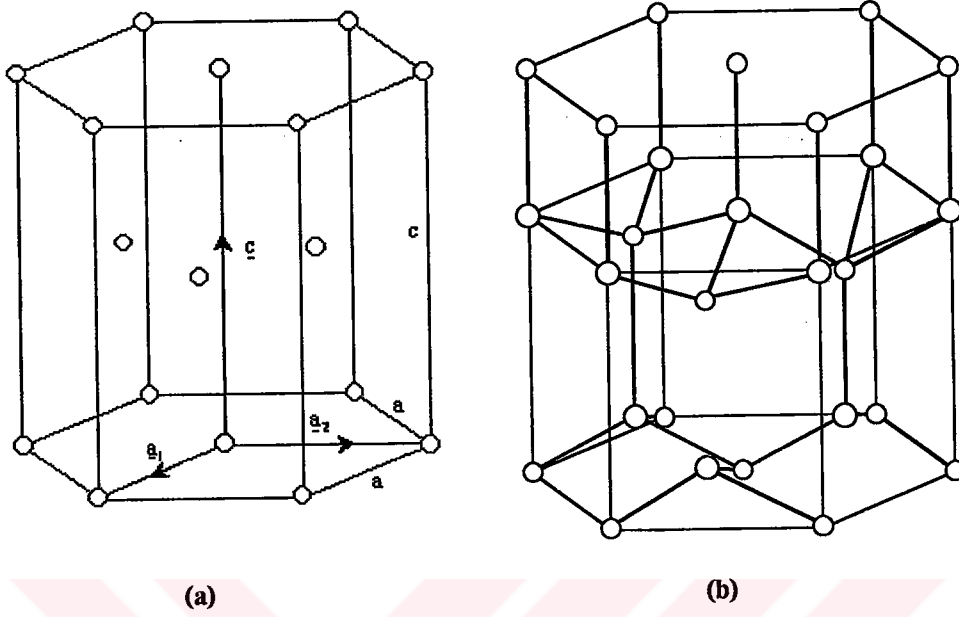
adlandırılırlar. Şekil 1.1'de yüzey merkezli kübik yapı ve Şekil 1.2'de kübik zincblende kristal yapı gösterilmektedir.

Hegzagonal wurtzite yapıda atomların dizilişi sphalerite yapıya benzerlik gösterir. Bu kristal yapıda bir cins atom diğer tür dört atom tarafından tetrahedral olarak çevrilmiştir. Ancak tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki atomların yerleşimi iç içe geçmiş iki sıkı paketlenmiş hegzagonal örgülere uygundur. Bu nedenle wurtzite yapı iki atomlu sıkı paketlenmiş hegzagonal yapı olarak düşünülebilir. Şekil 1.3.a'da sıkı paketlenmiş hegzagonal yapı ve Şekil 1.3.b'de ise wurtzite yapı gösterilmektedir (Nag 1980).

Kübik ve hegzagonal kristal yapıları birbirlerine oldukça benzemektedirler. Her iki yapıda da örgü boşluğu hemen hemen aynı olmasına rağmen, özellikle piezoelektrik ve pyroelektrik özellikleri açısından farklılıklar vardır. Ancak hegzagonal ve kübik yapıların enerji bant yapıları benzer özellik gösterirler.

ZnS, ZnSe, ZnTe ve CdTe gibi II-VI grup bileşikleri oda sıcaklığında zincblende yapıda kristallenirler. Yapılan teorik ve deneysel çalışmalar sonucunda, bu materyallerin kristal yapılarının kübik olması nedeniyle etkin

kütlelerinin ve bunun sonucu olarak da elektron mobilitelerinin izotropik olduğu gözlenmiştir (Nag 1980).



Şekil 1.3. (a) Sıkı-paketlenmiş Hegzagonal kristal yapı ve (b) Hegzagonal (wurtzite) kristal yapı (Nag 1980)

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

1.3. ZnS Bileşiğinin Özellikleri

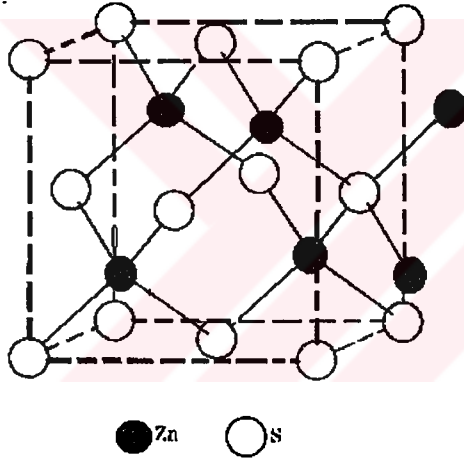
II-VI grup yarıiletken bileşiklerinden olan ZnS, yaklaşık olarak 3,6-3,7eV yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletkendir. Geniş bant aralığına sahip olması bu yarıiletkeni görünür bölgede transparan özellik gösteren bir materyal olarak uygun hale getirir.

ZnS ince filmleri daha önce belirtilen depolama yöntemlerin hemen hemen hepsi ile elde edilebilirler. Literatürde ZnS ince filmi spray-pyrolysis,

termal decompozisyon ve daldırma (Dip) tekniği gibi yöntemler yardımıyla elde edilmişlerdir (Kawaguchi ve Maruyama 1989; Dasgupta ve Karanjai 1987).

ZnS ince filmleri de diğer sülfürlü bileşik ince filmler gibi fotoiletkenler ve güneş pilleri, ince film transistörleri ve elektrolüminesans pilleri gibi bir çok yarıiletken cihazların yapımında kullanılmaktadırlar. Oda sıcaklığında ZnS bileşiği oldukça geniş yasak enerji aralığına sahip olması nedeniyle oldukça iyi lüminesans özellik gösterir.

Diğer II-VI grup bileşiklerde olduğu gibi ZnS de hem hegzagonal wurtzite yapıda hem de zincblende yapıda kristalize olur. Her iki yapı için de valans bandın maksimumu kristal alanı ve spin-orbit etkileşmesi nedeniyle A, B ve C olmak üzere üç seviyeye yarılr. Her iki yapının da bant yapıları birbirlerine çok benzemektedir (Madelung 1996).



Şekil 1.4. Kübik ZnS (zincblende) yapı (Smith 1990)

Kübik ZnS (zincblende) yapıda bulunan iki yüzey merkezli kübik yapıların (fcc) birisinde Zn atomları diğerinde ise S atomları bulunur. S atomları fcc birim hücresi atom durumlarını doldurur, Zn atomları ise fcc birim hücrenin yarı-tetrahedral durumlarında bulunurlar ve birim hücrede dört ZnS molekülü bulunmaktadır. Kübik zincblende kristal yapısında S ve Zn atomlarının koordinatları aşağıdaki gibi verilmektedir (Smith 1990):

$$\text{S atomları} : (0,0,0) \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \quad \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \quad \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{Zn atomları} : \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) \quad \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right) \quad \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right) \quad \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

Kübik ZnS yapıda, Pauling eşitliğine göre, Zn-S bağı %87 kovalent bağ karakterindedir ve böylece ZnS kristal yapısı tetrahedral kovalent bağ yapısına sahiptir. Zn ve S atomlarının koordinasyon sayısı 4'tür, her atomun çevresinde karşı cinsten dört atom düzgün bir dörtgenin köşelerinde bulunurlar.

Hegzagonal yapıda kristalize olan ZnS bileşiğinin oda sıcaklığında yasak enerji aralığı 3,67eV, yoğunluğu ise 4,09gr/cm³ ve örgü sabitleri a=3,8140Å ve c=6,2576Å' dur. Kübik yapıdaki ZnS için yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 3,68eV, elektron mobilitesi 180 cm²/Vs, hol mobilitesi 5 cm²/Vs (400⁰C' de), örgü sabiti 5,4093Å ve yoğunluğu 4,079gr/cm³'tür (Kittel 1986; Lide 1998).

1.4. Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, pratik ve ekonomik bir yöntem olan spray-pyrolysis yöntemini kullanarak II-VI ikili yarıiletken bileşiklerinden olan ZnS ince filmlerini çeşitli taban sıcaklıklarında elde etmektir. Elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden kristal yapılarını ve oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yasak enerji aralıklarını belirlemektir. Ayrıca elde edilen filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden yararlanarak filmlerin topografik görüntüleri hakkında bilgi sahibi olmaktır.

2.YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Akademik araştırmalarda ve elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahip olan yarıiletkenler, 19. yüzyıl başlarında çalışmalara başlanmasına rağmen ilk olarak 1940'larda transistörün keşfi ile ilgi çekmiştir. Böylece teknolojiadaki gelişmelere katkısı nedeniyle, yarıiletkenler katıhal fiziğinde en çok ilgi çeken konu olmuştur.

Katı maddeler elektriksel ve optik özelliklerine göre yalıtkanlar, iletkenler ve yarıiletkenler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Serbest elektron hareketi nedeniyle bir kristal tarafından sergilenen elektriksel iletkenlik sadece kısmen dolu enerji bantlarındaki elektronların hareketinden kaynaklanmaktadır. Bu ifade yalıtkanlar, iletkenler ve yarıiletkenler arasındaki farkların temelini oluşturur.

Yalıtkanların, iletkenlerin ve yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki elektriksel özdirençleri sırasıyla $\approx 10^{14}$ ile 10^{22} (Ωcm), $\approx 10^{-6}$ (Ωcm) ve 10^{-2} ile 10^9 (Ωcm) arasındadır. İletkenlerde sıcaklık ve yabancı madde yoğunluğu arttıkça elektriksel özdirenç yarıiletkenlerin aksine artmaktadır, bununla birlikte, sıcaklık arttıkça iletkenliğin azalmasına karşın yarıiletkenlerde sıcaklık ile elektriksel iletkenlik artmaktadır. Bu durum yarıiletkenler ile iletkenler arasındaki en önemli farktır. Yalıtkan materyaller ise elektriksel özdirençlerinin oldukça büyük olması nedeniyle elektriği iletmezler.

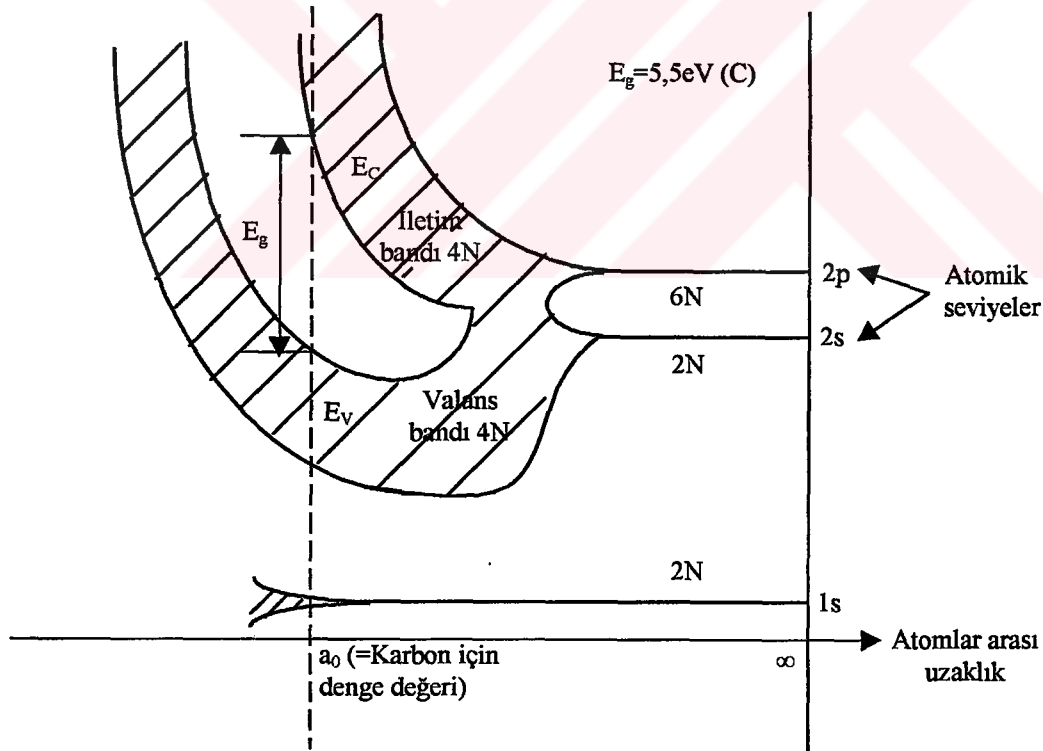
Yarıiletkenlerin karakteristik özelliklerinden birisi de sıcaklık mutlak sıfıra ($T=0\text{K}$ 'e) yaklaşırken direncinin oldukça yüksek bir değere ulaşarak yarıiletkenin yalıtkan özellik göstermesidir. Mutlak sıfırda yarıiletkenler mükemmel yalıtkanlardır.

Teknolojide oldukça önemli bir yeri olan yarıiletken materyallerin ince ayrıntılar dışında fiziksel özellikleri birbirlerine benzer. Yarıiletkenlerin en önemli iki özelliği serbest elektronların bulunduğu iletim (conduction) bandı ile bağlı elektronların (valans elektronlarının) bulunduğu valans (valance) bandı arasında bir enerji aralığının bulunması ve bu materyallere yapılacak çok düşük orandaki

uygun katkının yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerine büyük ölçüde etkisi olmasındır.

2.2. Katılarda Bant Oluşumu

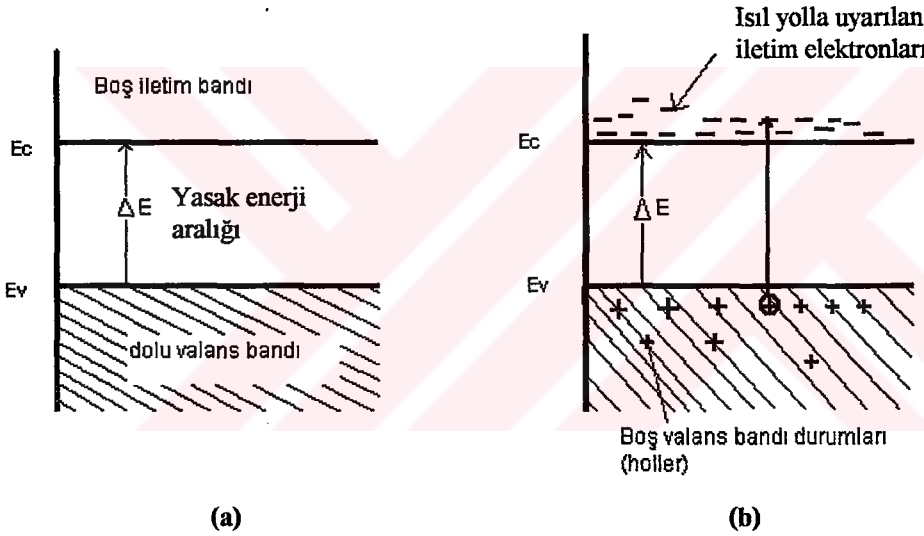
Atomlar birbirlerini etkilemeyecek kadar uzak mesafelerde bulunuyorlar ise her atomun kendisine ait elektronik enerji seviyeleri vardır. Bu atomlar birbirine yaklaştırıldıklarında etkileşmeye başlarlar. Diğer bir deyişle, atomlardaki elektronların enerji seviyelerine yerleşmeleri için kullanılan Pauli dışarlama ilkesi etkisini göstermeye başlar. Bu ilkeye göre nasıl bir atomda aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz ise, katı içindeki elektronlardan aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Böylece birbirlerine yeteri kadar yaklaştırılan atomların atomik enerji düzeylerinde bu ilkeye göre yarılmalar meydana gelecektir.



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

Yarılmış olan bu enerji düzeyleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Birbirlerine bu kadar yakın enerji düzeylerinin bir aradaki haline enerji bantları adı verilir. Yarılmış enerji düzeyleri aralarındaki farkın çok küçük olması nedeniyle sürekli bir yapı olarak kabul edilir. Atomlar arası uzaklığı bağlı olarak, karbon (C) kristaline ait bant yapısının oluşumu Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

Bir katıda oluşan enerji bantlarının arasındaki enerji düzeylerinde elektron bulunamaz. Buna göre bir enerji ekseninde hem elektronların bulunabileceği enerji bölgeleri, yani enerji bantları hem de elektronların bulunamayacağı enerji bölgeleri bulunmaktadır. Elektronların bulunamadığı bantlara izinsiz veya yasak enerji bantları adı verilir. Yasak enerji bantları genel olarak yasak enerji aralığı olarak ifade edilir.



Şekil 2.2. Bir yarıiletkenin (a) mutlak sıfırda ($T=0K$) ve (b) oda sıcaklığında ($T=300K$) elektronların ve hollerin ısıl hareketi (McKelvey 1966)

Şekil 2.2’de bir yarıiletkenin mutlak sıfırdaki ve oda sıcaklığındaki en basit bant yapısı gösterilmektedir. Burada elektronlar ile tamamen dolu olan banda valans bandı ve yasak enerji aralığı ile ayrılmış, valans bandın üzerindeki tamamen boş banda ise iletim bandı adı verilir. Bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklığında valans bandın tamamen elektronlar ile dolu olması nedeniyle bu durumda elektriksel iletim, yani elektronların iletim bandına geçmesi söz konusu değildir. Valans bandındaki elektronlar ışık veya ısıl yolla uyarılmaları ile iletim

bandına geçerler ve geride hol (hole) adı verilen boşluklar bırakırlar. Böylece, elektriksel ilettime hem iletim bandındaki elektronlar hem de valans banttaki holler katkıda bulunurlar.

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

2.3. Has (Intrinsic) Yarıiletkenler ve Taşıyıcı Yoğunluğu

Yarıiletken materyallerde elektriksel iletimin, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler ile sağlandığı bir önceki kesimde belirtilmişti. Bununla birlikte, yarıiletkenlere yapılan uygun katkılar elektriksel iletkenliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Böylece yarıiletkenler katkı durumlarına göre has (intrinsic) ve katkılı (extrinsic) yarıiletkenler olmak üzere iki grupta incelenirler. Bir yarıiletkenin safsızlığı iletim bandındaki elektron yoğunluğu ve valans bandındaki hol yoğunluğu ile belirlenir.

Herhangi bir etki ile valans bandından iletim bandına geçen elektronların yoğunluğu (n), valans bandındaki boş elektron durumları olarak bilinen hol yoğunluğuna (p) eşit ise ($n=p$), bu tip yarıiletkenler has yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Bu durum, bir önceki kesimde Şekil 1.1'den de görülebileceği gibi sıcaklığı arttırarak mümkün olur. Diğer bir deyişle, yarıiletkendeki holler ve elektronlar sadece ısı uyarılma ile oluşturuluyorlar ise böyle yarıiletkenler has yarıiletkendirler.

Isıl uyarma yolu ile yaratılan elektronların ve hollerin sayısı artan sıcaklık ile artış gösterecektir. Bu durumda oluşan elektronlar ve holler genellikle has yük taşıyıcıları ve bu taşıyıcılar nedeniyle oluşan iletkenlik ise has iletkenlik olarak bilinir. Has bir yarıiletkende elektron konsantrasyonu daima hol konsantrasyonuna eşit ve çarpımları sabit olmalıdır. Çünkü bir elektronun ısı hareketi sadece bir tane hol oluşturur.

$$n = p$$

(2.1)

$$n.p = n_i^2(T) \quad (2.2)$$

Eşitlik (2.2)'de hol ve elektron yoğunlukları çarpımı sadece sıcaklığın bir fonksiyonudur, n_i has yarıiletkenler için taşıyıcı yük yoğunluğudur ve bu ifade mass-action yasası olarak bilinir (Sze 1981).

Bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirlemede serbest yük taşıyıcılarının (elektronlar ve holler) yoğunluğunu bilmek oldukça önemlidir. Taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemede, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu kullanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}} \quad (2.3)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, E_F Fermi enerji seviyesi, k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

Fermi enerji seviyesi (E_F), bir katıda mutlak sıfır ($T=0K$) sıcaklığında elektronların bulunabileceği en yüksek enerji seviyesi olarak tanımlanır ve yasak enerji aralığında bulunur. $T=0K$ 'de Fermi enerji seviyesinden daha büyük enerji seviyesinde bir elektronun bulunma olasılığı sıfırdır ve bu olasılık (2.3) eşitliği ile verilen Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile belirlenir.

Fermi- Dirac dağılım fonksiyonu, T sıcaklığındaki bir sistemde bir E enerji seviyesinin bir elektron tarafından işgal edilme olasılığını vermektedir. $f(E)$ fonksiyonu, $(E-E_F) \gg kT$ olması durumunda Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür. Böylece denklem (2.3)

$$f(E) = e^{-\frac{E-E_F}{kT}} \quad (2.4)$$

şeklinde olacaktır. Yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğunu belirlemek için bu eşitlik kullanılmaktadır. İletim bandındaki elektron yoğunluğu n ,

$$n = \int_{E_{C1}}^{E_{C2}} f(E)g_c(E)dE = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} m_e^{*3/2} e^{\frac{E_F}{kT}} \int_{E_C}^{\infty} \sqrt{E - E_C} e^{-\frac{E}{kT}} dE \quad (2.5)$$

ifadesi ile verilir. Bu eşitlikte, $g_c(E)$ iletim bandındaki elektron durum yoğunluğu, $g_c(E)dE$ ise elektronların E ile E+dE enerji aralığında durumların sayısıdır ve E_{C1} ve E_{C2} sırasıyla iletim bandının alt ve üst enerji değerleridir. Böylece, iletim bandındaki elektron yoğunluğu n,

$$n = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \quad (2.6)$$

ifadesi ile verilir (McKelvey 1966; Omar 1975). Bu ifadede, N_C iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu, h Planck sabiti ve m_e^* ise elektronun etkin kütesidir.

Valans bandındaki hol yoğunluğu ise,

$$p = \int_{E_{V1}}^{E_{V2}} [1 - f(E)]g_v(E)dE = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} m_h^{*3/2} e^{\frac{E_F}{kT}} \int_{-\infty}^{E_V} \sqrt{E_V - E} e^{-\frac{E}{kT}} dE \quad (2.7)$$

eşitliği ile hesaplanır. Bu bağıntıda, $g_v(E)$ valans bandındaki hol durum yoğunluğu, $g_v(E)dE$ holler için E ile E+dE enerji aralığında durumların sayısı ve E_{V1} ve E_{V2} ise valans bandın üst ve alt enerji değerleridir. Böylece, valans bandındaki hollerin yoğunluğu p,

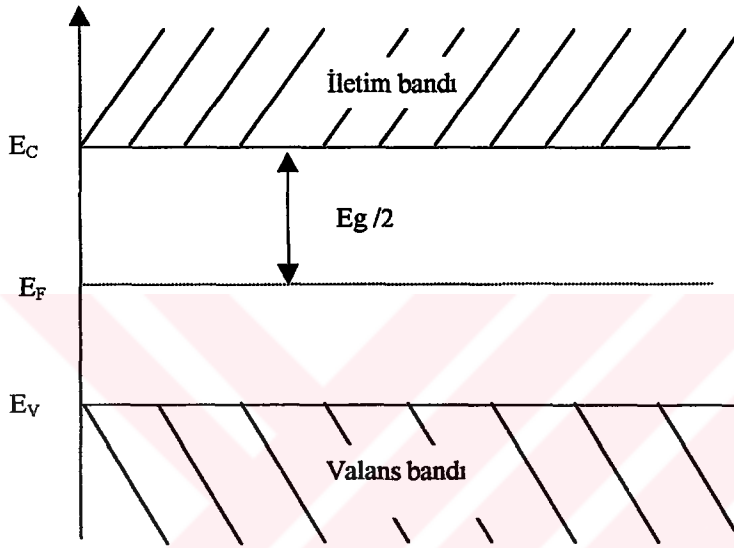
$$p = 2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_V - E_F}{kT}} = N_V e^{-\frac{E_V - E_F}{kT}} \quad (2.8)$$

ifadesi ile verilir (McKelvey 1966; Omar 1975). Burada, N_V valans bandındaki etkin durum yoğunluğu, h Planck sabiti ve m_h^* ise hol etkin kütesidir.

Denklem (2.2)'de bulduğumuz elektron ve hol yoğunlukları yerine yazıldığında, has yoğunluk $n_i(T)$

$$n_i(T) = 2 \left[\frac{2\pi(m_e^* m_h^*)^{1/2} kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.9)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadeden anlaşılacağı gibi, taşıyıcı yoğunluğu taşıyıcıların etkin kütlelerine, yasak enerji aralığına ve sıcaklığa bağlıdır. Verilen bir yarıiletkende etkin kütleler ve yasak enerji aralığı sabit olduğuna göre, toplam taşıyıcı yoğunluğu n_i sadece sıcaklığın bir fonksiyonu olacaktır.



Şekil 2.3. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi

Has yarıiletkenlerde elektron ve hol yoğunlukları birbirlerine eşit ($n=p$) olduğuna göre, (2.6) ve (2.8) denklemleri (2.1) denkleminde yerine yazıldığında, Fermi enerji seviyesi,

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.10)$$

şeklinde elde edilir. Eşitliğin sağ tarafındaki logaritmik terim ihmal edildiğinde, yani elektron ve hol etkin kütleleri eşit ($m_e^* = m_h^*$) kabul edildiğinde, has yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi Şekil 2.3'de görüldüğü gibi yasak enerji aralığının tam ortasında yer alır.

2.4. Katkılı (Extrinsic) Yarıiletkenler

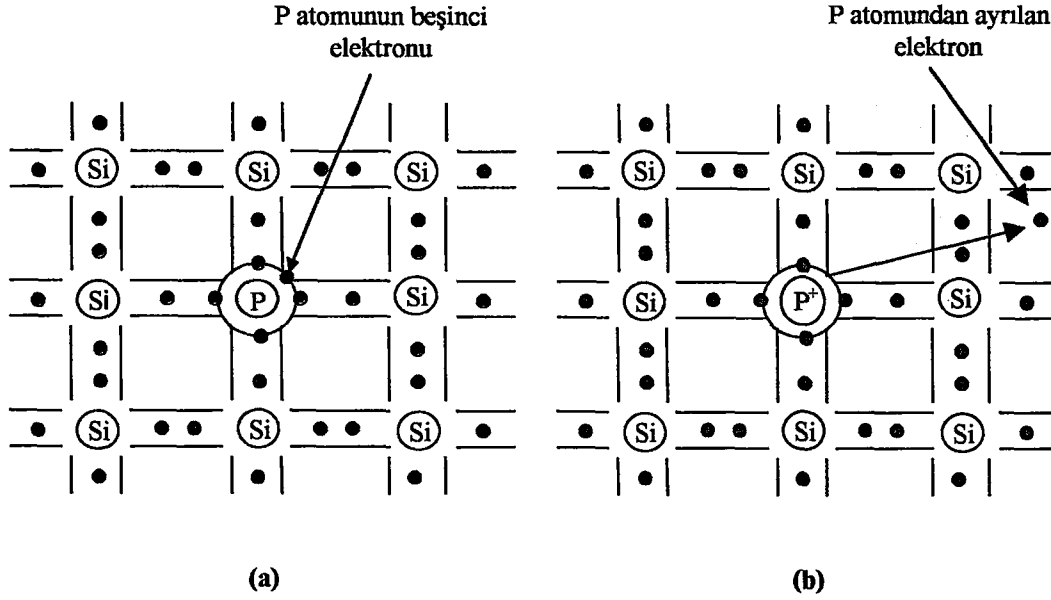
Katkılı yarıiletkenler sadece tek bir taşıyıcı tipinin (ya elektronlar ya da holler) elektriksel iletimi sağladığı yarıiletkenlerdir. Katkılama yapılan yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerinde önemli ölçüde değişim gözlenir. Katkılama işlemi, uygun katkı atomlarının yarıiletken içerisine çeşitli teknikler ile katılmasıyla yapılır. Katkılama işlemi sayesinde istenilen özelliklere sahip bir yarıiletken elde edilir.

Bir yarıiletken materyale katılan safsızlık (impurity) atomları istenilen özelliğe göre ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak işlev görürler. Katkılama işlemi ile yarıiletkenler n-tipi veya p-tipi özellik gösterirler.

2.4.1. n-tipi yarıiletkenler

n-tipi yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğe katkıda bulunan çoğunluk taşıyıcılar elektronlardır. Başka bir deyişle, serbest elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan daha büyüktür. Yarıiletken, donör (elektron verici) atomları ile katılanmıştır.

Şekil 2.4'de gösterilen silisyum kristal örgüsü için iki boyutlu kovalent bağ modelini ele alalım. Eğer bir VA gurubu elementlerinden bir katkı atomu, örneğin fosfor (P), IVA gurubunda bulunan bir silisyum atomu ile yer değiştirir ise, silisyum örgüsünde tetrahedral kovalent bağ için gerekli olan dört elektronun dışında bir elektron daha bulunacaktır. Bu ekstra elektron pozitif olarak yüklenmiş fosfor çekirdeğine zayıf bir şekilde bağlıdır. Bu elektronun bağlanma enerjisi, bir iletim elektronunun saf silisyumun 1,1eV' luk enerji aralığına geçmesi için gerekli olan enerjinin yaklaşık olarak %5'idir. Yani bu elektron fosfor atomundan kolaylıkla ayrılabilir. Elektrik alan uygulanması durumunda ise, bu ekstra elektron iletim için gerekli olan serbest bir elektron haline gelir. Fosfor atomu pozitif bir yük kazanarak iyonlaşır.



Şekil 2.4. (a) P atomu katkılanan n-tipi Si kristali ve (b) iletim elektronunun oluşumu (Smith 1990)

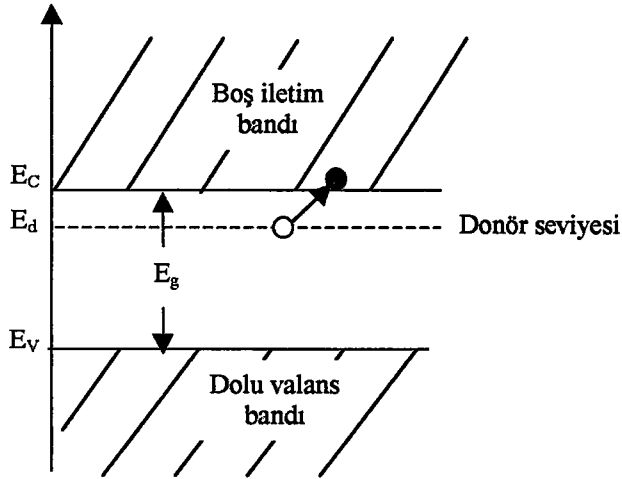
P, As ve Sb gibi VA gurubu katkı atomları silisyuma ya da germanyuma katkıldıklarında elektriksel iletim için kolayca iyonlaşmış elektronlar sağlarlar. Bu nedenle VA gurubu katkı atomları donör katkı atomları olarak adlandırılırlar.

Şekil 2.5'de P atomu katkılanan n-tipi Si kristalinin enerji bant diyagramı görülmektedir. Katkı atomunun ekstra elektronu boş iletim bandının çok az aşağısında yasak enerji aralığında bir enerji seviyesinde bulunur. Böyle bir enerji seviyesi, bir donör katkı atomu sağladığı için donör seviyesi olarak adlandırılır. Bu durumda küçük enerji değerlerinde donör atomları kolayca iyonlaşarak iletim bandına geçebilirler ve elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Katkı atomlarının neden olduğu elektriksel iletim katkılı iletkenlik adını alır.

Donör enerji seviyesi E_d ,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \quad (2.11)$$

bağıntısı ile verilir. Bu denklemde, ϵ_r yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, m_e ve m_e^* sırasıyla elektronun kütlesi ve elektronun etkin kütlesi ve E_H ise 13,6eV olmak üzere hidrojen atomu için iyonlaşma enerjisidir.



Şekil 2.5. n-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı (Smith 1990)

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomunun iyonlaşması sonucu donör enerji seviyesinden iletim bandına geçen elektronlara karşılık valans bandında holler oluşmaz. Bu nedenle bu tip yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu donör yoğunluğuna bağlıdır ve çoğunluk taşıyıcıları (n_n) elektronlar ve azınlık taşıyıcıları (p_n) ise hollerdir. Diğer bir deyişle, elektronların elektriksel iletkenliğe katkısı hollerden daha fazladır. Diğer bir deyişle, elektronların elektriksel iletkenliğe katkısı hollerden daha fazladır.

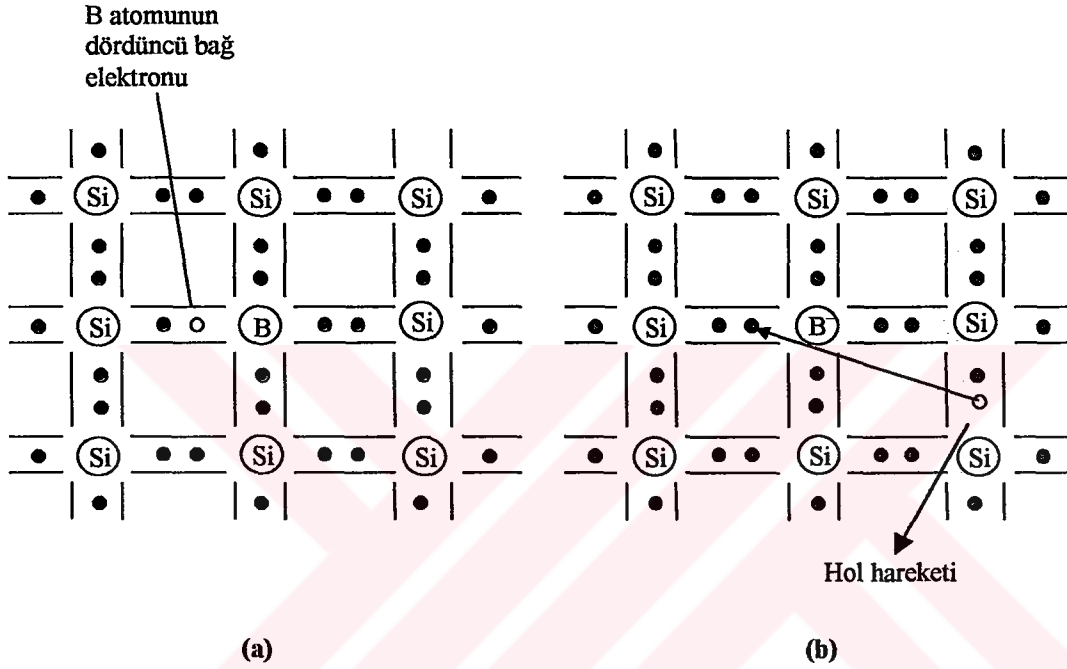
2.4.2. p- tipi yarıiletkenler

Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline bu kez de In, Ga, Al, B gibi III. grup elementlerinden herhangi birisi katkılanır ise katkılama yapılan yarıiletken p-tipi özellik gösterir.

p-tipi yarıiletkenlerde ise n-tipi yarıiletkenlerin aksine çoğunluk yük taşıyıcılar hollerdir. Hol yoğunluğu elektron yoğunluğundan daha büyüktür. Bu nedenle bu tip yarıiletkenlerde katkı atomları akseptörler yani, elektron alıcı atomlardır.

Şekil 2.6'da gösterilen Si örgüsü içerisine periyodik tablonun III. grup elementlerinden B'un katkılanmasını ele alalım. Bu durumda bağ orbitallerinden birisinin bir elektronu eksik olacaktır ve bu bağı başka bir Si-Si bağından bir

elektron doldurabilir. Böylece kovalent bağ yapısında ekstra bir hol oluşur ve B atomu iyonize olur. Bor atomuna bir elektron transferi için gerekli olan enerji 0,045eV'tur. Bu enerji, Si kristalinde valans bandından iletim bandına bir elektronun geçmesi için gerekli olan 1,1eV'luk enerjiden oldukça küçüktür. Elektrik alan varlığına B atomunun iyonlaşması ile yaratılan hol pozitif yük taşıyıcısı olarak davranır ve Si örgüsü içerisinde hareket edebilir.



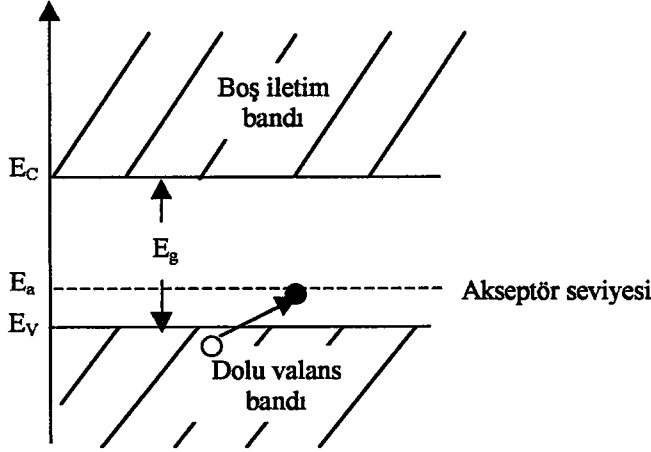
Şekil 2.6. (a) B atomu katkılanan p-tipi Si kristali ve (b) hol hareketi (Smith 1990)

Bu durumda akseptör (elektron alıcı) B atomu ile katkılanan Si kristali p-tipi yarıiletken özellik gösterir. Akseptör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyesi akseptör enerji seviyesi olarak adlandırılır.

Şekil 2.7'den görüldüğü gibi akseptör enerji seviyesi E_a , yasak enerji aralığı içinde valans bandın üst sınırına daha yakın olarak yer alır. Akseptör enerji seviyesi E_a ,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) E_H \quad (2.12)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, m_h hol kütlesi ve m_h^* ise hol etkin kütlesidir.



Şekil 2.7. p-tipi bir yarıiletkenin enerji-bant diyagramı (Smith 1990)

p-tipi yarıiletkenlerde, çoğunluk taşıyıcıları (p_p) hollerin yoğunluğu akseptör yoğunluğuna bağlıdır ve elektriksel iletkenliğe hollerin katkısı azınlık taşıyıcıları (n_p) olan elektronlardan daha fazladır.

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri has yarıiletkenlerdeki durumundan daha farklıdır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri yasak enerji aralığında, katkı atomlarının cinsine ve yoğunluğuna bağlı olarak değişir. Katkılı yarıiletken Fermi enerji seviyesi E_F ,

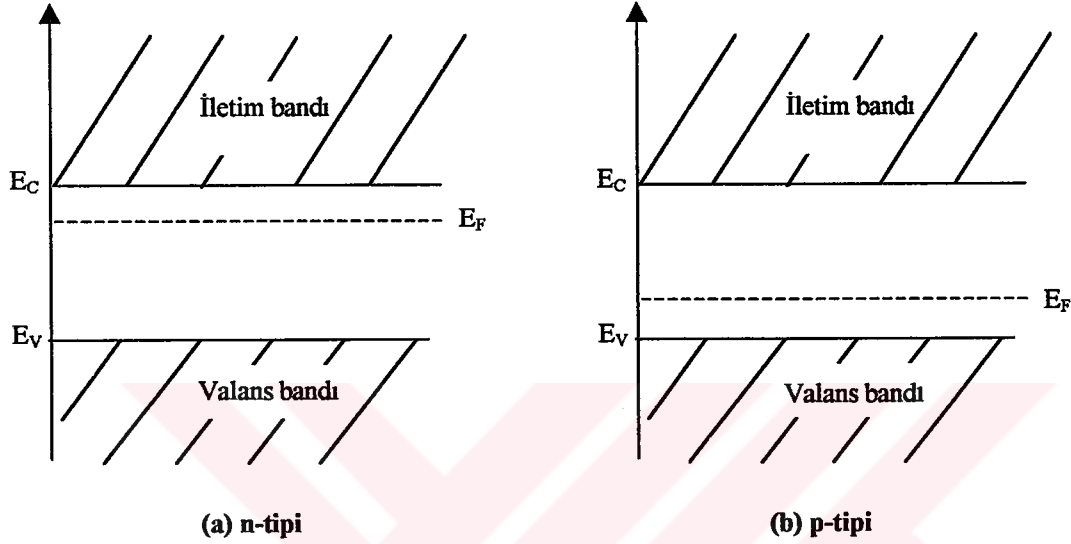
$$E_F = E_{F_i} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2.13)$$

ifadesi ile verilir. Denklemden, E_{F_i} has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, N_D ve N_A ise sırasıyla donör ve akseptör yoğunluklarıdır. Bu ifadeye göre katkı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, $(N_D - N_A)$ farkına bağlı olarak n-tipi yarıiletkenlerde iletim bandına ve p-tipi yarıiletkenlerde valans bandına doğru kayma gösterir. Şekil 2.8'de bu durum gösterilmektedir.

Katkı yarıiletkenlerde aynı yarıiletken materyal için n-tipi veya p-tipi durumuna göre taşıyıcı yoğunlukları,

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2(T) \quad (2.14)$$

ifadesi ile verilir. Bu denkleme göre belirli bir sıcaklıkta elektron ve hol yoğunluklarının çarpımı sabit, fakat toplamları farklı olacaktır. Uygun katkılar ile taşıyıcı sayıları birbirlerine göre değiştirilebilir.



Şekil 2.8. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri

Bu çalışmada elde edilen ZnS ince filmlerinin iletkenlik tipini belirlemede basit ve pratik olan sıcak-uç (hot-probe) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde tipi belirlenecek yarıiletkenin yüzeyine aralarında belirli bir mesafe olacak şekilde iki metal uç (probe) dokundurulur. Bu uçlardan birisi ısıtılır ve diğeri oda sıcaklığında tutulur. Yarıiletkenin ısınan bölgesindeki serbest taşıyıcılar kazandıkları termal hızla soğuk uca doğru hareket ederler. Pozitif ucun ısıtılması durumunda, bu uçlara bağlanan voltmetrede gözlenen pozitif yönde sapma yarıiletkenin n-tipi olduğunu yada voltmetrenin negatif yönde sapma yarıiletkenin p-tipi olduğunu gösterir. Bu yöntem yardımıyla elde edilen ZnS yarıiletken filmlerin n-tipi iletkenlik özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Yarıiletken materyallerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar (n) ve valans bandındaki holler (p) ile sağlanır. Elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu taşıyıcıların yük yoğunlukları ile hızlarının çarpımına eşittir. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende oluşan toplam akım yoğunluğu \vec{J} ,

$$\vec{J} = \rho_e \vec{v}_e + \rho_h \vec{v}_h = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_h \quad (2.15)$$

ifadesi ile verilir. Bu bağıntıda, ρ_e ve ρ_h sırasıyla elektronlar ve holler için yük yoğunlukları, \vec{v}_e ve \vec{v}_h ise elektronların ve hollerin yarıiletken içerisindeki sürüklenme hızlarıdır. Yarıiletkene \vec{E} elektrik alanı uygulanması halinde elektronlar uygulanan elektrik alana zıt ve holler ise elektrik alan yönünde hareket ederler. Elektronların ve hollerin sahip olduğu sürüklenme hızları, uygulanan elektrik alan büyüklüğü ile orantılı olacaktır. Bu orantı sabiti mobilitedir. Böylece, birim elektrik alan başına yüklü parçacığın hızı mobilite olarak tanımlanır. \vec{E} elektrik alanı varlığında bir yarıiletkende elektron ve hol mobiliteleri aşağıdaki ifadeler ile verilir.

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad (2.16)$$

$$\mu_h = \frac{v_h}{E} \quad (2.17)$$

Mobilite, yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır. Yarıiletkende iyonlaşmış katkı atomlarının ve fononların bulunması, serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür ve çarpışma sayısını artırır. Bu nedenle bu durum mobilitenin azalmasına sebep olur.

\vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkenlerde toplam akım yoğunluğu ifadesi \vec{J} , böylece,

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2.18)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadede, μ_e ve μ_h sırasıyla elektron ve hol mobiliteleridir. Elektriksel iletkenlik σ , birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanır ve

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2.19)$$

ifadesi ile verilir. Bu denklemde (2.18) akım yoğunluğu ifadesi yerine yazılırsa elektronların ve hollerin oluşturduğu elektriksel iletkenlik σ ,

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeden de anlaşıldığı gibi, elektriksel iletkenlik taşıyıcıların yoğunluklarına ve mobilitelerine bağlıdır.

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

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2.21)$$

bağıntısı ile verilir. Bu ifadede (2.9) ile verilen n_i bağıntısı yerine yazıldığında, elektriksel iletkenlik σ_i ,

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left[\frac{2\pi(m_e^* m_h^*)^{1/2} kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-\left(\frac{E_g}{2kT}\right)} \quad (2.22)$$

elde edilir. Bu denklemde, exponansiyel terimin dışındaki diğer terimler σ_{oi} ile gösterilir ise bu ifade,

$$\sigma_i = \sigma_{oi} e^{-\left(\frac{E_g}{2kT}\right)} \quad (2.23)$$

şeklinde yazılabilir.

Katkılı yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik ifadesi σ_k ,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-\left(\frac{E_k}{2kT}\right)} \quad (2.24)$$

olarak elde edilir. Denklemde, E_k katkılı yarıiletkenlerde katkı atomlarının enerji seviyesini ve σ_{ok} ise katkılı yarıiletkeneye bağlı bir sabiti ifade etmektedir.

Bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_T ,

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_k = \sigma_{oi} e^{-\left(\frac{E_g}{2kT}\right)} + \sigma_{ok} e^{-\left(\frac{E_k}{2kT}\right)} \quad (2.25)$$

şeklinde bir bağıntı olarak elde edilir. Bu ifadeye göre, farklı sıcaklıklarda farklı terimler etkili olur. Yüksek sıcaklıklarda ilk terim etkin olur ve yarıiletken has yarıiletken özelliğindedir. Düşük sıcaklıklarda ise ikinci terim baskındır ve yarıiletken katkılı yarıiletken özelliğindedir.

3. ZnS FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

Teknolojide elektrolüminesans aletleri gibi kısa-dalgaboylu optoelektronik aletlerin kullanımında önemli bir potansiyel oluşturan ZnS ince filmlerinin elde edilmesinde sputtering, metallo-organic chemical vapour deposition (MOCVD), molecular beam epitaxy gibi çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Vapour deposition metotları karmaşık gereçleri ya da vakum koşullarını gerektirir. Bunun aksine thermal decomposition ve spray pyrolysis metotları gibi chemical non-vapour metotları oldukça basit ve ekonomik yöntemlerdir (Kavaguchi ve Maruyama 1990).

Spray Pyrolysis (SP) yöntemi kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme veya sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılmaktadır (Pamplin 1979). Çeşitli yarıiletken bileşiklerin elde edilmesi için kullanılan SP yönteminin çalışma prensibi, oluşturulacak bileşiğin uygun çözelti karışımlarının ısıtılmış bir taban üzerine azot (N_2) gazı ya da hava yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir (Zor 2000).

Bu yöntem ile ikili (binary) bileşiklerin elde edilmesine 1940'lı yıllarda başlanmıştır. Bu yıllarda SP yöntemi ile iletken ve saydam SnO_2 yarıiletken filmi elde edilmiştir. Daha sonraki yıllarda Skarmen ve Chamberlin tarafından yapılan çalışmada geniş yüzeyli CdS ve CdSe yarıiletken filmleri elde edilmiştir. SP tekniği ile ilk güneş pilleri CdS/CdTe Ma, Fahrenburch ve Bube tarafından yapılmıştır. İkili bileşiklerin yanı sıra üçlü (ternary), dördü (quaternary) ve son yıllarda da beşli (quinary) yarıiletken filmler üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Bu çalışmada II-VI ikili yarıiletken bileşiklerinden olan ZnS yarıiletken filmleri spray-pyrolysis tekniği kullanılarak elde edilmiştir.

3.2. Spray-Pyrolysis Yöntemi

Bir önceki kesimde de açıklandığı gibi SP tekniğinde elde edilmesi istenilen yarıiletken film için uygun çözeltiler hazırlanarak bu çözelti sıcak cam tabanlar üzerine azot gazı (N_2) ya da hava yardımıyla atomize edilerek belirli bir sürede püskürtülür. Yüksek taban sıcaklıklarında ($100^{\circ}C$ 'den daha büyük) filmlerin sulu çözeltileri kullanılır. Hazırlanacak çözeltilerde çözücü olarak destile ya da deiyonize su ile bazı durumlarda da etil alkol (ethanol) kullanılabilir. Taban sıcaklığı aralığına göre çözücü seçimi yapılır. Etil alkol $200^{\circ}C$ taban sıcaklığına kadar kullanılabilir. Bununla birlikte, daha yüksek taban sıcaklığı değerleri için çözücü olarak deiyonize su kullanılmalıdır (Bougnot ve ark. 1986). Ayrıca filmlerin yapısında meydana gelecek oksitlenmeyi önlemek ya da en aza indirebilmek amacıyla, püskürtme gazı olarak azot gazı tercih edilmektedir.

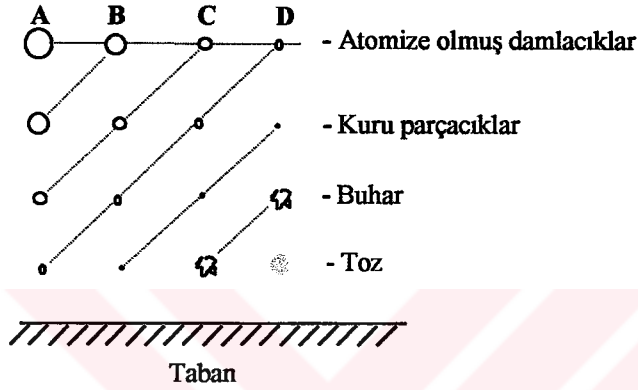
SP tekniği yapısındaki kolaylık, vakum ortamına gereksinim duyulmaması ve ekonomik bir yöntem olması gibi avantajları nedeniyle tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra istenilen yarıiletken filmlerin kısa zamanda elde edilebilmesi de SP tekniğini diğer yöntemlerden ayrı kılar.

SP tekniği ile elde edilen yarıiletken filmlerin fiziksel özelliklerini çeşitli parametreler etkiler. Bu parametreler taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı taban ile püskürtme başlığı-atomizer (spray-head) arasındaki mesafe, püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği, püskürtülen toplam çözelti miktarı, etrafı çeviren atmosfer, taşıyıcı gaz, çöktürmeden sonraki soğutma hızı ve de başlangıç çözeltisinin anyon-kasyon oranlarıdır (Peker 1999).

Bu teknikte püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği oldukça önemlidir. Çözelti damlacıkları tabana yaklaştıklarında tamamen buharlaşmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Damlacıkların ısıl davranışları kütlelerine bağlı olması nedeniyle, damlacıkların boyutuna göre farkı depozisyon durumları olacaktır (Şekil 3.1).

A durumunda, damlaların boyutu oldukça büyüktür, ancak çevreden absorplanan ısı damlacığın tabana ulaşmaya kadar buharlaşması için yeterli olmayacaktır. Bu durumda damlacık buharlaşmadan tabana çarpar ve tabanda çökelti oluşur. Böylece filmin oluşması için gerekli kimyasal reaksiyon oluşmaz.

B durumunda, damlacık boyutu A durumundaki damlacık boyutundan daha küçüktür. Damlalar tabana ulaşmadan önce kurur ve yüzeye çarpar. Damlacıkların bir kısmı buharlaşır ve bir kısmı da yoğunlaşır. Parçacıkların buharlaşması ısı kaybına yol açar, ancak bu ısı kaybı A sürecindeki gibi aynı miktarda değildir. Bununla birlikte tabana ulaşmadan önce de parçacıkların buharlaşması söz konusudur ve böylece de parçacıklar öncekilerle reaksiyona girerler. Bu süreçte yüzeyde delikler, çatlaklar ya da kavlamalar oluşur.



Şekil 3.1. Spray-pyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Siefert 1984)

C sürecinde parçacıkların boyutu A ve B durumlarındakilere göre daha da küçüktür. Bu süreç en iyi filmin elde edilmesini sağlayan kimyasal buhar depolama yöntemidir. Damlacıklar yüzeye ulaşmadan önce buharlaşarak heterojen bir reaksiyon oluştururlar ve yüzeye yapışırlar. Bu heterojen reaksiyon yüzeyde oluşan moleküllerin difüzyonu, yüzeyde bazı moleküllerin adsorbe (yüzeye yapışma) veya desorbe (yüzeyden bırakılma) edilmesi, örgü içerisinde yerleşim ve difüzyon gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

D durumu, en küçük damlacıkların davranışını açıklar. Bu durumda damlacıklar tabana ulaşmadan önce erir ve buharlaşırlar. Buhar fazında ve homojen bir reaksiyon meydana gelir. Moleküller tabana toz halinde tutunurlar. Ancak, bu tutunma filmlerin fiziksel olarak yapılarını bozar.

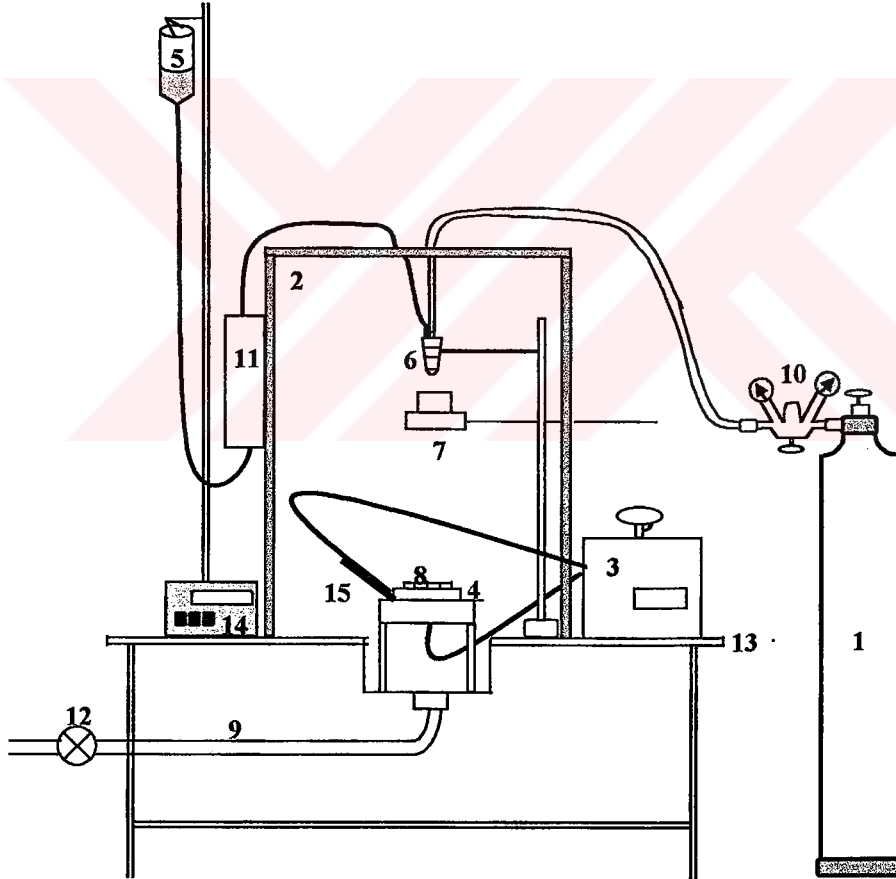
Polikristal film elde edilen bu dört süreç içerisinde en ideal film C durumunda oluşmaktadır. Fakat C durumu için kesin olarak koşullardan emin olmak mümkün değildir. Burada homojen reaksiyondan heterojen reaksiyona bir

geçiş vardır. Çünkü çözeltilerin atomizasyonu iyi değildir. Çoğu damlacıklar yüksek bir depozisyon verimine erişmek amacıyla C sürecine maruz kalmalıdır (Siefert 1984).

Spray-pyrolysis tekniğinde, üzerinde film oluşturulmak üzere silisyumlu camlar ve çelik, titanyum gibi metal tabanlar kullanılmaktadır. Ayrıca payreks cam, seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılmaktadır (Köse 1993).

3.3. ZnS Filmlerinin Elde Edilmesi

ZnS yarıiletken filmleri Şekil 3.2'de görülen spray pyrolysis deney setinde elde edilmiştir.



Şekil 3.2. Spray-pyrolysis deney seti.

Şekil 3.2'de (1) azot gazı tüpünü, (2) püskürme odasını, (3) ısıtıcıyı, (4) bakır bloğu, (5) çözümlü kabını, (6) püskürtme başlığını (spray-head), (7)

püskürtme başlarken ve sona erdiğinde damlaları önleyici sürgülü kabı, (8) payreks cam tabanları, (9) püskürtme odasından dışarı atık gaz çıkışını, (10) azot gazı ve püskürtme basıncı göstergelerini, (11) ayarlanabilir flow-metreyi, (12) vantilatörü, (13) masayı, (14) spray-head kontrol ünitesini ve (15) termokuplı göstermektedir.

ZnS yarıiletken filmleri spray-pyrolysis yöntemi ile aşağıdaki aşamalar izlenerek elde edilmiştir.

3.3.1. Çözeltilerin hazırlanışı

ZnS yarıiletken filmini spray-pyrolysis yöntemi ile elde edebilmek için püskürtülecek çözelti olarak Zn ve S elementlerini içeren bileşiklerin ayrı ayrı çözeltileri hazırlanmıştır. Zn kaynağı olarak $ZnCl_2$ ve S kaynağı olarak ise $(NH_2)_2CS$ (thiourea) kullanılmıştır (Afifi ve ark. 1995; Kawaguchi ve Maruyama 1989).

i) $ZnCl_2$ çözeltisinin hazırlanışı

Zn kaynağı olarak kullanılan saf (pure) $ZnCl_2$ tuzu suda kolay çözünebilen ve formül ağırlığı 136,276g/mol olan bileşiktir. Çözelti 0,1M konsantrasyonunda ve 250ml deiyonize su içerisinde 3,4069gr $ZnCl_2$ tuzu çözülecek şekilde hazırlanmıştır.

Hazırlanan çözelti bir gün süreyle bekletilmiş ve çökelti olup olmadığı gözlenmiştir. Bu süre sonunda çözeltide çökelmelerin olduğu görüldü. Daha sonra çözelti ısıtılarak karıştırıldığında çözeltide herhangi bir çökeltinin olmadığı görülmüştür. $ZnCl_2$ çözeltisi beyaz renkte ve mat bir görünüme sahiptir.

ii) $(NH_2)_2CS$ (thiourea) çözeltisinin hazırlanışı

S kaynağı olarak kullanılan $(NH_2)_2CS$ (thiourea) tuzu da suda kolay çözünebilen bir bileşiktir. Formül ağırlığı 76,11gr/mol olan $(NH_2)_2CS$ tuzunun çözeltisi saydam ve parlak bir görünüme sahiptir. Çözelti 0,1M

konsantrasyonunda ve 250ml deiyonize su içerisinde 1,90275gr $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ tuzu çözülecek şekilde hazırlanmıştır. Bekletilen çözeltide herhangi bir renk değişimi ya da çökelti olmadığı gözlenmiştir.

Yukarıdaki her iki çözeltinin hazırlanmasında, tartım işlemi 10^{-4} gr hassasiyetli ve maksimum 210gr tartabilen AND HM-200 model elektronik terazi ile yapılmıştır. Aynı ayrı hazırlanan ZnCl_2 ve $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ çözeltileri daha önceden yıkama çözeltisi ve saf su ile temizlenmiş olan şişelerde muhafaza edilmişlerdir. ZnS bileşiği çözeltisi oluşturmak için 0,1M konsantrasyonunda ve 250ml ZnCl_2 ve $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ çözeltileri ayrı ayrı çözüldükten sonra bir beherde karıştırılmıştır. Püskürtülmeye hazır duruma gelen çözeltide de herhangi bir çökeltme ya da kimyasal bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.

3.3.2. Püskürtme (spray) kabini

Şekil 3.2’de belirtildiği gibi püskürtme kabini $80 \times 80 \times 80 \text{cm}^3$ boyutlarında profil iskelet ile etrafı 2cm kalınlıklı suntadan yapılmıştır, ve paslanmaz çelikten yapılmış profil ayaklı bir masa üzerinde sabitlenmiştir. Püskürtme kabinin ön yüzeyi üstten 20cm’lik bölümü sabit ve alt kısmı ise kanatlı pencereden oluşmaktadır. Kabinin iç yüzeyi dışarıya olabilecek ısı kaybını azaltmak için parlak alüminyum folyo ile tamamen kaplanmıştır. Püskürtme kabininin tabanında lavabo çıkışından, püskürtme süresince içeride oluşan atık gazlar, bir aspiratör yardımıyla dışarıya atılmaktadır. Kabinin yan duvarlarından birisinde çözelti ve gaz için hortum girişi diğerinde ise damlaları önlemek istendiğinde kullanılmak üzere sürgülü kap için giriş yerleri bulunmaktadır. Isıtıcı ve aydınlatma kablosu girişleri de bu deliklerden içeri alınmaktadır.

3.3.3 Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve seçilen sıcaklıklar

Isıtıcı olarak 5kW gücünde dijital ısıtıcı kullanılmıştır. Bu ısıtıcı direnç teli yardımıyla bakır bloğa bağlanmıştır. Böylece bakır blok ve cam tabanlar arasındaki sıcaklık istenilen değere ayarlanmıştır. Cam taban olarak mikroskop lamları kullanılmıştır. Üzerine film büyütülecek olan bu cam tabanlar,

12,65x13,13mm², 11,49x26,27mm² ve 10,19x26,29mm² ebatlarında kesilip bakır bloğun alanına düzgün ve aralıksız olarak yerleştirilmişlerdir.

Cam tabanların yüzey sıcaklığını ölçmek için ısıtıcıya bağlı olan iron-constantan termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık okumalarından kaynaklanacak olan hataları azaltmak için payreks cam taban ile termokupl arasındaki temas indiyum (In) konularak daha iyi bir şekilde sağlanmıştır. Ayrıca, termokuplun ucu yanmaz teflon bant ile tamamen kapatılmıştır ve çözelti damlacıklarından korumak amacıyla üzerine küçük bir cam konulmuştur.

ZnS yarıiletken filmleri 275⁰C-300⁰C-335⁰C-425⁰C taban sıcaklıklarında elde edilmişlerdir. Ancak, bu yapıdaki filmler için en iyi oluşumun, payreks cam tabanlar üzerindeki tutunmalarına ve x-ışını kırınım desenlerine göre, 425⁰C±5⁰C taban sıcaklığında olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle ZnS filmleri, 425±5⁰C taban sıcaklığında büyütülmüşlerdir.

3.3.4. Püskürtme başlığı (spray-head)

Püskürtme işleminde çözeltinin atomize olması için püskürtme başlığı kullanılmaktadır. Spray-pyrolysis yönteminde cam veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı (atomizer) kullanılabilir. Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı kullanılmıştır. Şekil 3.3'de püskürtme başlığı ve aerodinamiği gösterilmektedir.

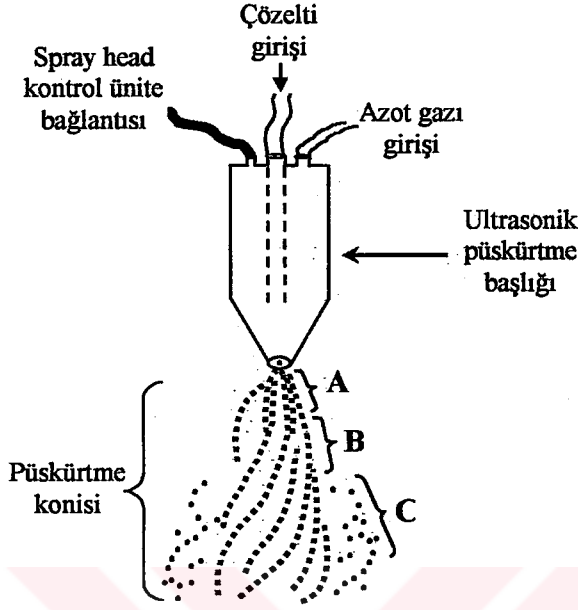
Püskürtücüden çıkan damlacıklar sıcak cam tabana ulaşmaya kadar, aşağıda belirtilen A,B ve C süreçlerinden geçmektedirler.

A bölgesinde, çözelti, taşıyıcı gaz olan azot (N₂) gazı tarafından püskürtme başlığının ucundan ivmelendirilir. Bu bölgede akış girdaplı ve koni şeklindedir. Çözelti damlacıkları bu bölgede sıkışık haldedirler.

B bölgesinde taşıyıcı gaz girdaplı akış yapan çözeltiliye kesme kuvvetleri uygular ve böylece damlacıklar atomize hale gelir. Bu damlacıklar hızlarını bir miktar kaybederek sıcak tabana doğru hareketlerine devam ederler.

C bölgesi istenmeyen bir durumdur ve bu bölgenin oluşumu püskürtücü ucundaki mekanik aşınma veya çözelti tortularından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle çözeltinin akıtıldığı hortumda ve püskürtme başlığında oluşan tortuları

önlemek için, her püskürtme işleminden sonra deney düzeneğinden saf su ve alkol geçirilerek püskürtücü temizlenmelidir.



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

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

ZnS yarıiletken filmleri elde edilirken, püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafe, deneme yolu ile çeşitli yükseklik değerleri için denenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda filmler için en iyi oluşumun 29cm yüksekliğinde olduğu gözlenmiştir.

3.3.5. Püskürtme basıncı

Püskürtme başlığının çıkışına kadar gelen çözeltiyi atomize etmek için basıncı $0,20 \text{ kg/cm}^2$ olan azot (N_2) gazı kullanılmıştır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda deneme yanılma metodu ile bu değer uygun olduğu belirlenmiştir. Basınç değerinin artırılması, cam tabanların hızlı soğumasına, ve böylece de sıcaklığın sabit bir değerde tutulamamasına neden olur. Basınç değerinin azaltılması durumu ise püskürtülen çözeltinin atomize hale gelmeyerek

film oluşmasına engel olmaktadır. Bu nedenle, seçilen $0,20 \text{ kg/cm}^2$ 'lik azot gazı basıncı uygun bir basınç değeri olarak belirlenmiştir. Azot gazı basıncı azot tüpü üzerinde bağlanmış ve el ile kontrol edilebilen (0-1) kg/cm^2 aralıklı bir manometre ile istenilen değer ayarlanarak sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı ise yine azot tüpüne bağlı olan (0-300) kg/cm^2 aralıklı bir diğer manometreden kontrol edilmiştir.

3.3.6. Çözelti akış hızı

Şekil 3.2'de belirtilen flow-metre kullanılarak püskürtülecek olan çözeltinin akış hızı istenilen değerlere ayarlanmıştır. 2 ml/dk ve 2,5 ml/dk olmak üzere iki farklı akış hızı değerinde yapılan denemeler sonucunda en iyi film oluşumunun 2,5 ml/dk akış hızı değerinde elde edildiği ve bu değerden daha küçük akış hızı değerlerinde gözenekli film oluşumu gözlenmiştir.

3.3.7. Deneyin yapılışı

ZnS formundaki yarıiletken filmi elde etmek için, daha önce belirtilen ebatlarda kesilen mikroskop camları taban olarak kullanılmıştır. Kesilen cam tabanlar önce saf su ile yıkanarak deterjanlı saf suda kaynatılmış ve daha sonra da asetondan geçirilerek temiz hale getirilmiştir. Böylece filmin cam yüzeye yapışması sağlanmıştır. Bu cam tabanların dizildiği yüzey bakır blok püskürtmeden önce aseton ile temizlenir ve temizlenen camlar bütün yüzeyi kaplayacak şekilde düzgün ve aralıksız olarak dizilir.

Püskürtme başlığı ile cam tabanlar arasındaki yükseklik püskürtme işleminden önce bir cetvel yardımıyla istenilen şekilde ayarlanarak bir şarkül ile de merkezlenmiştir. Merkezlenmenin kontrolünü yapmak amacıyla taban ısıtılmadan önce camları koruyacak biçimde kağıt ile kapatılarak bir deneme püskürtmesi yapılmıştır.

Blok üzerine dizilmiş camlardan bir tanesinin üzerine demir-constantan termokupl yerleştirilmiştir. Termokupl ile cam arasına indiyum konmuştur ve

püskürtme işlemi süresi boyunca sıçrayan parçacıklardan korunması ısıya dayanıklı bir bant ile sağlanmıştır.

Isıtıcı çalıştırılarak cam tabanların ısıtma işlemine başlanmıştır. Sıcaklık kontrolü ısıtıcı üzerindeki dijital göstergeler yardımıyla sağlanmıştır. Cam tabanlar, daha önceden belirlenen taban sıcaklıklarından 25°C - 30°C daha yüksek olan sıcaklıklara kadar ısıtılmıştır. Bunun nedeni taban sıcaklığı ile püskürtülecek çözelti sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı nedeniyle ani sıcaklık düşmelerine engel olabilmektir.

Cam tabanların ısıtılması işleminde belirlenen sıcaklık değerine 50°C 'lik artışlar ile başlanarak her ara değerlerde 10-15'er dakikalık süreler ile beklenilmiştir. İstenilen taban sıcaklığına ulaşıldıktan sonra taşıyıcı azot gazı istenilen basınç değerine ve flow-metre istenilen akış hızı değerine ayarlanarak püskürtme işlemine başlanmıştır.

Püskürtme işlemi elde edilen filmler için 65-90 dakika arasındaki sürelerle yapılmıştır. Püskürtme işlemi süresince çözelti akış hızı, gaz basıncı ve taban sıcaklığı sürekli olarak kontrol edilmiştir. Püskürtme süresince gaz basıncı ve akış hızında küçük değişmelerin olduğu gözlenerek tekrar daha önce ayarlanan değerlerde sabitlenmiştir.

Püskürtme işlemi tamamlandıktan sonra çözelti akışı durdurulmuş ve ısıtıcı kapatılarak cam tabanlar kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen filmler daha sonra üzerlerine elektrot kaplanmak üzere toplanarak petri kaplarında muhafaza edilmişlerdir. Çizelge 3.1'de ZnS filminin elde edilme özellikleri gösterilmektedir.

ZnS filmi 275°C - 425°C arasındaki taban sıcaklıklarında elde edilmeye çalışılmıştır. En iyi filmler 425°C taban sıcaklığında elde edilmiştir. Diğer sıcaklıklarda filmlerin yüzeye tutunmaları çok iyi olmamakla birlikte bazı filmlerde kavlamalar ve delikler meydana gelmiştir. Bu durumda çözelti akış hızı, püskürtme süresi ve yüksekliğinin çeşitli değerleri denenmiş fakat istenilen sonuç elde edilememiştir. ZnS filminin 425°C ve daha yüksek taban sıcaklıklarında elde edilebildiği sonucuna varılmıştır.

3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerine elde edilen filmlerin kalınlığı tartı yöntemi yardımıyla hesaplanmıştır. Bu yöntemde, elde edilen filmlerden seçilen örnekler cam tabanlarla birlikte 10^{-4} gr hassasiyetli ve maksimum 210gr tartabilen AND HM-200 model elektronik terazi ile tartılmıştır. Daha sonra filmler cam tabanlar üzerinden nitrik asitte tamamen çözüldükten sonra saf su ile temizlenerek tekrar tartılmıştır. Bu iki tartım sonuçları arasındaki fark bize filmin kütlesini vermektedir. Filmin cam yüzeyinde homojen dağılıma sahip olduğu kabul edilerek, cam boyutları belirlenmiş ve filmin yüzey alanı hesaplanmıştır. Böylece film kalınlığı t ,

$$t = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho_f} \quad (3.1)$$

eşitliği yardımıyla belirlenmiştir. Bu eşitlikte, Δm filmin kütlesi, S filmin yüzey alanı ve ρ_f ZnS bileşiğinin yoğunluğunu göstermektedir. ($\rho_f = 4,09 \text{gr/cm}^3$).

Elde edilen filmlerin kalınlıkları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. ZnS yapısındaki filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları

Materyal	Taban sıcaklığı (°C)	Azot gazı basıncı (kg/cm ²)	Çözelti akış hızı (ml/dk)	Püskürtme yüksekliği (cm)	Püskürtme süresi (dk)	Filmlerin kalınlıkları (µm)
ZnS	275±5°C	0,2	2	27	80	7,452
	300±5°C	0,2	2	32	65	6,919
	335±5°C	0,2	2	32	65	2,647
	425±5°C	0,2	2,5	29	90	0,553

4. ZnS FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

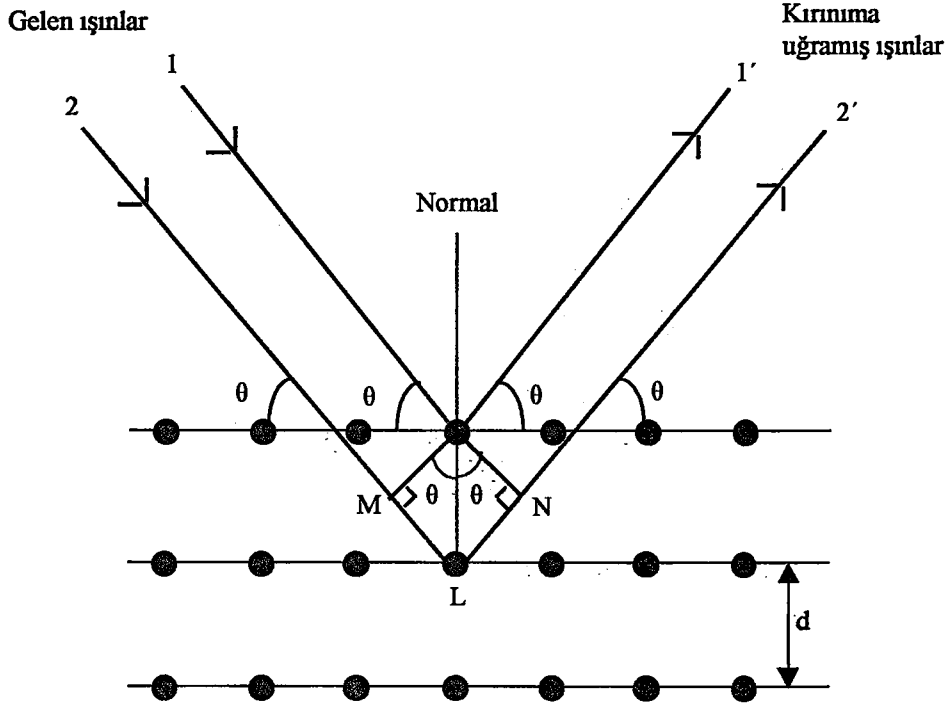
4.1. Giriş

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom guruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde ve belli bir geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. İlk kez Max van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri x-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir (Cullity 1966).

Katıların kristal yapıları ile ilgili araştırmalar 1895 yılında Konrad van Röntgen tarafından x-ışınlarının keşfedilmesi ile başlamıştır. 0,1Å ile 100Å arasında olan x-ışınlarının dalga boylarının kristal yapıdaki birim hücre boyutları ile aynı boyutta olması katıların kristal yapısı hakkında bilgi edinmeyi mümkün kılar. Bu durum x-ışınları için kristalin üç boyutlu kırınım ağı gibi davranacağı anlamına gelir.

X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. X-ışınları katı yüzeyinden görünür ışığın bir aynanın yüzeyindeki gibi fakat (yaklaşık bir derecenin altında) çok daha küçük geliş açıları ile yansımaya benzer olarak tam yansımaya uğrarlar. Ancak x-ışınlarının katılardaki saçılması ve görünür ışığın aynadan yansımaya benzer olmalarına rağmen bazı fiziksel farklılıklar söz konusudur. Kristal yapıda oluşan saçılmalar kırınım olarak adlandırılır. Kırınım çok sayıda atomu içeren saçılma olayı olarak tanımlanır. Katı içerisinde bulunan atomlar periyodik olarak yerleşmiş olduklarından saçılan ışınlar arasında belirli bir faz bağlantıları vardır. Bu faz bağlantıları nedeniyle saçılma doğrultularının çoğunda yıkıcı girişim fakat çok az doğrultuda ise yapıcı girişim meydana gelir ve kırınım demetleri oluşur. Burada önemli olan girişimi oluşturan x-ışınları ve periyodik olarak yerleşmiş saçıcı merkezlerdir (Cullity 1966).

X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Yasası ile açıklanır. Bragg yasası paralel örgü düzlemleri tarafından saçılan x-ışınlarının yapıcı girişimi için gerekli olan koşulu öngörür.



Şekil 4.1. Kristalde x-ışını kırınımı (Cullity 1966)

Şekil 4.1'de gösterildiği gibi aralarındaki mesafe d olan birbirine paralel bir atomik düzlem takımına λ dalga boyuna sahip x-ışınlarının θ açısında geldiğini düşünelim. Ancak x-ışınlarının kırılmadığını kabul edelim. Bu durumda kristal düzleminden yansıyan ışın, gelen ışın gibi, düzlem ile aynı θ açısı yapacaktır. Gelen ve yansıyan ışınlar yol farkından dolayı, birbirlerini kuvvetlendirir ya da zayıflatırlar.

Yapıcı girişimi düzlemlerden yansıyan aynı fazdaki ışınlar meydana getirir. Bu şartların sağlanabilmesi koşulu, Şekil 4.1'den görülebileceği gibi gelen 1 ve 2 no' lu ışınlar arasındaki yol farkının λ dalga boyunun tam katları olmasıdır. Böylece 1 ve 2 gelen ışınlar arasındaki yol farkı,

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

şeklindedir. Buradan,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (4.2)$$

yazılır. Burada, d kristal düzlemleri arasındaki mesafe, n 1,2,3... değerleri alabilen bir tamsayıdır. λ gelen ışının dalga boyu ve θ kristal düzlemleri üzerine düşen ışınların düzlemler ile yaptığı açıdır. (4.2) eşitliği Bragg Yasası olarak bilinir.

Bragg koşulunun sağlanması ile kırınım meydana gelir. (4.2) eşitliği herhangi bir kristal için λ ve θ için sınırlayıcı şartlar oluşturur. Monokromatik bir radyasyonla bir tek kristalin bir x-ışını demeti içinde keyfi olarak konulması durumunda, genel olarak hiç kırınım demeti oluşmaz. X-ışını kırınım desenleri çeşitli yöntemler kullanılarak belirlenir. Bunlar, Laue Metodu, Döner Kristal Metodu ve Toz Metodu'dur.

İlk kullanılan metot olan Laue metodunda, dalga boyu λ değişkendir ve Bragg açısı θ sabit tutulur. Bu yöntemde 0,2Å' dan 2Å' a kadar dalga boyu x-ışınları bir tek kristal üzerine düşürülür.

Döner kristal yönteminde ise sabit dalga boyu ışınlar yine tek kristal üzerine değişen açılarda düşürülür. Silindirik bir film kristalin etrafına eksenleri çakışacak şekilde konur ve kristal sabit bir eksen etrafında ve sabit dalga boyu ışın altında döndürülür. Döner kristal metodu ve değişik şekilleri özellikle bilinmeyen kristal yapıları belirlemede kullanılır.

Toz yönteminde incelenecek kristal polikristal yapıdadır ve çok ince toz haline getirilir. Bu yöntemde de, döner kristal yönteminde olduğu gibi, dalga boyu λ sabittir ve θ açısı değişkendir. Polikristal yapıları belirlemede kullanılan tek yöntemdir. Toz yöntemi ile elde edilen kırınım desenleri, ışınların şiddetine ve değişen açılara bağlı olarak elde edilirler. Elde edilen piklerin açı değerine göre, d mesafesi hesaplanarak kristal yapı belirlenir. Kristallenmenin iyi olması keskin ve dar pik şiddetleri ile belirlenir.

Spray-Pyrolysis yöntemi ile farklı taban sıcaklıklarında ve farklı kalınlıklarda elde edilen ZnS filmlerinin kristal yapıları, toz yöntemi ile oluşturulan x-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir.

4.2. ZnS Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri

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

X-ışını kırınım desenlerinin incelenmesi, filmlerin kristal yapısı hakkında bilgi verir. Cam tabanlar üzerine büyütülen filmlerin kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri ve genişlikleri arasındaki farklar kristallenmenin olduğunu belirlememizi sağlar. Kırınım desenlerindeki piklerin çok keskin ve dar olması kristallenmenin iyi olduğu ve diğer taraftan piklerin şiddetlerinin küçük ve genişliklerinin büyük olması ise kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir.

Şekil 4.2'de $275\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninde elde edilen piklerin şiddetleri oldukça küçük ve genişlikleri ise büyüktür. Bu nedenle bu taban sıcaklığında elde edilen filmin amorf, yani düzensiz yapıda olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.3'de $300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin kırınım deseni görülmektedir. Bu kırınım deseninde de piklerin şiddetleri oldukça küçük ve genişlikleri büyüktür. Taban sıcaklığındaki $25\pm 5^\circ\text{C}$ ' lik artış yapıda etkili olmamıştır ve bu taban sıcaklığında da elde edilen film amorf yapıdadır.

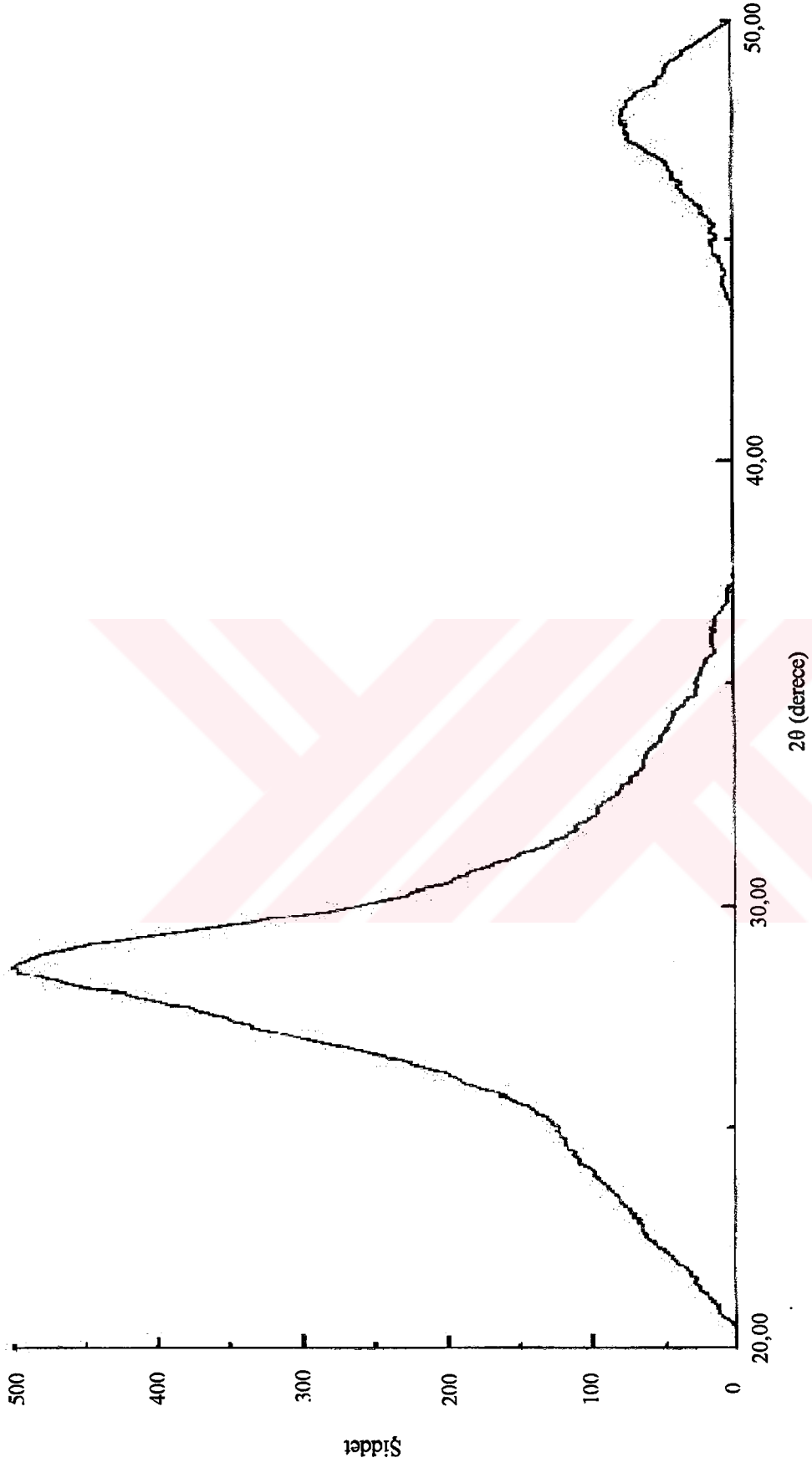
Şekil 4.4'de $335\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Şekil 4.2 ile karşılaştırıldığında piklerin şiddetlerinin biraz daha arttığı ve genişliklerinin azaldığı görülmektedir. Ancak, bu taban sıcaklığında elde edilen film de amorf yapıdadır.

Şekil 4.5'de $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Diğer taban sıcaklıklarında elde edilen kırınım desenlerine göre piklerin şiddetleri daha büyük ve genişlikleri oldukça küçüktür. Bu taban sıcaklığında kristallenmenin diğer taban sıcaklıklarına göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.

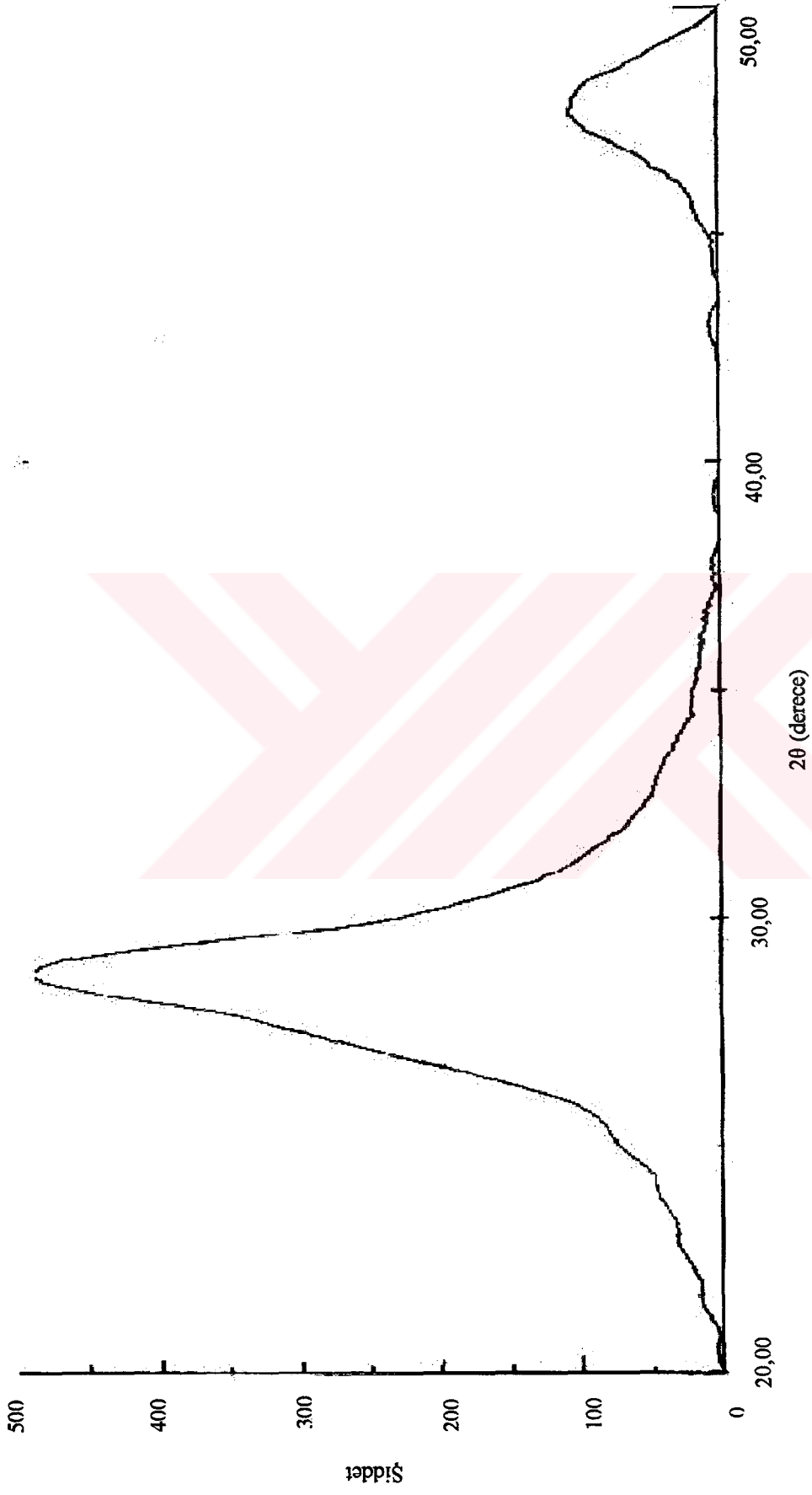
275°C - 425°C taban sıcaklıklarında elde edilen kırınım desenlerinde çoğunlukla film amorf yapı özelliği göstermektedir. Ancak taban sıcaklığındaki

artışlar amorf yapıdan polikristal yapıya doğru bir geçişin olduğunu ve ZnS yapısındaki filmin 425°C' den daha büyük taban sıcaklıklarında polikristal yapıda elde edilebileceği görülmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda, ZnS filminin 450°C-550°C taban sıcaklığı aralığında polikristal yapı özelliği gösterdiği belirlenmiştir (Afifi ve ark. 1995).

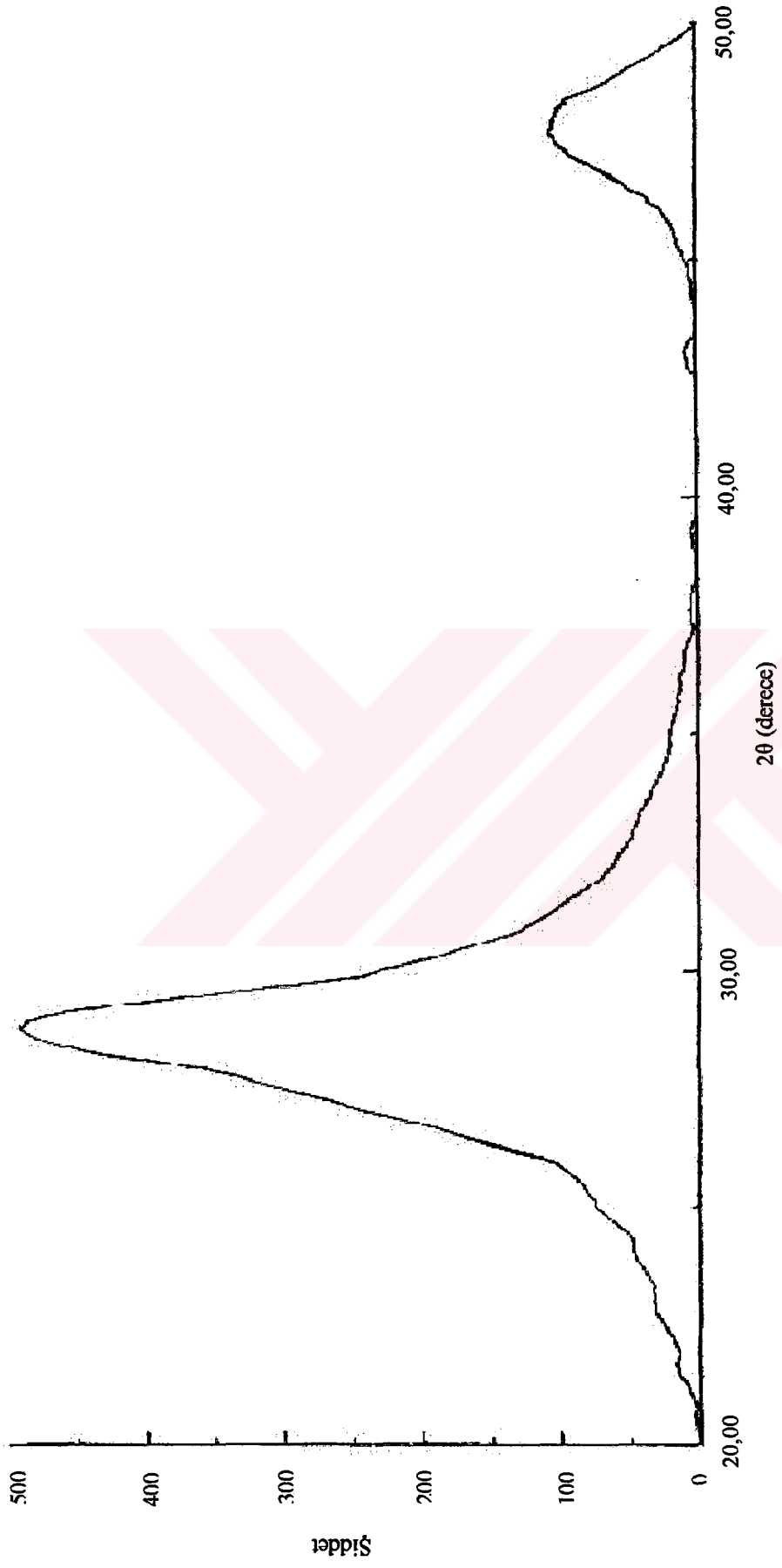




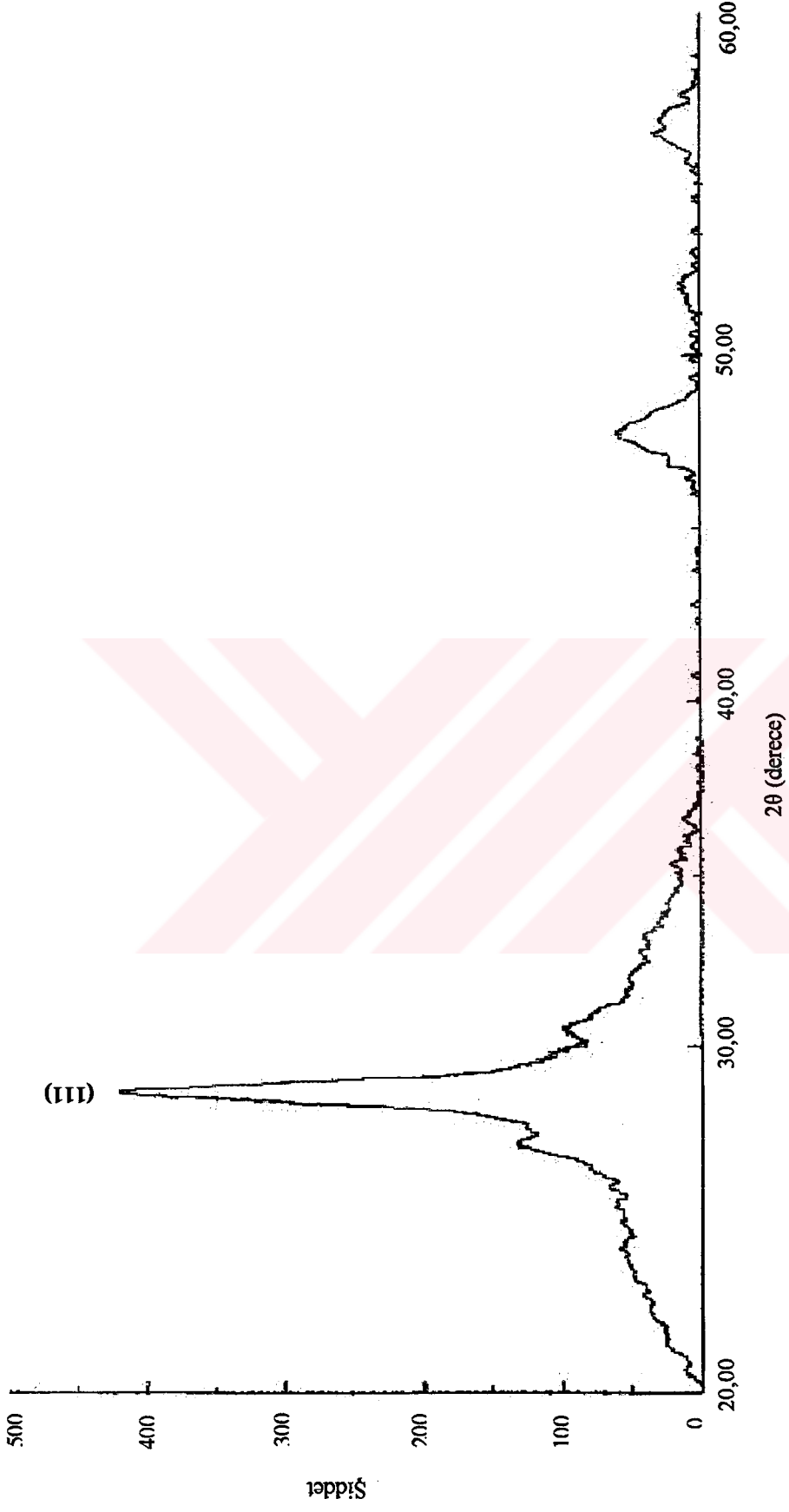
Şekil 4.2. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışın kırınım deseni



Şekil 4.3. 300±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.4. 335±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım deseni



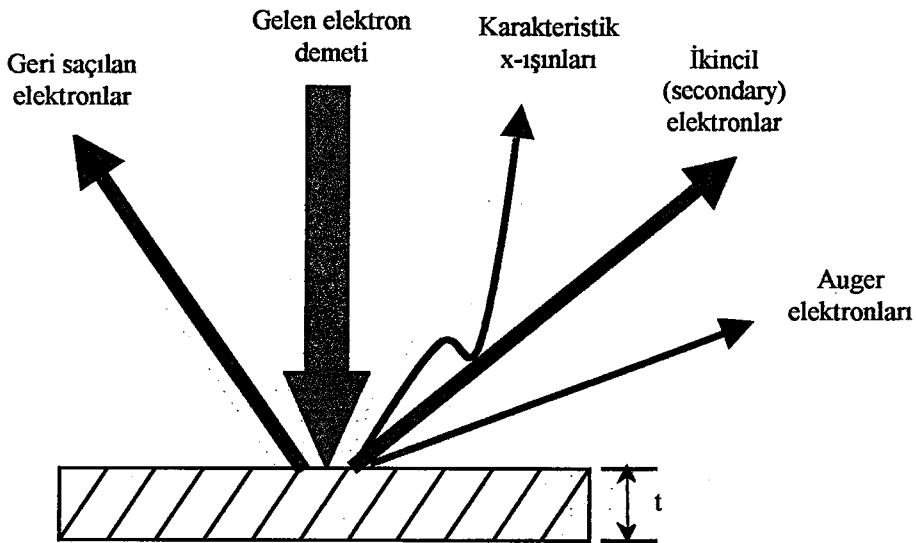
Şekil 4.5. 425±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışın kırınım deseni

5. ZnS FİLMLEİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ

5.1. Giriş

Malzeme inceleme tekniklerinden son yıllarda en çok kullanılanlardan birisi taramalı elektron mikroskobu tekniğidir. Dünyanın çeşitli yerlerinde 1939 yılından başlayarak çeşitli elektron mikroskopları geliştirilmiştir. İngiltere’de 1936’da, Amerika’da 1938’de ve Almanya’da 1939’da elektron mikroskobu kullanılmaya başlanmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu yönteminde kesit yerine numune bütünü ile incelenir. Böylece özellikle yüzeysel yapıların üç boyutta incelenebilmesi sağlanır. Bu teknikte incelenecek olan alan veya analiz edilecek mikrohacim bir kafes içinde numune yüzeyi boyunca süpürülen iyi odaklanmış elektronlarla aydınlatılır. Bir elektron demeti numune yüzeyine çarptığında oluşan sinyaller; ikincil (secondary) elektronlar, geri saçılan elektronlar, Auger elektronları, karakteristik x-ışınları ve çeşitli enerjilerde fotonlardır. Her bir sinyal numuneye gelen elektronlar ve numune arasındaki bazı önemli etkileşimlerin sonucudur ve numune hakkında bize farklı bilgiler sağlar (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Gelen elektron demetinin numune yüzeyi ile etkileşmesi

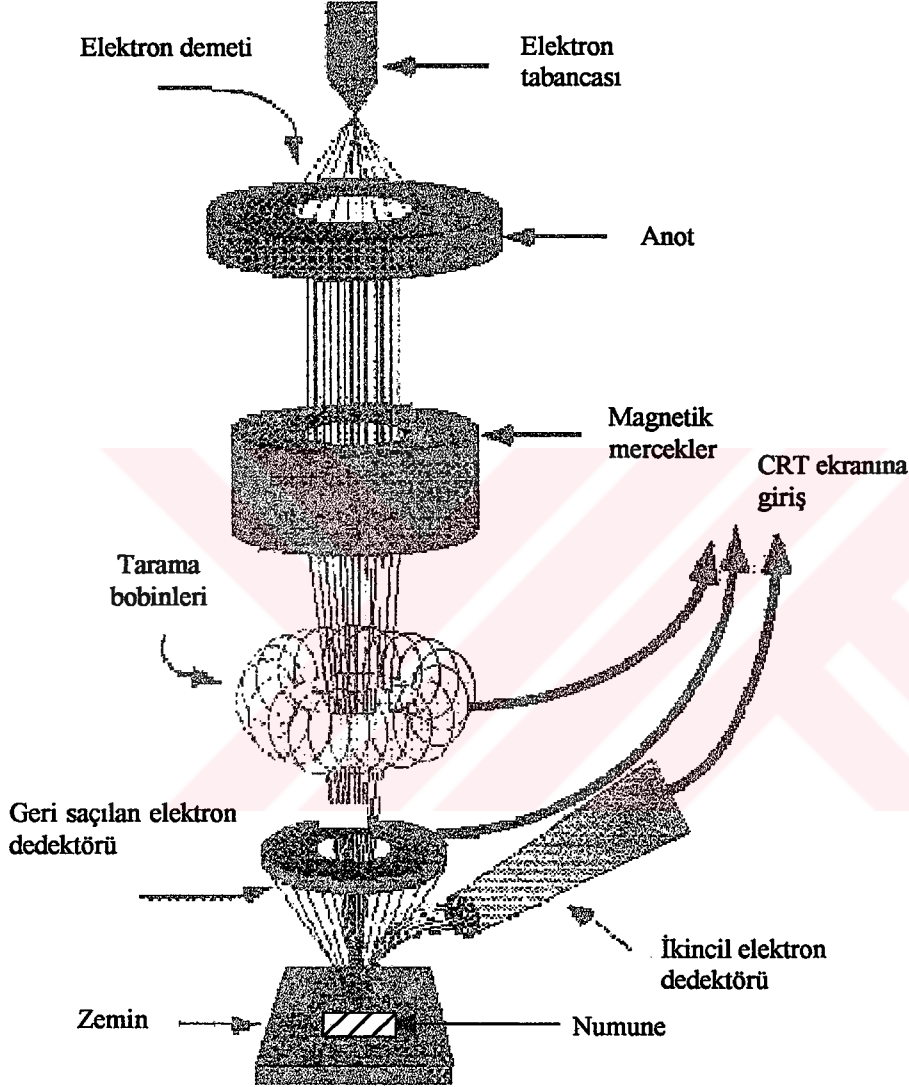
SEM yönteminde numunenin yüzey görüntüsü $\sim 10\text{eV}$ 'luk düşük enerjilere sahip ikincil elektronlar ile elde edilir. Çünkü bu sinyaller, elektron demeti bütün numune yüzeyi boyunca tarandığında yüzeydeki farklılıklara bağlı olarak değişirler. Numune yüzeyinde birbirinden kimyasal olarak farklı bölgelerin olması nedeniyle numune yüzeyine dik doğrultuda gelen elektronların oluşturduğu ikincil elektronların şiddeti, farklı bölgeler için farklı olacaktır.

Geri saçılan (backscattered) elektronlar, gelen elektronların numunenin atomları ile etkileşmesi ile geri saçılması sonucu oluşan elektronlardır. Bu elektronların enerjileri numune yüzeyine gelen elektronların enerjileri ile ikincil elektronların enerjileri arasındaki bir enerji bölgesi değerindedir ($\sim 25\text{keV}-10\text{eV}$). Auger elektronları $1-2\text{keV}$ enerjili ve numunenin $\sim 10\text{\AA}$ kalınlığındaki bölgede bulunan atomların iç kabuk elektronları ile etkileşmesi sonucu oluşan elektronlardır. Karakteristik x-ışınları ise numunenin yüzey görüntüsünden çok kimyasal analizi için kullanılırlar.

Şekil 5.2'de taramalı elektron mikroskopunun çalışma prensibi gösterilmektedir. SEM tekniğinin temel elemanları; elektron tabancası, mercekleme sistemi, tarama sistemi, dedektör, yükseltici, görsel ve kaydedici katot ışını tüpü ve bununla ilgili elemanlarıdır. SEM' in çalışma düzeninde bu elemanlara ek olarak bir EDX (energy dispersive x-ray detector) dedektörü eklenerek numunenin elemental analizi de yapılabilir. Günümüzde mevcut SEM düzeneklerinin çoğunda bu alet kullanılmaktadır. Böylece numune hakkında hem yüzeysel hem de kristalografik ve bileşim bilgileri elde edilebilmektedir.

Elektron tabancası, yaklaşık 1keV ile 40keV arasında enerjilere sahip elektronlar üretir. Çeşitli tiplerde elektron tabancaları kullanılabilir. Ürettikleri akımlara, kaynak boyutuna, oluşan akımın kararlılığına ve kaynağın ömrüne göre farklılıklar gösterirler. Elektron tabancası ile direkt olarak oluşturulan elektron demeti çapı, yüksek kalitede belirgin olarak büyütülmüş görüntü elde edebilmek için oldukça büyüktür. Bu nedenle, bu elektron kaynağının çapını küçültmek yani numune üzerine odaklanacak şekilde bir elektron demeti elde edebilmek amacıyla elektron mercekleri kullanılır. Bir çok SEM yönteminde, numune yüzeyinde 10nm (100\AA)'den daha küçük bir nokta boyutunda elektron demeti oluşturulabilir (Carter ve Williams 1996).

Bir SEM düzeneğinde iki ya da daha fazla mercekle bulunabilir. En son mercekten çıkan elektron demeti numune odasına (chamber) girer. Burada $\sim 1\mu\text{m}$ kadar bir derinliğe kadar numune yüzeyi ile etkileşir ve görüntü oluşumu için kullanılan sinyaller elde edilmiş olur.

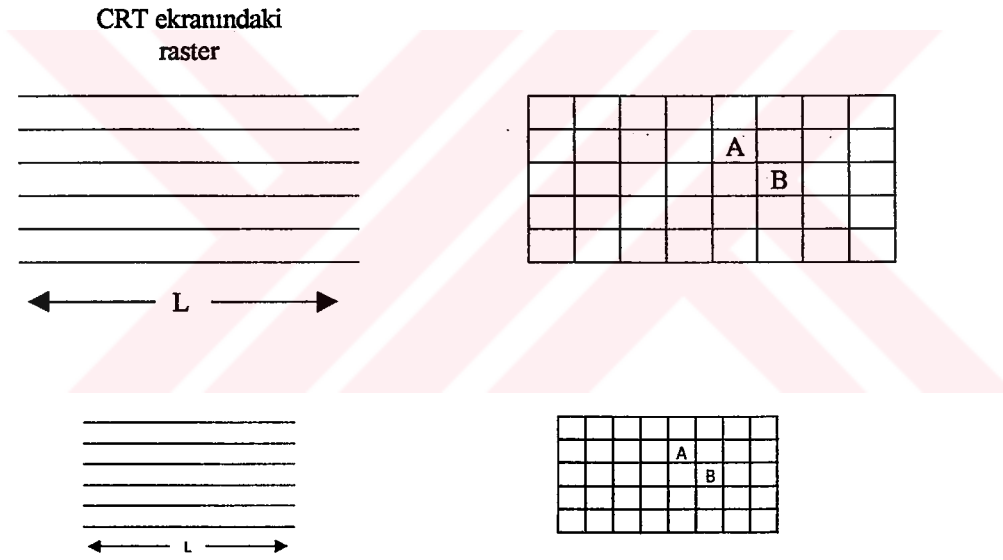


Şekil 5.2. Taramalı elektron mikroskopunu deney düzeneği

Gerçek görüntüyü nokta nokta oluşturabilmek için bir tarama sistemi gerekmektedir. Numune tarama bobinleri ile tamamen taranır. Bir görüntüde kontrast elde edebilmek için, demet numune etkileşmesinden alınan sinyal numune yüzeyi boyunca nokta nokta ölçülmelidir. Dedektör ise numune

yüzeyinden yayınlanan düşük enerjili ikincil elektronların, ya da diğer sinyallerin miktarını hesaplar. Böylece oluşan sinyaller tarama sistemi, dedektör ve yükseltici yardımıyla katot ışını tüpünde (CRT) belirgin görüntü oluşmaktadır. Ekranda beliren noktanın parlaklığı dedektörden algılanarak yükseltici ile yükseltilecek akım yardımıyla değiştirilir.

Elektron demeti ve CRT noktası her ikisi de bir televizyon alıcısına benzer şekilde taranır, yani, raster olarak bilinen bir kartezyen doğrular seti biçimindedir. Görüntünün bu şekilde büyütüldüğü bu mekanizma oldukça basit ve merceklere gerek duyulmamaktadır. Numune üzerinde elektron demeti ile taranan raster -CRT üzerinde görünen raster' den daha küçük hale getirilir. Böylece lineer büyütme CRT'nin kenar uzunluğunun (L) numune üzerindeki raster'in kenar uzunluğuna bölümüdür (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Katot ışını tüpü ekranında numune görüntüsünün büyütülmesi (Echlin ve ark. 1992)

Demet-numune etkileşmesinden alınan sinyal numune yüzeyi boyunca nokta nokta ölçülmelidir. Saptırma sisteminin fonksiyonu, demeti bir çizgi boyunca taramak ve sonraki tarama için çizgiyi yeniden düzenlemektir. Böylece numune ve ekran üzerinde dairesel bir kafes (raster) oluşturulur. İki çift elektromagnetik saptırma halkası (scan coils) demetin raster'ini kontrol etmek için kullanılır. Numune görüntüsünün büyütmesi ekranın lineer boyutunun (CRT)

numune üzerindeki raster'in lineer boyutuna oranıdır. Böylece, eğer elektron demeti numune üzerinde bir $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ raster taraması yapıyor ve CRT ekranındaki görüntü $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ ise, lineer büyütme $1000\times$ olacaktır. Bazen, alternatif olarak ayrı bir dalga-şekli (wave-form) monitörü üzerinde, akım raster çizgileri için sinyalin demet pozisyonu ile değişimi de görülebilir (Echlin ve ark. 1992).

Katı nesnelerin mikro-yapısal karakteristiklerinin belirlenmesinde ve analizinde oldukça yaygın kullanıma sahip olan SEM tekniğinin ayırma gücü elektron mikroskobuna göre fazla olmasına rağmen Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)'na oranla daha azdır. SEM' in ayırma gücü 4nm ve TEM' in ayırma gücü ise $0,2-0,4\text{nm}$ aralığındadır. TEM tekniği ile elektronlar numunenin daha da içlerine girerek ince detayları da görmemizi sağlar. Ancak, TEM'de incelenecek numunenin kalınlığı sınırlıdır. Bu değer, $0,2\mu\text{m}$ (2000\AA)'den daha az olmalıdır. SEM'de ise böyle bir sınırlama yoktur (Carter ve Williams 1996).

5.2. ZnS Filmlerinin Yüzey Görüntüleri

Spray-pyrolysis yöntemi ile çeşitli taban sıcaklıklarında elde edilen ZnS yarıiletken filmlerinin topografik görüntüleri CAM SCAN Scanning Elektron Microscopy cihazı yardımıyla elde edilmiştir. Üç değişik taban sıcaklığında büyütülen filmler için 4nm ayırma gücüne sahip taramalı elektron mikroskobu düzeneği ile çeşitli büyütme oranlarında oluşturulan görüntüler incelenmiştir. Büyütme oranlarındaki farklılık, incelenen film yüzeyinin katot ışını tüpü (CRT) ekranında her numune için farklı kontrast göstermesinden kaynaklanmaktadır. Numune yüzeyi, incelenmeden önce elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamak için altın (Au) ve paladyum (Pd) karışımı ile kaplanmıştır.

Şekil 5.4'de $300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin $1860\times$ büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi bu taban sıcaklığında elde edilen filmin yüzeyinde beyaz renkte ve çeşitli boyutlarda yabancı maddelere rastlanmıştır. Bununla birlikte, filmin

yüzeyinde tabakalaşmalar görülmektedir. Bu taban sıcaklığında elde edilen filmin cam taban üzerine iyi tutunmadığı belirlenmiştir.

Şekil 5.5'de $300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin 860 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü gösterilmektedir. Film yüzeyinde oluşan tabakalaşma, bu orandaki büyütmede daha belirgin olarak görülmektedir. Film yüzeyinde görülen beyaz maddelerin yoğunluğu bu tabakaların üzerinde düzensiz bir dağılım göstermiştir.

Şekil 5.6'da $335\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin 1830 büyütmedeki ve Şekil 5.7'de ise $335\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin 870 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri gösterilmektedir. Her iki görüntüde de film yüzeyindeki pürüzlülük daha belirgin biçimde görülmektedir. Ancak Şekil 5.4'den farklı olarak yabancı maddelerin yoğunluğu daha azdır.

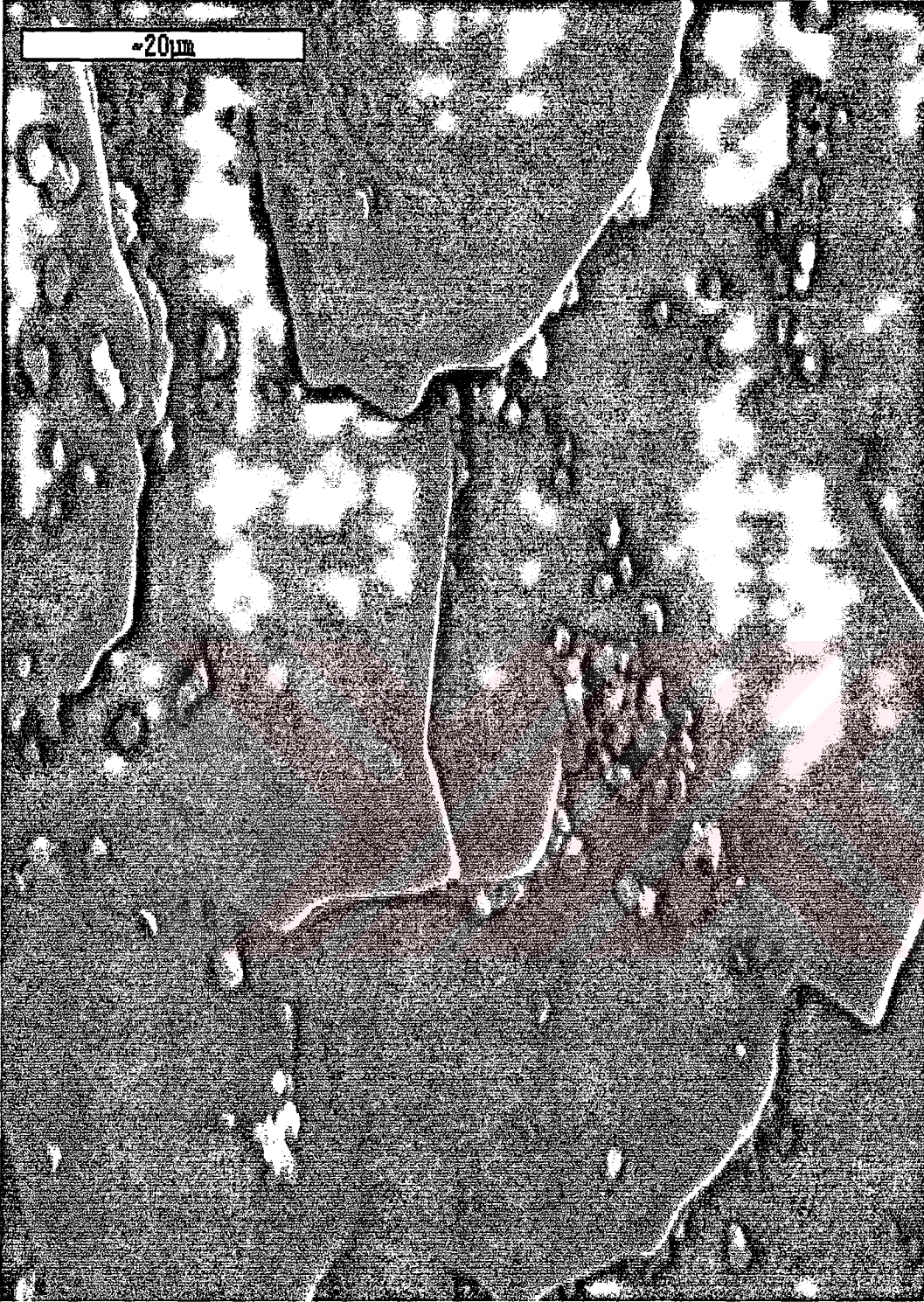
Şekil 5.8'de $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkezden en uzaktaki ZnS filminin 6300 büyütmedeki ve Şekil 5.9'da $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkezden en uzaktaki ZnS filminin 6300 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Bu taban sıcaklığında film yüzeyinde tabakalaşmanın olmadığı ve cam tabanlara homojen bir şekilde tutunduğu görülmektedir.

Şekil 5.10'da $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen kenara yakın ZnS filminin 8900 büyütmedeki ve Şekil 5.11'de ise $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkeze yakın ZnS filminin 8900 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri gösterilmektedir. Her iki durumda da film yüzeyinin pürüzsüz olduğu belirlenmiştir. Ancak, kenara daha yakın konumdaki filmin yapısı, merkeze yakın film yapısından daha iyi bir düzenlilik göstermektedir. Bu da püskürtme başlığı merkez alınarak, kenarlara doğru gidildikçe filmin yüzeye tutunma kalitesinin ve yapıdaki düzenliliğin arttığının bir göstergesidir.

Şekil 5.12'de $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkezdeki ZnS filminin 500 büyütmedeki yüzey görüntüsü verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, merkezdeki film yüzeyi, 300°C ve 335°C taban sıcaklıklarındaki filmlerde olduğu gibi oldukça pürüzlüdür.

Üç değişik taban sıcaklığı için ve farklı büyütme oranlarında elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri bir bütün olarak değerlendirildiğinde, filmler, düşük elde edilme sıcaklıklarında cam taban yüzeyine tam olarak tutunamadıkları belirlenmiştir. Ayrıca film yüzeyinde görünen küçük boyutlu yabancı maddelerin ZnS bileşiğinden başka bileşikler olabileceği düşünölmektedir.

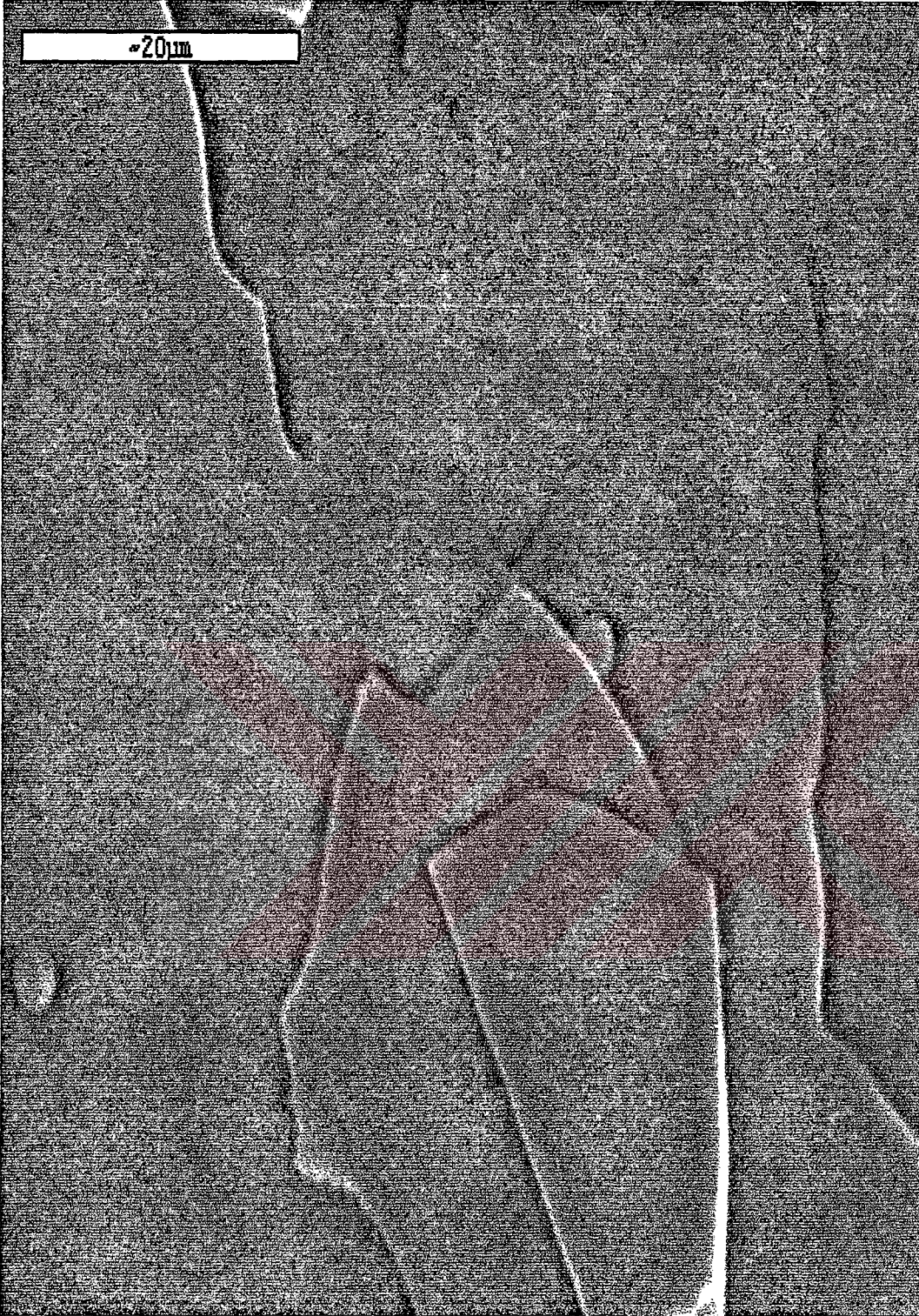




Şekil 5.4. $300\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin 1860 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



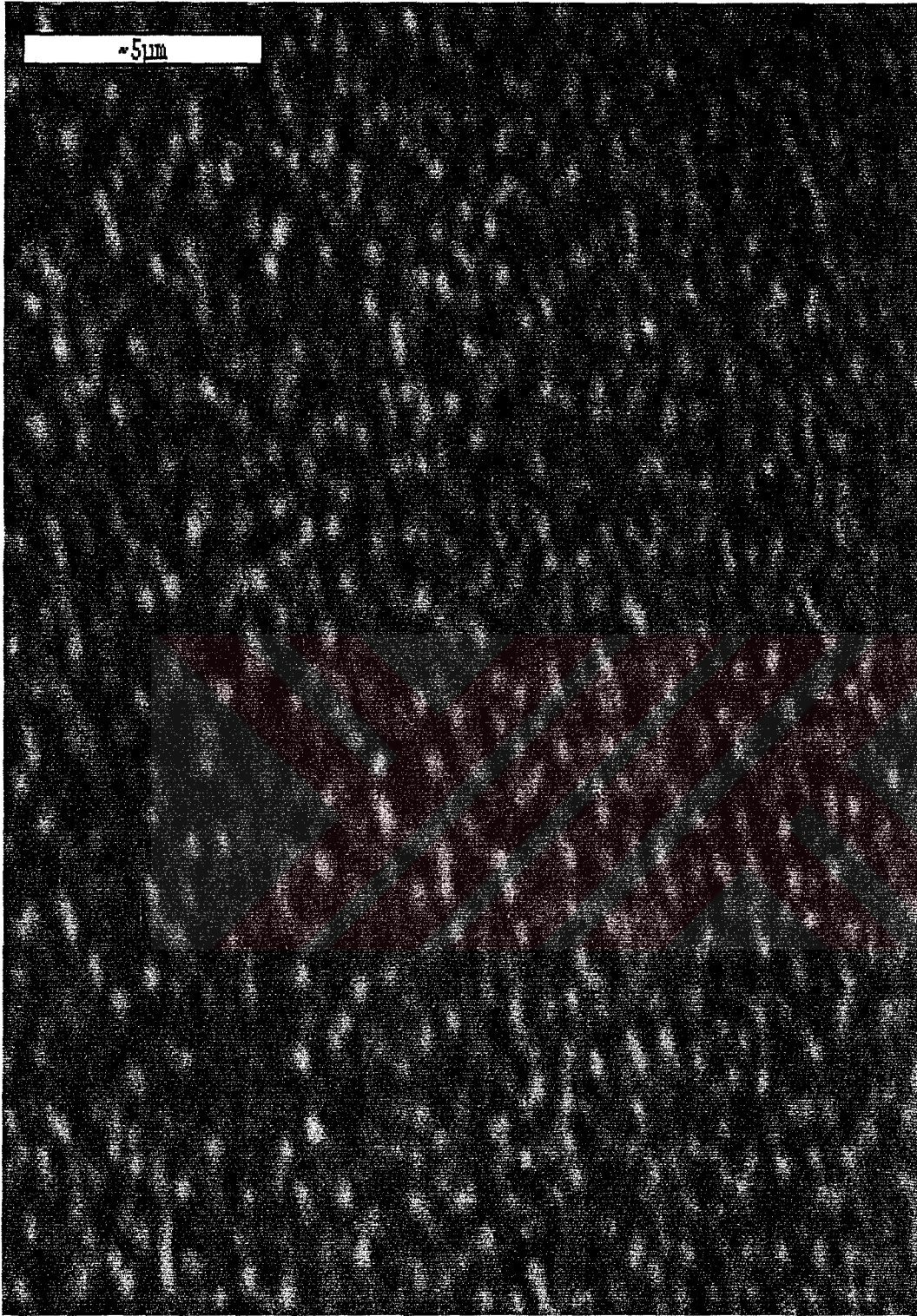
Şekil 5.5. $300\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin 860 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



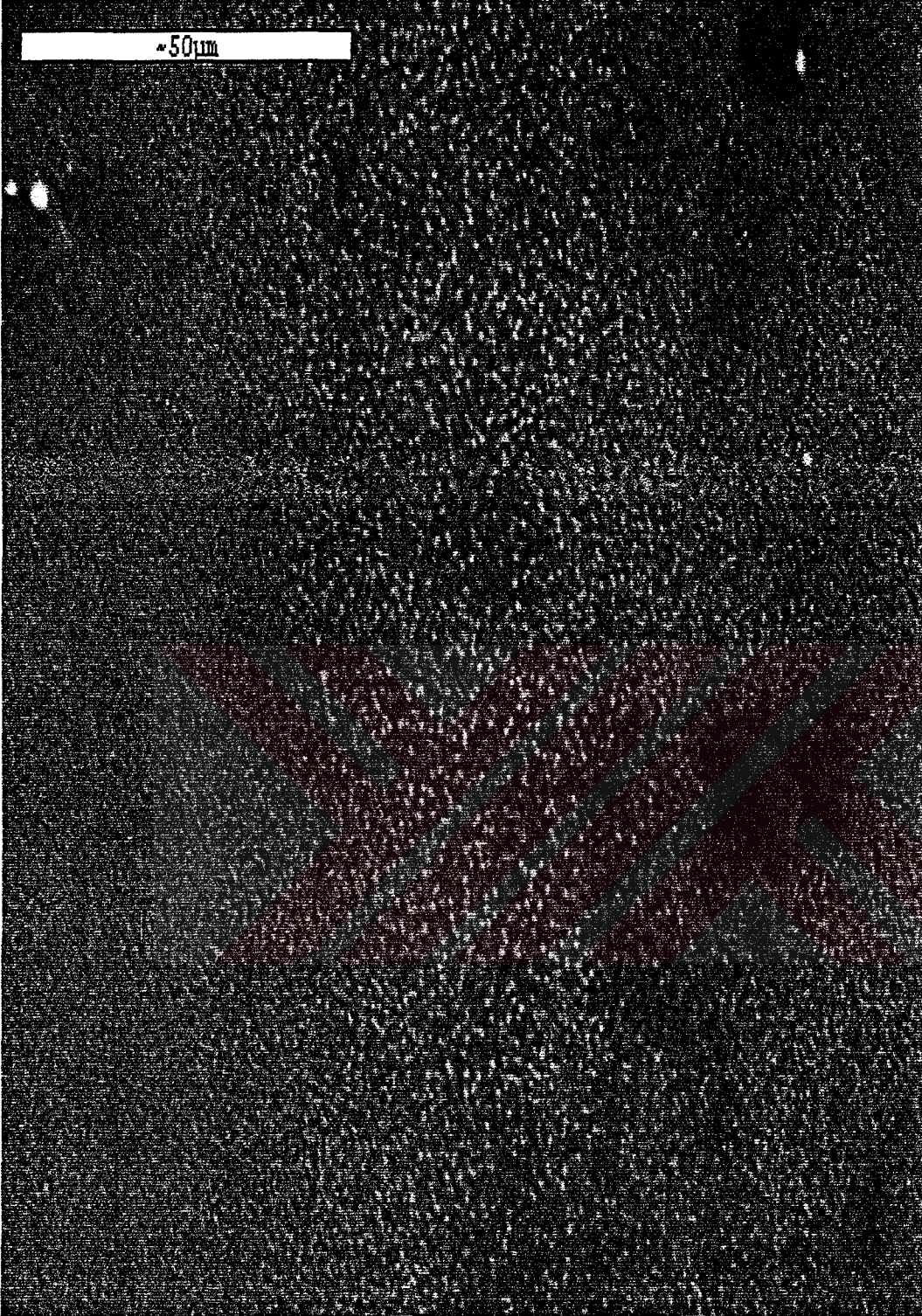
Şekil 5.6. $335\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin 1830 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



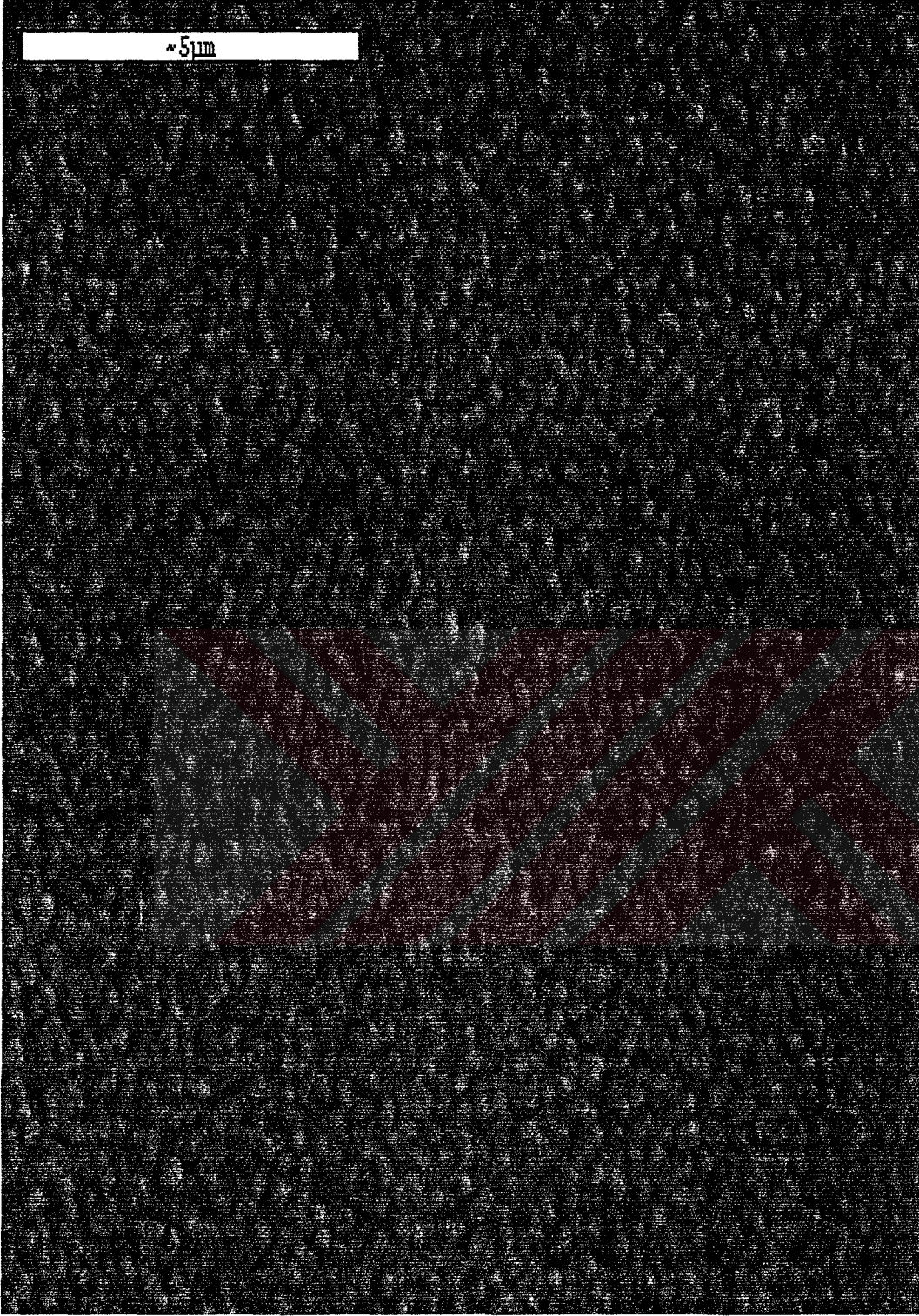
Şekil 5.7. $335\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin 870 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 5.8. $425\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkezden en uzaktaki ZnS filminin 6300 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



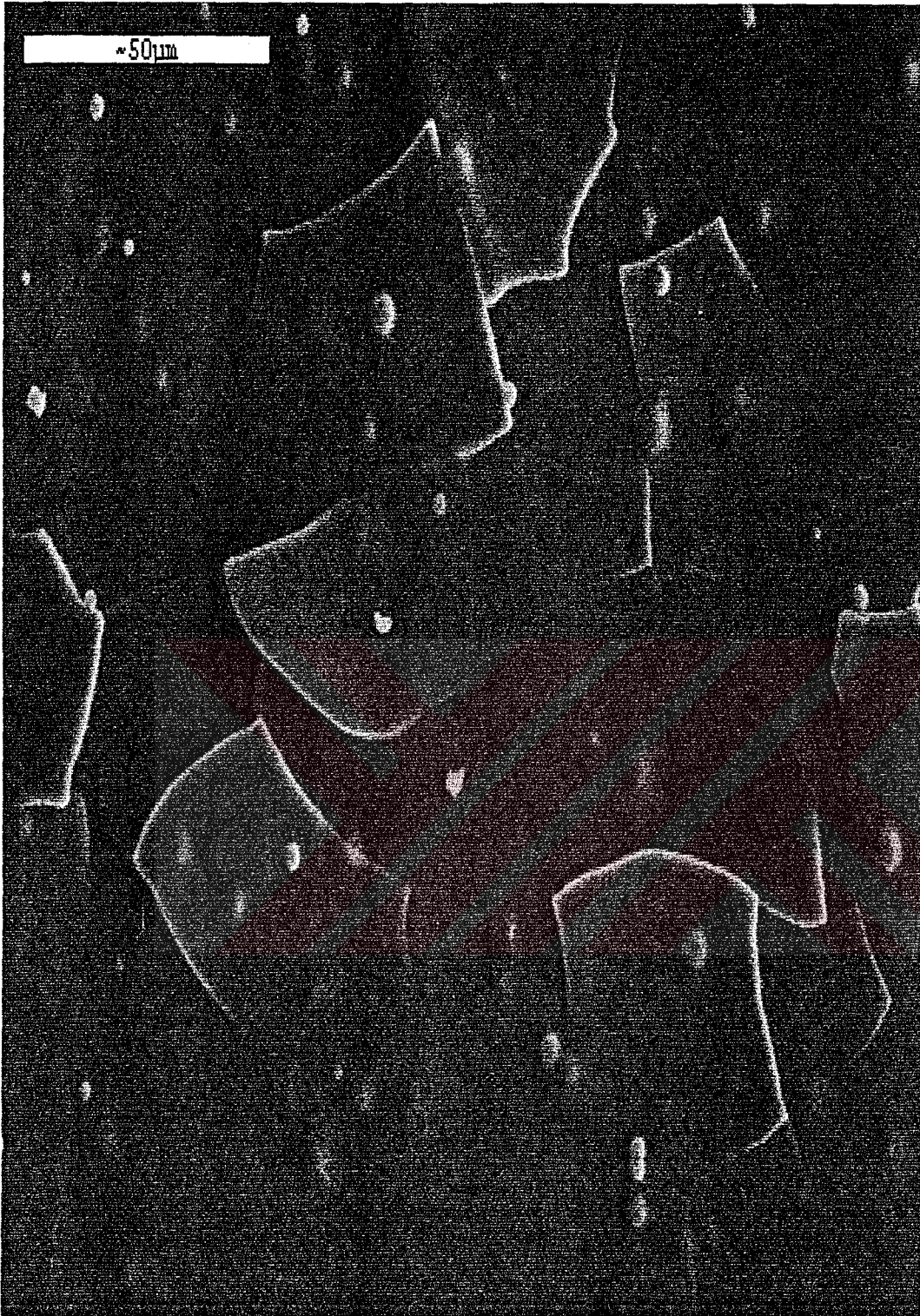
Şekil 5.9. $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkezden en uzaktaki ZnS filminin 1820 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 5.10. $425\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen kenara yakın ZnS filminin 8900 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 5.11. $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkeze yakın ZnS filminin 8900 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 5.12. $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkezdeki ZnS filminin 500 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

6. ZnS FİLMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

6.1. Giriş

Bir numuneden yayınlanan bir karakteristik çizginin dalgaboyu bu materyale has bir özellik olması gibi, absorpsiyon sınırının dalgaboyu da absorplayıcı numunenin bir karakteristiğidir. Bu nedenle, eğer bir materyal absorplayıcı olarak kullanılırsa ve bu materyalin absorbe ettiği dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak ölçülürse absorpsiyon sınırı belirlenir ve böylece materyali oluşturan elemanların tespit edilmesi sağlanır (Cullity 1966).

Yarıiletkenlerin bant yapılarının araştırılmasında en yaygın olarak optik absorpsiyon yöntemi kullanılır. Bu yöntem ile bir yarıiletkenin hem yasak enerji aralığı hem de bant tipi hakkında bilgi edinebiliriz. Absorpsiyon, bir materyale gelen elektromagnetik dalgalarla bu materyalde bulunan elektriksel yüklerin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olarak adlandırılır. Bu enerji kaybı materyalin atomları tarafından kullanılır. x kalınlıklı herhangi bir materyal elektromagnetik dalga ile etkileştiğinde, absorpsiyon

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (6.1)$$

eşitliği ile verilir (Cullity 1966). Burada, I_0 ; materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddetini, I ; x kalınlıklı materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini ve α ; absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir. Absorpsiyon katsayısı elektromagnetik dalganın dalgaboyuna ve materyalin yapısına bağlıdır. Denklem (6.1)'den de görülebileceği gibi absorpsiyon katsayısının artması materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini azaltacaktır.

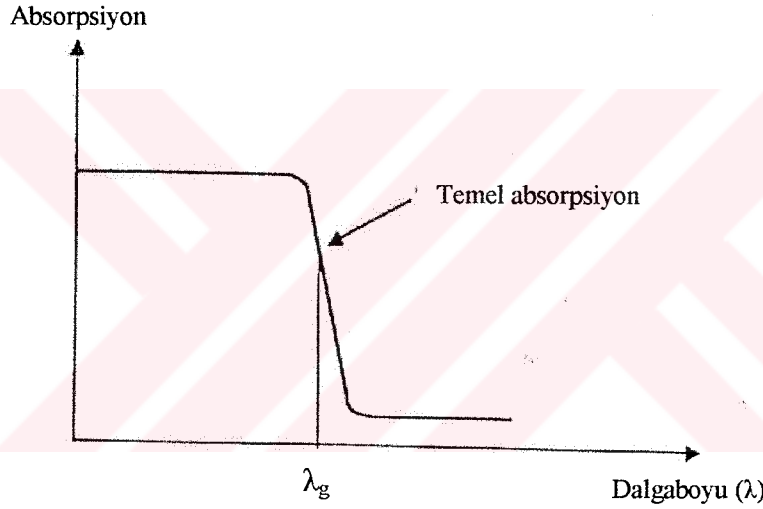
6.2. Temel Absorpsiyon

Elektromagnetik dalgalar (fotonlar) ile en önemli uyarılma işlemi elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri ile meydana gelir. En önemli absorpsiyon olayı olması nedeniyle temel absorpsiyon olayı olarak

adlandırılır. Temel absorpsiyon olayında, bir elektron bir foton absorplar ve valans bandından iletim bandına geçer ve ardında bir hol bırakır. Bu durumda absorbe edilen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da bu değerden daha büyük olmalıdır.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (6.2)$$

bu eşitlikte λ_g , yasak enerji aralığına eşit olan fotonun dalgaboyudur. Bu dalgaboyu değerinden daha küçük dalgaboylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalgaboylu fotonlar soğurulmadan geçerler (Şekil 6.1).



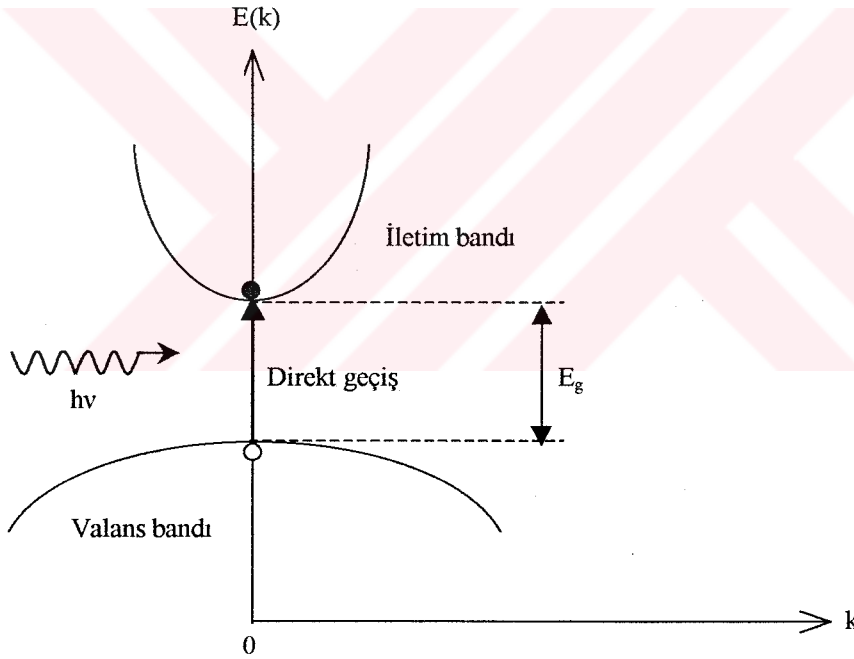
Şekil 6.1. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu

Temel absorpsiyon spektrumuna göre temel absorpsiyon sınırı (Fundamental Absorption Edge) olarak adlandırılan λ_g dalgaboyu değerine yakın dalgaboylarından başlayarak sürekli bir artış gözlenir. Bu da materyalin bu sınır dalgaboyu değerine kadar iyi bir soğurucu anlamına gelir. λ_g dalgaboyu değerinden daha büyük dalgaboylarında absorpsiyon bir denge değerine ulaşarak materyal geçirgen özellik gösterir.

Yarıiletken materyallerde temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt geçiş olmak üzere iki geçiş meydana gelir. İki durumda da geište kullanılan yollar farklı olmakla birlikte elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler.

6.2.1. Direkt bant geçişi

Direkt bant geçişi valans bandında bulunan bir elektronun momentumunda bir değişiklik olmaksızın iletim bandına geçmesi ile meydana gelir. Bu durumda yarıiletkendeki bir valans elektronunun iletim bandına geçerken enerji-momentum uzayında yine aynı k değerine sahip olması gerekir. Yani $\Delta \vec{k} = 0$ olmalıdır. Şekil 6.2’de iletim bandından valans bandına direkt bant geçişi gösterilmektedir.



Şekil 6.2. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişi

Direkt bant geçişinde valans bandındaki bir elektron yarıiletkenin yasak enerji aralığına eřit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) absorplayarak iletim bandına geçerken valans bantta bir hol meydana gelir. Bu geište, elektronun dalga vektöründe veya momentumunda bir değişiklik söz

konusu değildir. Bu durumda, bu geçiş için momentum korunumu ve enerji korunumu aşağıdaki denklemlerle verilir.

$$\hbar\vec{k}_e + \hbar\vec{k}_h = 0 \quad (6.3)$$

$$\frac{hc}{\lambda} = E_e - E_h \geq E_g \quad (6.4)$$

Burada k_e ve k_h sırasıyla elektrona ve hole eşlik eden dalga vektörleridir.

Direkt bant geçişinde, temel absorpsiyon eğrisine göre absorpsiyon katsayısı α ile gelen foton enerjisi $h\nu$ arasındaki bağıntı

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad (6.5)$$

şeklinde verilir (Omar 1975). Burada, n direkt bant geçişinde bir yarıiletken için 1/2 (izinli geçiş) veya 3/2 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabittir (Mott ve Davis 1971). Bununla birlikte $\alpha h\nu$ 'yü sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeridir.

6.2.2. İndirekt bant geçişi

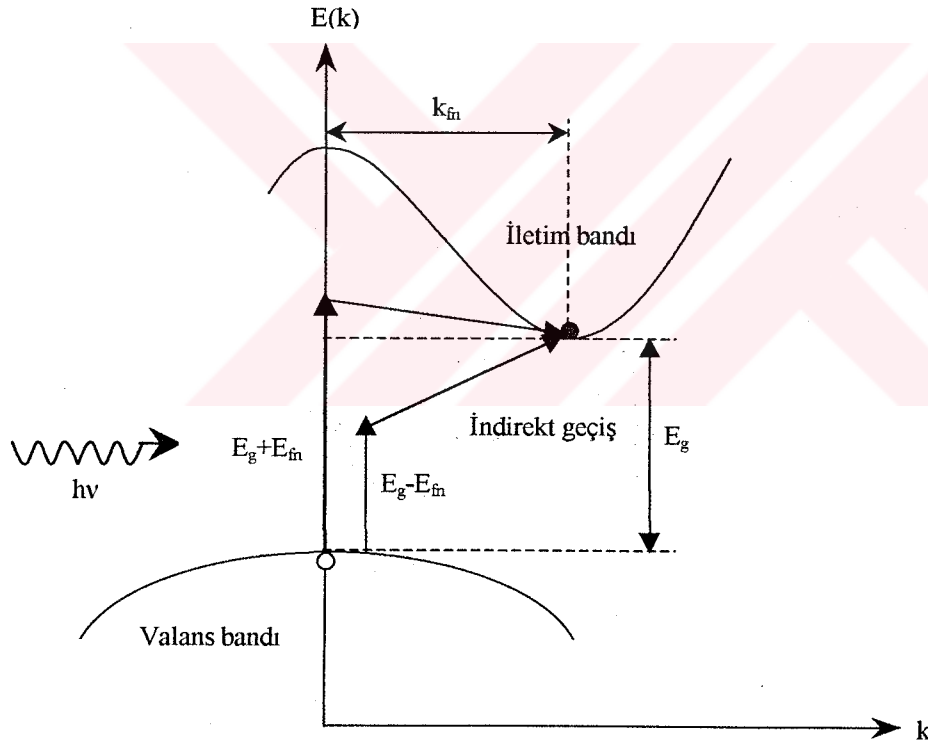
İndirekt bant geçişinde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerinde değildir ($\Delta\vec{k} \neq 0$). Bu durumda elektron valans bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan (direkt) bir geçiş yapamaz. Şekil 6.3'de indirekt bant geçişi gösterilmiştir.

Böyle bir geçişte iki basamak söz konusudur. Valans bandından iletim bandına geçen elektron hem bir foton absorbe eder ve ardından da bir fonon soğurur veya neşredilir. Foton elektronun iletim bandına geçebilmesi için yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar ya da bu değerden daha büyük olan gerekli enerjiyi sağlarken, fonon ise bu geçişte momentum korunumu için gerekli

momentumu sağlar. Yaklaşık olarak 0,05eV civarında olan fonon enerjisi 1eV olan foton enerjisi ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür ve böylece fonon enerjisi ihmal edilebilir (Omar 1975). Bu durumda momentum korunumu,

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_c \pm \hbar\vec{k}_{fn} = 0 \quad (6.6)$$

bağıntısı ile verilir (Kittel 1986). Bu eşitlikte, \vec{k} ve \vec{k}_{fn} , sırası ile fotona ve fonona eşlik eden dalga vektörleridir ve \vec{k}_c ise, momentum uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Denklem (6.6)'da (+) işaret fonon oluşumunu ve (-) işaret ise fonon absorplanmasını ifade etmektedir.



Şekil 6.3. Yarıiletkenlerde indirekt bant geçişi

İndirekt bant geçişinde enerji korunumu ifadesi ν frekansına sahip bir foton için

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (6.7)$$

şeklinde olacaktır. Burada, $h\nu_{fn}$ fonon enerjisidir, E_g ise yarıiletken materyale ait yasak enerji aralığıdır. Denklem (6.6)' da olduğu gibi (+) işaret fonon oluşumunu ve (-) işaret ise fonon soğurulmasını ifade etmektedir.

İndirekt bant geçişinde de direkt bant geçişine benzer olarak absorpsiyon katsayısı α ile foton enerjisi $h\nu$ arasındaki ilişki

$$\alpha h\nu \sim \frac{(h\nu - E_g + h\nu_{fn})^n}{\exp\left(\frac{h\nu_{fn}}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - h\nu_{fn})^n}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{fn}}{kT}\right)} \quad (6.8)$$

ifadesi ile verilir. Burada n , indirekt bant geçişinde bir yarıiletken için 2 (izinli geçiş) veya 3 (yasaklı geçiş) değerini alabilen bir sabittir. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk terim fonon absorpsiyonunu ve ikinci terim ise fonon oluşumunu ifade etmektedir (Mott ve Davis 1971).

6.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

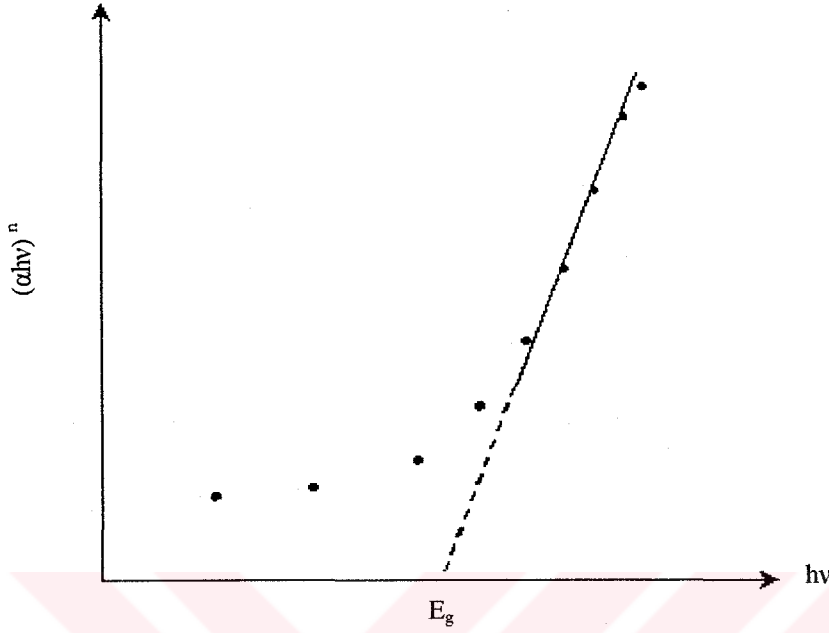
Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntem absorpsiyon yöntemidir. Bu yöntemle bant aralığı belirlemede absorpsiyon katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki

$$\alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (6.9)$$

bağıntısından yararlanır.

Absorpsiyon yönteminde $(\alpha h\nu)^n$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafiği çizilir (Şekil 6.4). Bu değişimin lineer kısmı için çizilen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği noktadaki $[(\alpha h\nu)^n = 0]$ enerji değeri incelenen materyalin yasak enerji aralığı değerini verir. Önceki kesimde de belirtildiği gibi (6.9) denkleminde $n=2; 3$ ise

materyal direkt bant aralığına ya da $n=1/2$; $3/2$ ise indirekt bant aralığına sahip olacaktır.



Şekil 6.4. $(\alpha hv)^n$ nin hv ' ye göre değişimi

6.4. ZnS Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

Spray-pyrolysis tekniği ile belirlenen taban sıcaklıklarında elde edilen ZnS formundaki yarıiletken filmlerin temel absorpsiyon spektrumları oda sıcaklığında 200nm ile 900nm dalgaboyu aralığında tarama bölgesine sahip Shimadzu UV-2101 PC UV-VIS Scanning Spectrophotometer cihazı yardımıyla 200nm ile 800nm dalga boyları arasında elde edilmişlerdir.

ZnS ince filmlerinin elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak, kesim 6.2.1'de belirtilen (6.5) bağıntısı yardımıyla $(\alpha hv)^2$ nin foton enerjisi (hv)' ye göre grafiği çizilmiştir. Direkt bant geçişinin gözlemlendiği bölgelerde bir doğru elde edileceğinden, $(\alpha hv)^2=0$ olduğu değer , yani bu doğrunun foton enerjisi (hv)'yü kestiği noktadaki enerji değerinden bu yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi belirlenmiştir. Böylece elde edilen ZnS yapısındaki ince filmlerin direkt bant geçişine sahip oldukları ve yasak enerji aralığı değerlerinin 3,29eV ile 3,99eV arasında değiştikleri belirlenmiştir. Elde

edilen bu yasak enerji aralığı değerleri literatürde yer alan yapılan çalışmalardaki değerler ile uyum göstermektedir (Afifi ve ark. 1994).

Şekil 6.5'de $T=275\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede ise $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi gösterilmektedir. Absorbans 350nm dalgaboyundan başlayarak 300nm dalgaboyuna kadar hızlı bir biçimde artmıştır. Bu absorpsiyon sınırının dışında 350nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboylarında materyal geçirgen ve 300nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında ise oldukça kuvvetli bir absorplayıcı davranış gösterir (Şekil 6.5.a). Şekil 6.5.b'deki değişimin lineer kısmının foton enerjisi $h\nu$ ' yü kestiği nokta materyalin yasak enerji aralığı değeridir. Bu yasak enerji aralığı $E_g = 3,99\text{eV}$ olarak bulunmuştur.

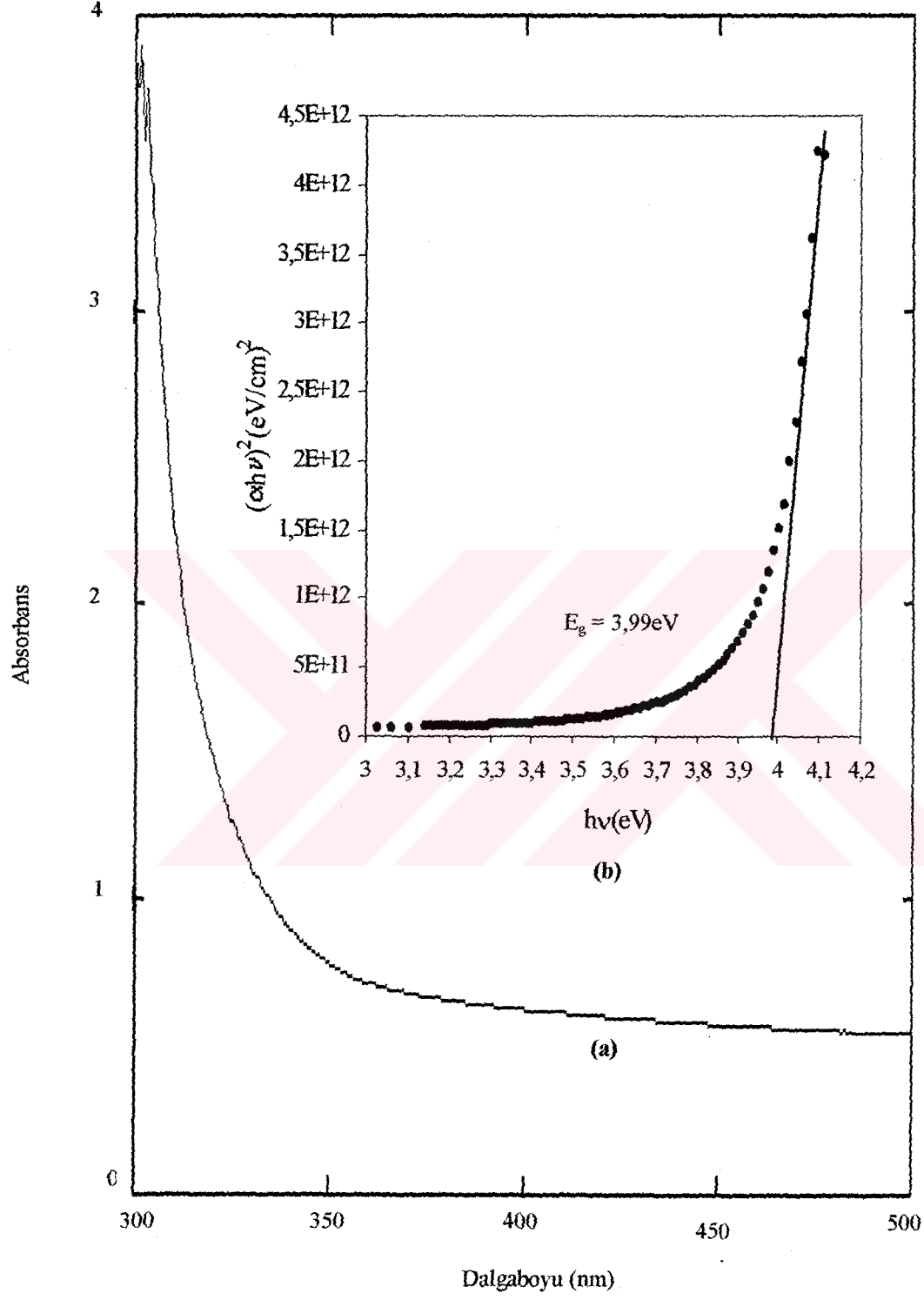
Şekil 6.6'da $T=300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS formundaki filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede ise $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine karşı değişimi gösterilmektedir. Absorbans 350nm dalgaboyundan başlayarak 320nm dalgaboyuna kadar hızlı bir artış göstermektedir. Şekil 6.6.b'deki değişimin lineer kısmının foton enerjisi $h\nu$ eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığı değerini verecektir. Bu yasak enerji aralığı değeri $E_g = 3,52\text{eV}$ olarak belirlenmiştir.

Şekil 6.7'de $T=335\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede ise $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ ' ye göre değişimi gösterilmektedir. Absorbans 400nm dalgaboyundan başlayarak 340nm dalgaboyuna kadar yavaş bir artış göstermektedir. Şekil 6.7.b'deki değişimin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta materyalin yasak enerji aralığı değeridir. Bu yasak enerji aralığı $E_g = 3,29\text{eV}$ olarak belirlenmiştir.

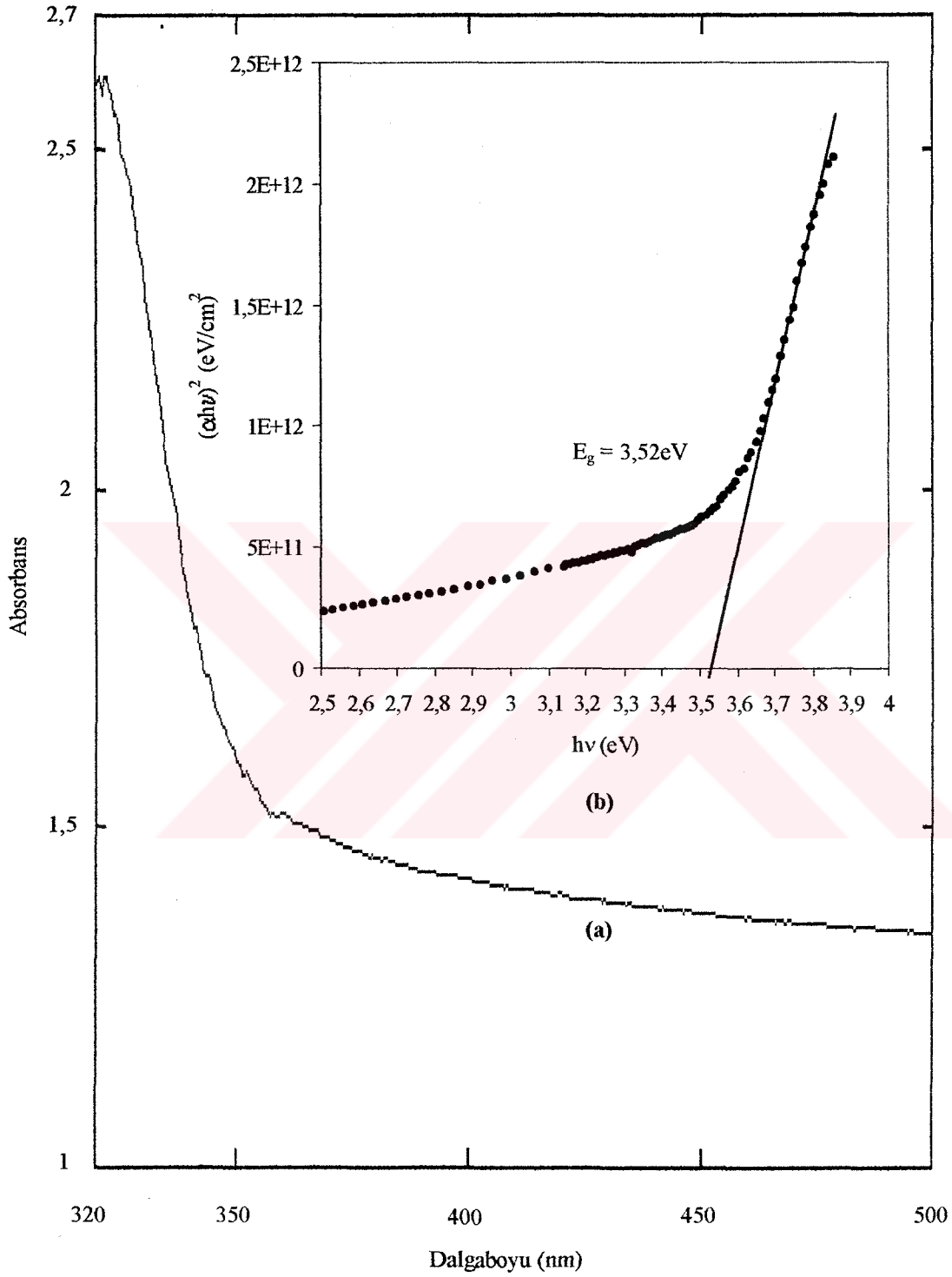
Şekil 6.8'de $T=425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ortadaki ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede ise $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ ' ye göre değişimi gösterilmektedir. Absorbans 388nm dalgaboyundan başlayarak 320nm dalgaboyuna kadar yavaş bir artış göstermektedir. Şekil 6.8.b'deki değişimin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta materyalin yasak enerji aralığı değeridir. Bu yasak enerji aralığı $E_g = 3,30\text{eV}$ olarak bulunmuştur

Şekil 6.9'da $T=425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen kenardaki ZnS filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede ise $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ ' ye göre değişimi gösterilmektedir. Absorbans 375nm dalgaboyundan başlayarak 315nm dalgaboyuna kadar hızlı bir artış göstermektedir. Şekil 6.9.b'deki değişimin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta materyalin yasak enerji aralığı değeridir. Bu yasak enerji aralığı $E_g= 3,60\text{eV}$ olarak bulunmuştur

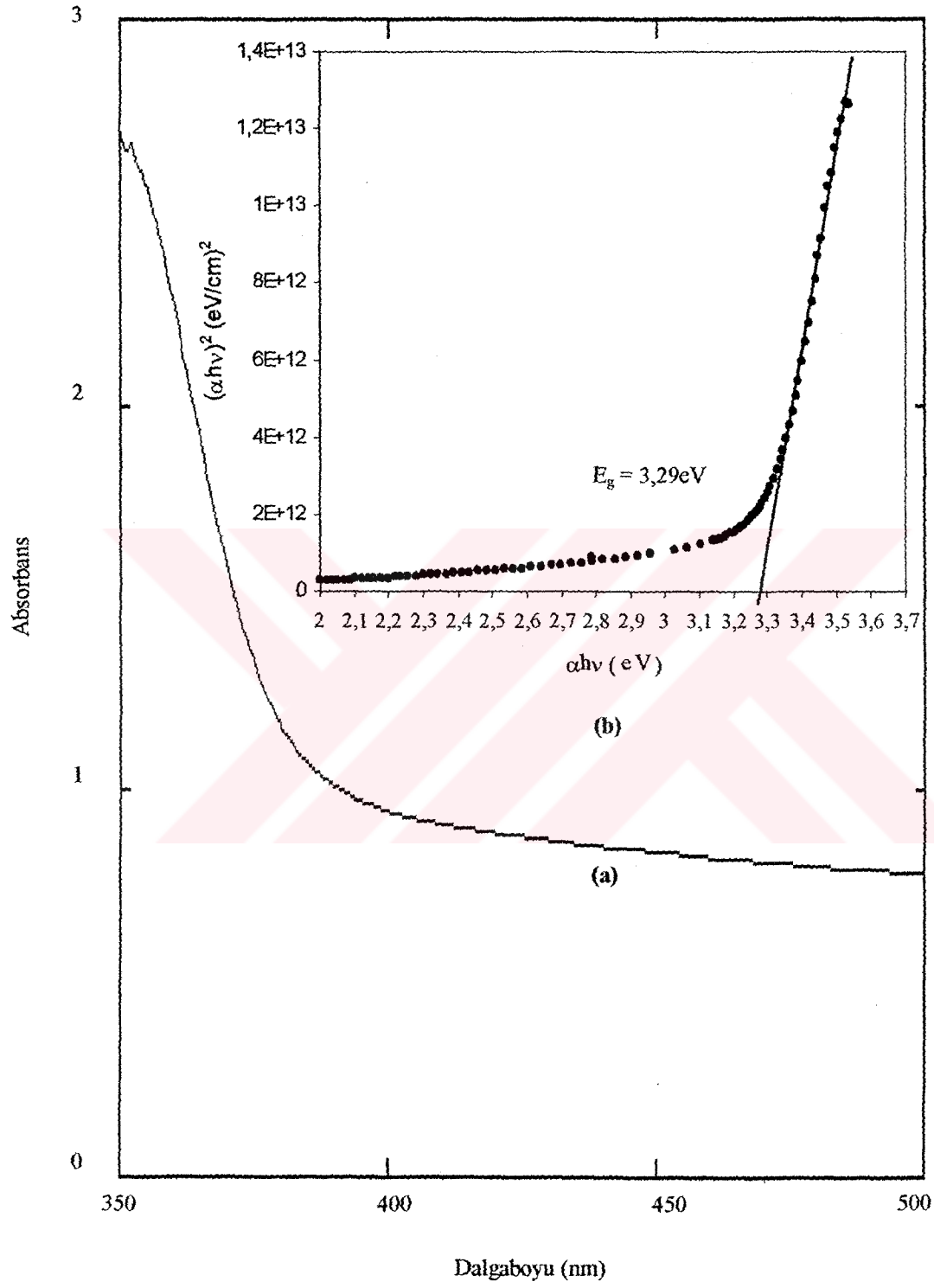




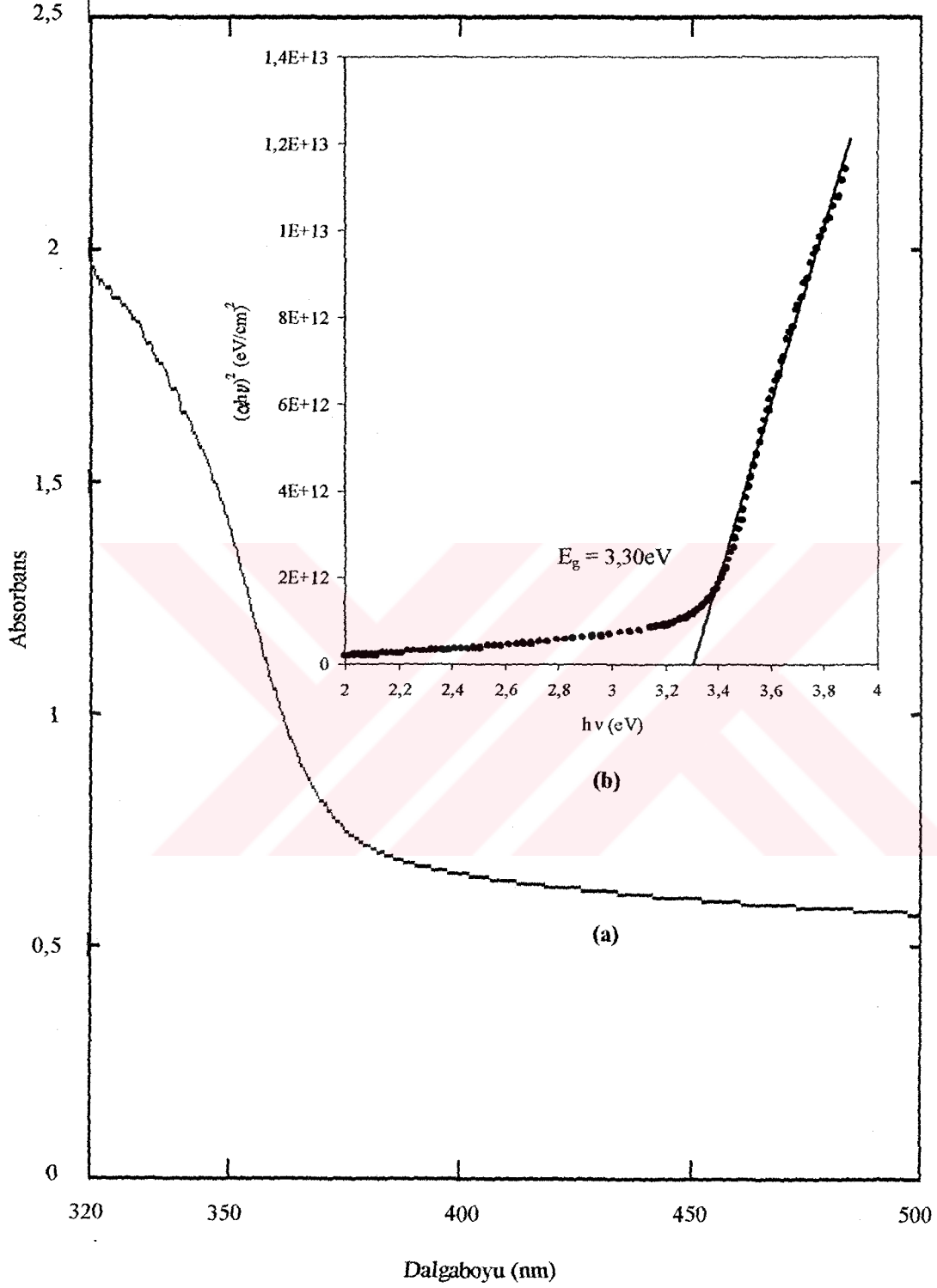
Şekil 6.5. $T=275\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ ' ye göre değişimi



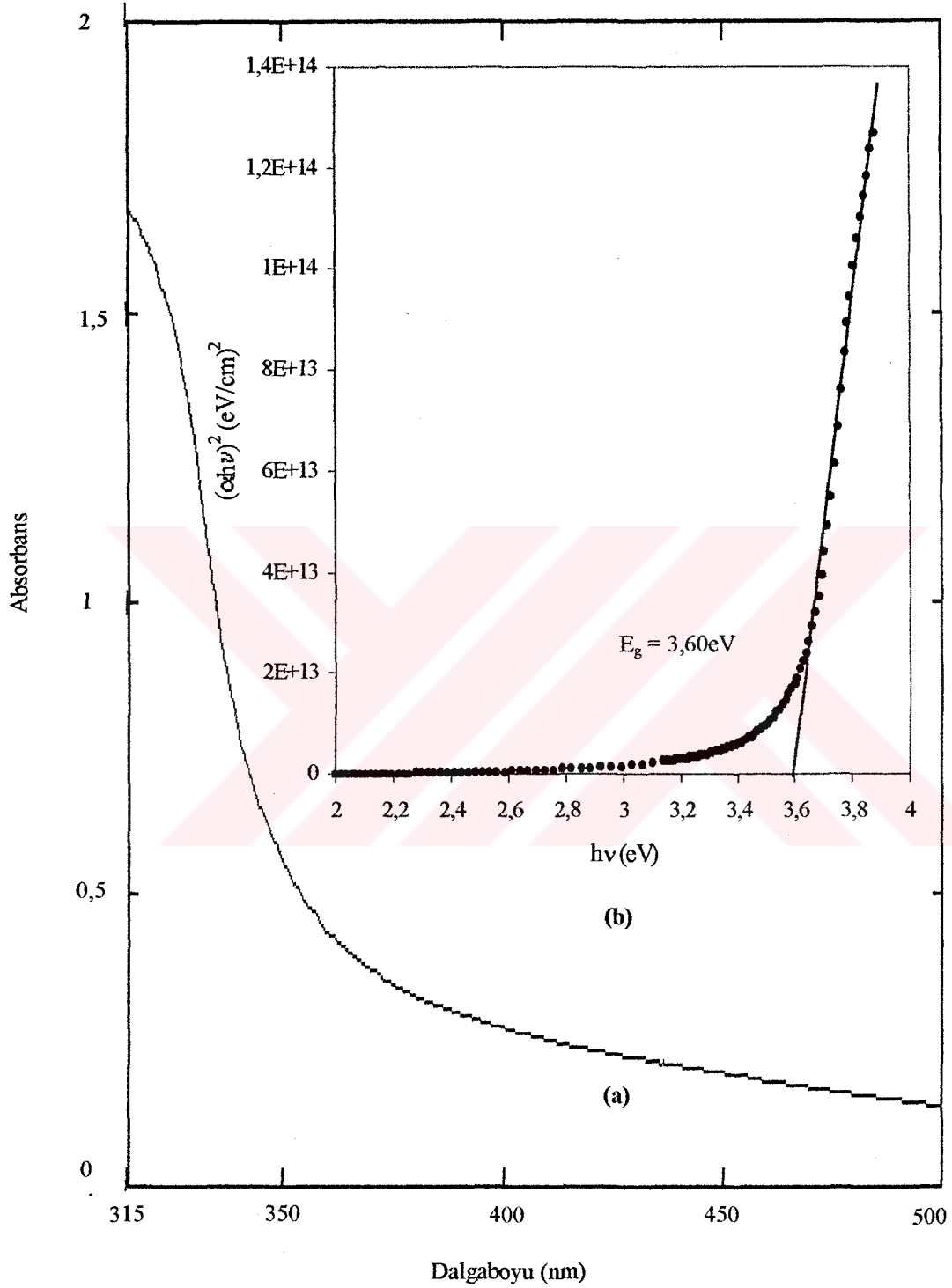
Şekil 6.6. $T=300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv ' ye göre değişimi



Şekil 6.7. $T=335\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ ' ye göre değişimi



Şekil 6.8. $T=425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkezdeki ZnS filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ ' ye göre değişimi



Şekil 6.9. $T=4255 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen merkezden en uzaktaki ZnS filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ ' ye göre değişimi

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, ZnS yarıiletken filmleri spray-pyrolysis yöntemi ile cam tabanlar üzerinde $275\pm 5^\circ\text{C}$, $300\pm 5^\circ\text{C}$, $335\pm 5^\circ\text{C}$ ve $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklıklarında elde edilmiştir. Çeşitli taban sıcaklıklarında elde edilen filmler arasında cam taban yüzeyine en iyi tutunmanın $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden taban sıcaklığındaki artışların yapının kristallenmesine etkisi görülmektedir. $275\pm 5^\circ\text{C}$, $300\pm 5^\circ\text{C}$ ve $335\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklıklarında oluşturulan filmlerin x-ışını kırınım desenlerinde elde edilen piklerin şiddetlerinin küçük ve genişliklerinin ise büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle belirtilen bu taban sıcaklıklarında oluşturulan filmlerin amorf (düzensiz) yapıda olduğu belirlenmiştir. Ancak cam tabanlar üzerine en iyi tutunmanın gözlemlendiği $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen filmin x-ışını kırınım deseninde piklerin şiddetinin arttığı ve genişliklerinin ise azaldığı gözlenmiştir. Bunun sonucunda bu taban sıcaklığında ZnS filminin kristal yapısı kübik zincblende (sphalerite) yapıya oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Böylece yapılan çalışmaların da öngördüğü üzere $425\pm 5^\circ\text{C}$ ' den daha yüksek sıcaklıklarda polikristal yapıda ZnS filminin elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

ZnS yarıiletken filmleri spray-pyrolysis yöntemi ile $0,553\mu\text{m}$ ile $7,452\mu\text{m}$ aralığında değişen kalınlıklarda elde edilmiştir. $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında $0,5\mu\text{m}$ kalınlıklı film elde edilmiştir. Taban sıcaklığının artması ile polikristal yapıda ve yüzeye iyi tutunan ince film elde edildiği belirlenmiştir. Hot-probe tekniği ile elde edilen filmlerin n-tipi iletkenlik gösterdiği belirlenmiştir.

Elde edilen ZnS filmlerinin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumlarından $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi n' nin çeşitli değerleri için çizilmiş ve ZnS yarıiletken filminin direkt bant geçişine sahip olduğu belirlenmiştir ($n=2$). $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ göre değişimi yardımıyla belirlenen yasak enerji aralığı değerlerinin literatürde yer alan değerle uyum gösterdiği ve geniş yasak enerji aralığına sahip olduğu görülmüştür. Taban sıcaklığının değişmesi yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerini değiştirdiği belirlenmiştir. $3,29\text{eV}$ ile $3,99\text{eV}$ arasında değişen yasak enerji aralığına sahip filmlerin elde edilme sıcaklığı arttıkça yasak enerji aralığı değerinin azaldığı gözlenmiştir.

Oluşturulan filmlerin topografik yapısı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile incelenmiştir. Çeşitli taban sıcaklıklarında elde edilen filmler için değişik büyütme oranlarında SEM görüntüleri elde edilmiştir. Bu görüntülerden yararlanarak filmin cam yüzeye tutunması ve yüzey pürüzlülüğü incelenmiştir. Düşük taban sıcaklıklarında oluşan filmlerin yüzeylerinde tabakalaşmanın, pürüzlüğünün ve değişik şekillerde yabancı maddelerin olduğu gözlenmiştir. Bu da bu taban sıcaklıklarında filmlerin yüzeye iyi tutunmadığının bir göstergesidir. $425\pm 5^{\circ}\text{C}$ ' de elde edilen ZnS filminin cam tabanlar üzerine oldukça iyi tutunduğu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile de doğrulanmıştır. Bu taban sıcaklığında oluşan filmin kristal yapısı mikroskobun büyütme oranı yetersizliğinden dolayı tam olarak incelenememiştir. Ayrıca, bu film yüzeyinde diğer taban sıcaklıklarında elde edilen filmlerin aksine yabancı madde ya da maddelere rastlanmamıştır. $425\pm 5^{\circ}\text{C}$ ' den daha düşük taban sıcaklıklarında oluşan filmlerin görüntülerinde belirlenen yabancı maddelerin ZnS bileşiğinden başka bileşiklerin olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

AFIFI, H. H., ASHOUR, A. ve MAHMOUD, S. A., *Effect of Some Spray-Pyrolysis Parameters on Electrical and Optical Properties of ZnS Films*, Thin Solid Films, **248**, 253-256 (1994).

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

ASHCROFT, N.W. ve MERMIN, D.N., *Solid State Physics*, International Edition, Orlando, USA (1976).

AYBEK, Ş., *Zn(In₂S₃)S Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1996).

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

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

BOUGNOT, J., DUCHEMIN, S. ve SAVELLI, M., *Chemical Spray-Pyrolysis of CuInSe₂ Thin Films*, Solar Cells, **16**, 221-236 (1986).

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

BUBE, R.H. ve CHYNOWETH, T.A., *Electrical Transport in ZnCdS Films Deposited by Spray-Pyrolysis*, Journal of Applied Physics, **51**, 1844-1846 (1980).

BUBE, R.H., FEIGELSON, R.S., N'DIAYE, A. ve YIN, S., *II-VI Solid-Solution Films by Spray-Pyrolysis*, Journal of Applied Physics, **48**, 3162-3164 (1977).

CARTER, C.B. ve WILLIAMS, D.B., *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, USA (1996).

CHRISTMAN, J.R., *Fundamental of Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., USA (1988).

CHU, S.S., CHU, T.L., BRITT, J., FERKIDES, C. ve WU, C.Q., *CdZnS Films and Heterojunctions*, Journal of Applied Physics, **70**, 2688-2693 (1991).

COHEN, M.L. ve CHELIKOWSKY, J.R., *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer-Verlag, USA (1989).

CULLITY, B.D., *X-Işınlarının Difraksiyonu*, (Çev. A. SÜMER), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye (1996).

DASGUPTA, D. ve KARANJAI, M.K., *Preparation and Study of Sulphide Thin Films Deposited by The Dip Technique*, Thin Solid Films, **155**, 309-315 (1987).

ECHLIN, P., FIORI, C., GOLDSTEIN, J.I., JOY, D.C., LIFSHIN, E., LYMAN, C.E., NEWBURY, E.D. ve ROMING, A.D., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis*, Plenum Press, USA (1992).

GOODHEW, P.J. ve HUMPHREYS, F.J., *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis Ltd., UK (1988).

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

HAMMOND, C., *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, Inc., USA (1997).

HOLLOWAY, P.H. ve McGUIRE, G.E., *Handbook of Compound Semiconductors*, Noyes Publications, USA (1995).

HALL, H.E. ve HOOK J.R., *Katıhal Fiziği*, (Çev. F. KÖKSAL), Literatür Yayıncılık, İstanbul, Türkiye (1999).

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

KAWAGUCHI, T. ve MARUYAMA, T., *ZnS Thin Films Prepared by Thermal Decomposition of a Coordination Compound*, *Thin Solid Films*, **188**, 323-327 (1990).

KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., USA (1986).

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

KUL, M., *Cd(In₂S₃)S Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1996).

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

MADELUNG, O., *Semiconductors-Basic Data*, Springer-Verlag, Germany (1996).

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

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

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

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

PAMPLIN, B.R., *Spray Pyrolysis of Ternary and Quaternary Solar Cells Materials*, Progress in Crystal Growth and Characterization, Pergamon Press Ltd., Great Britain, **1**, 331-387 (1979).

PEKER, D., *CuAl_xIn_{1-x}S₂ Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1999).

PORADA, Z. ve SCHBOWSKA-OSIOWSKA, E., *Surface Electrical Conductivity in ZnS (Cu, Cl, Mn) Thin Films*, Thin Solid Films, **145**, 75-79 (1986).

SEEGER, K., *Semiconductor Physics an Introduction*, Springer-Verlag, Germany (1982).

SHUR, M., *Introduction to Electronic Devices* John Wiley & Sons, Inc., USA (1995).

SIEFERT, W., *Properties of Thin In₂O₃ and SnO₂ Films Prepared by Corona Spray-Pyrolysis and a Discussion of the Spray-Pyrolysis Process*, Thin Solid Films, **121**, 275-282 (1984).

SINGH, J., *Semiconductor Optoelectronics*, McGraww-Hill, Inc., USA (1995).

SMITH, W.F., *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraww-Hill, Inc., USA (1990).

STREETMAN, B.G., *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall International, USA (1995).

SZE, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., USA (1981).

YAMAGUCHI, T., YAMAMOTA, Y., TANAKA, T. ve YOSHIDA, A., *Preparation and Characterization of (Cd,Zn)S Thin Films by Chemical Bath Deposition for Photovoltaic Devices*, Thin Solid Films, **343-344**, 516-519 (1999).

ZOR, M., *Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS₂ Bileşğinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye (1982).

ZOR, M., *Bileşik Yarıiletkenlerin Elde Edilmesi ve Özelliklerinin Sıcaklığa Bağlı Olarak İncelenmesi*, Anadolu Üniversitesi ve Devlet Planlama Teşkilatı, Proje No.97 K 120390, Eskişehir, Türkiye (2000).