

SPRAY PYROLYSİS METODU İLE ELDE
EDİLEN CdS:In FİLİMLERİNİN BAZI
FİZİKSEL ÖZELİKLERİNİN İNCELENMESİ

Osman Örnek

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yard. Doç. Dr. Salih KÖSE

Ağustos-1996

Osman ÖRNEK'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Spray Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen CdS:In Filimlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

24.10.1996

Üye: Trd.Doç.Dr.Salih KÖSE... ..
Üye: Trd.Doç.Dr.Sadık KORKMAZ... ..
Üye: Trd.Doç.Dr.Ömer ÖZBAŞ... ..

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/09/1996 gün ve .../1/1... sayılı kararlarıyla onaylanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Göktay EDİZ

İMZA

ÖZET

Spray Pyrolysis metodu kullanarak farklı taban sıcaklıklarında Kadmiyum İndiyum Sülfür filimleri elde edilmiştir. Deneyde taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Elde edilen $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ filimlerinin kalınlıkları 130-140 μm arasında bulunmuştur.

$Cd_{0.8}In_{0.2}S$ filimlerinin I-V karakteristiklerinin lineer olduğu görülmüş ve filimin öz dirençleri $14 \times 10^6 - 17 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ arasında değiştiği hesaplanmıştır. Bütün filimlerin iletkenlik türleri, sıcak-uç metodu kullanarak n-tipi oldukları belirlenmiştir.

Elektronik endüstrisinde ve günlük yaşamımızda önemi tartışılmayacak kadar büyük olan yarıiletkenlerin kullanım alanları oldukça geniştir. Elde edilen filimlerin yasak enerji aralıklarının değeri optik metot ile belirlenmiştir. Spray Pyrolysis metodu ile elde edilen $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ filimlerinin absorban spektrumları elde edilmiştir. Absorbsiyon spektrumundan bant yapısının direkt bant olduğu ve $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ filimlerinin yasak enerji aralığı 2,45-2,46 eV arasında değiştiği bulunmuştur.

Filimlerin kristal yapıları x-ışını kırınım desenlerinden heksagonal, tetragonal, monoklinik ve ortorombik oldukları görülmüştür. Filimlerin yüzey fotoğrafı optik mikroskopta çekilmiştir. Elde edilen $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ filimlerinin fiziksel özellikleri, taban sıcaklığına bağlı olarak bazı değişiklikler gösterdiği kaydedilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İndiyum Katkılı Kadmiyum Sülfür, Spray Pyrolysis, Elektrik ve Optik Özellikler, Kadmiyum Sülfür.

SUMMARY

$\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ films have been obtained different substrate temperatures by using Spray Pyrolysis method. Nitrogen has been used as the carrier gas. The thicknesses of $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ films determined by means of the measuring method have been found to be between 130 and 140 μm .

I-V characteristics of all the films were linear. The resistivities of the films have been found $14 \cdot 10^6$ and $17 \cdot 10^6 \Omega\text{-cm}$ under darking conditions.

The type of the conductivity of all $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ films determined by using hot probe method showed n-type conduction.

The importance of semiconductors in electronics industry and everyday life is not arguable. Although their use open spaces are so wide. The forbidden energy gap values of $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ films have been determined from absorption spectra by means of the optical method. Absorbance spectras of the $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ films which were produced by the Spray Pyrolysis, have been obtained. It was seen that these direct band gap with the values between 2,45 eV and 2,46 eV.

The crystal structure of $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ films have been determined from the x-ray spectra and seen to own hexagonal, tetragonal, monoclinic and ortorombic structure.

The surface pictures of $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ films have been taken by using the optical microscope. It was absorved from these pictures that the surface of the films were not smooth.

As a result, some physical properties of $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ films obtained by Spray Pyrolysis method depend on the substrate temperatures.

Key Words: In-doped CdS, Spray Pyrolysis, Electrical and Optical Properties, CdS.



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşebilmesi için maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve tezimin hazırlanmasında beni yönlendiren Saygıdeğer danışman hocam Osmangazi Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Yard. Doç. Dr. Salih KÖSE'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Osmangazi Üniversitesi, Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarında çalışmalarına izin veren, Fizik Bölümü Başkanı Sayın Prof. Ertunç ARAL'a, absorbsiyon spektrumlarının çekiminde büyük emeği geçen Sayın Yard. Doç. Dr. Şadan KORKMAZ'a, filimlerin yüzey fotoğraflarının çekimini sağlayan Sayın Yard. Doç. Dr. Ünal ÖZELMAS'a, deney çalışmamda yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Ferhunde İZCİ'ye teşekkür ederim.

Çalışmam süresince bana olumlu tenkit ve bilimsel katkılarını esirgemeyen ve tezin yazılmasında büyük emeği olan Dumlupınar Üniversitesi Öğr. Gör. H. Ahmet ÇATAL'a ve Arş. Gör. Kaan MANİSA'ya, grafiklerin bilgisayarda çizilmesinde yardımını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Öğr. Gör. Sıtkı GÜRDRAMA ve Öğr. Gör. Cemil ÖZ'e, filimlerin kalınlıklarının ölçülmesine izin veren Eskişehir Tülomsaş Kalite Kontrol Laboratuvar yetkililerine ve Personel Şube Müdürü Hasan PEKER'e teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER DİZİNİ	xiii
1.YARIİLETKENLER	1
1.1 Giriş	1
1.2 Yarıiletkenlerin Tanımı	1
1.3 Yarıiletkenlerin Tarihi	2
1.4 Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi	3
1.5 Yarıiletkenlerin Kristal Yapısı	4
1.6 Yarıiletken Türleri	10
1.7 Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri	15
1.7.1 Elektriksel iletkenlik	15
1.7.2 Mobilite	17
1.8 Yarıiletkende Bant Geçişleri	18
1.8.1 Direkt band geçişi	18
1.8.2 İndirekt bant geçişi	19
1.9 Yarıiletkenlerde Absorbsiyon Olayları	20
1.9.1 Temel absorbsiyon olayı	21
1.10 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Optik Metotla Belirlenmesi	23
2. SPRAY PYROLYSİS METODU	25
2.1 Spray Pyrolysis ve Diğer Yarıiletken Filim Elde Etme Metodları	25
2.2 Spray Pyrolysis Metodu	27
2.3 Spray Pyrolysis Metodunda Püskürtülen Damlacıkların Bulunduğu Safhalar	29

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3. $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ FİLMLERİNİN ELDE EDİLMESİ	32
3.1 Çözeltilerin Hazırlanması	32
3.1.1 $CdCl_2 \cdot H_2O$ çözeltisinin hazırlanması	32
3.1.2 $CS(NH_2)_2$ çözeltisinin hazırlanması	33
3.1.3 $InCl_3$ çözeltisinin hazırlanması	33
3.2 $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ Filimlerinin Elde Edilmesi	33
4. $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ	38
4.1 Elde Edilen $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ Filimlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri	38
4.2 Elde Edilen $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ Filimlerinin Öz dirençleri	40
5. $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ FİLMLERİNİN TEMEL ABSORBSİYON SPEKTRUMLARI ..	42
5.1 Elde Edilen $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ Filimlerinin Temel Absorbsiyon Spektrumları	42
5.1.1 $T=280 \pm 8^\circ C$ 'de elde edilen filimler	42
5.1.2 $T=320 \pm 8^\circ C$ 'de elde edilen filimler	43
6.X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ	47
6.1 Elde Edilen $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri	47
6.1.1 $T=280 \pm 8^\circ C$ 'de elde edilen filimler	48
6.1.2 $T=300 \pm 8^\circ C$ ve $320 \pm 8^\circ C$ taban sıcaklıklarında elde edilen filimler	50
7.ELDE EDİLEN $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ FİLMLERİNİN YÜZEY FOTOĞRAFLARI	55
7.1 Elde Edilen $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ Filimlerinin Yüzey Fotoğrafları ..	55
7.1.1 $T=280 \pm 8^\circ C$ 'de elde edilen filimler	55
7.1.2 $T=300 \pm 8^\circ C$ 'de elde edilen filimler	57
7.1.3 $T=320 \pm 8^\circ C$ 'de elde edilen filimler	60

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
8.SONUÇ VE TARTIŞMA	63
KAYNAKLAR DİZİNİ	67



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Sodyum atomuna ait elektron enerji seviyeleri diyagramı	5
1.2 Sodyum atomlarının biraraya gelmesi halinde elektron enerji seviyeleri diyagramı	6
1.3 Silisyumun atomik durumlarından meydana gelen bantlar .	7
1.4 Bir katının a) valans b) iletkenlik bandlarının temsili gösterimi	8
1.5 (a) yalıtkan (b) yarıiletken (c) metal enerji band diyagramları	8
1.6 Tetragonal kristal yapıda (a) kübik (b) heksagonal kristal örgüsü	10
c) n-tipi yarıiletken d) p-tipi yarıiletken	11
1.7 a) Arsenik katkılı n-tipi Si kristalinde a) Donör seviyesi b) Galyum katkılı p-tipi Si kristalinde akseptör seviyesi	12
1.8 Fermi faktörünün enerji ile değişimi	13
1.9 Yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi	16
1.10 Yarıiletkenlerde a) direkt b) indirekt band geçişlerinin şematik olarak gösterimi	19
1.11 Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu	22
2.1 Spray pyrolysis metodunda püskürtülen çözelti damlacıklarının bulundukları safhalar	30
3.1 Spray Pyrolysis tekniğinde kullanılan deney seti	35
4.1 $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ filiminin $280 \pm 8^\circ C$ sıcaklığına göre I-V karakteristiği	39
4.2 $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ filiminin $300 \pm 8^\circ C$ sıcaklığına göre I-V karakteristiği	39
4.3 $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ filiminin $320 \pm 8^\circ C$ sıcaklığına göre I-V karakteristiği	40
5.1 $T=280 \pm 8^\circ C$ 'de elde edilen $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ filiminin a) Absorbans spektrumu	43
b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil	Sayfa
5.2 T=320±8°C'de elde edilen Cd _{0.8} In _{0.2} S filiminin a) Absorbans spektrumu	45
5.2 T=320±8°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.8} In _{0.2} S filiminin b) (αhv) ² ~hv değişimi	46
6.1 T=280±8°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.8} In _{0.2} S filiminin x-ışını kırınım desenleri	49
6.2 T=300±8°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.8} In _{0.2} S filiminin x-ışını kırınım desenleri	51
6.3 T=320±8°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.8} In _{0.2} S filiminin x-ışını kırınım desenleri	52
7.1 T=280±8°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.8} In _{0.2} S filiminin a) Tavlamadan önce b) Tavlamadan sonra yüzey fotoğrafları	56
7.2 T=300±8°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.8} In _{0.2} S filiminin a) Tavlamadan önce b) Tavlamadan sonra c) Tavlamadan önce d) Tavlamadan sonra yüzey fotoğrafları	58 59
7.3 T=320±8°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.8} In _{0.2} S filiminin a) Tavlamadan önce	60
b) Tavlamadan sonra yüzey fotoğrafları	61

SİMGELER DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
Ω	ohm
ρ	Özdirenç
E_g	Yasak enerji aralığı
E_d	Donör enerji seviyesi
E_f	Fermi enerji
k	Boltzman sabiti
T	Mutlak sıcaklık
E_i	İletim bandının alt enerji seviyesi
N_i	İletim bandı enerji durum yoğunluğu
$f(E_i)$	Band dolu olma olasılığı
n	İletim bandındaki elektron yoğunluğu
E_v	Valans bandının enerji seviyesi
N_v	Valans bandının enerji durum yoğunluğu
p	Valans bandındaki hol
E	Elektrik alan
V_e	Elektronun sürüklenme hızı
V_h	Hollerin sürüklenme hızı
j	Akım yoğunluğu
e	Elektron yükü
μ_e	Elektron mobilitesi
μ_h	Hol mobilitesi
σ	İletkenlik
T_c	Geçiş sıcaklığı
μ_n	Fonun mobilitesi
μ_k	Katkı mobilitesi
h	Planck sabiti
ν	Foton frekans
k	Foton dalga vektörü
g	Fonon dalga vektörü

SİMGELELER DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
ν_{fn}	Fonon frekansı
λ_{γ}	Foton yasak enerji dalga boyu
α	Absorpsiyon katsayısı
n	Direkt ve indirekt band geçiş sabiti
M	Molar
$^{\circ}C$	Santigrat derece
ΔV	Voltaaj değişimi
ΔI	Akım değişimi
V	Volt
W	Film kalınlığı
l	İndiyum kontak uzunluğu
L	İki kontak arası uzunluk
2θ	Bragg açısı

1.YARIİLETKENLER

1.1 Giriş

Yarıiletkenlerin özellikle elektronik endüstrisinde çok önemli bir yeri vardır. Diyod, transistör ve fotovolttaik güneş pillerinin temelini yarıiletkenler oluşturmaktadırlar. Yarıiletken teknolojisi, son 25 yıl içinde gösterdiği inanılmaz gelişme ile bugünkü ekonomik ve sosyal yaşantının ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Yarıiletkenler, yalıtkan ve metallerden elektrik ve optik özellikleri bakımından ayrılmaktadırlar.

1.2 Yarıiletkenlerin Tanımı

Yarıiletkenlerde yük taşıyıcıların hem hareketlilikleri hem de sayıları sıcaklığa ve kristal yapıda yer alan, kristal kusurlarının yoğunluklarına bağlıdır. Band teorisi yaklaşımını kullanarak bir tanım yapılırsa, yarıiletkenler; band özellikleri sıcaklığın birinci dereceden fonksiyonu olan materyallerdir. Bu tür yapılarda çok yakın yerleşime sahip bandlar vardır, ancak bu bantlar iç içe girmişlerdir ve mutlak sıfırda tamamen doludurlar. Böylece band teorisi yaklaşımı ile düşünülürse; bu tür kristaller yalıtkan özelliktedir. Yarıiletkenlerin sahip oldukları ilgi çekici özellikler de yasaklanmış bandlar boyunca elektronların ısısal uyarılmaları ile ortaya çıkar. Yarıiletken özellikler; ısısal uyarılmalar yanında safsızlık atomlarının varlığı, kristal örgü kusurlarının yoğunluğu gibi sebeplerle de ortaya çıkabilirler (Zeyrek, 1996).

1.3 Yarıiletkenlerin Tarihi

Yarıiletken tarihi Edmond Becquerel ve Faradaya kadar uzanır. 1839 da Edmond Becquerel aynı elektrolitik içine batırılmış iki elektrottan biri üzerine ışık düşürüldüğü zaman, bunlar arasında bir potansiyel farkının meydana geldiğini gözlemiştir. 1883 yıllarında Faraday, gümüş sülfatın direncinin sıcaklık ile değişim katsayısının negatif olduğunu keşfetmiştir.

1920 yılına kadar bakır oksit, selenyum doğrultucuları (rectifier) ve fotoseller kullanılmaya başlanmış ancak bunların çalışmalarındaki fiziksel prensipleri ampirik düzeyde kalmıştır. Gerçek düzeyde anlaşılması ise Sommerfeld, Bloch ve Wilson'un metallar ve yarıiletkenlerde elektron davranışı üzerine geliştirdikleri genel teorileri ortaya koymaları ile olmuştur. Bu teoriler Modern Katıhal Fiziğinin genel bir çerçevesini oluşturmuşlardır. Bugün bile kullanılan temel kavramlar o günlere uzanmaktadır.

Bloch, Band Modeli kavramını geliştirmiş ve katılarda elektronların, birbirlerinden yasak bölgelerle ayrılmış izinli enerji bandlarında dağıldıklarını ortaya koymuştur. Serbest hol kavramını Wilson önermiş ve bunun yanında katkı atomlarının elektron ve hol yoğunluklarını nasıl etkilediklerini açıklamıştır. Hol ve elektron'un yarıiletkende birlikte bulundukları anlaşıldıktan sonra fotoiletkenlik olayı daha açıklık kazanmış zira bu olay elektron-hol oluşumu ve elektron-hol bileşimi kavramları ile kolay izah edilebilmiştir (Hurma,1989)

Schottky 1923 yılında kuru redresörlerin teorisini yayınlamıştır. Böylece yarıiletkenlerin fiziksel özelliklerinin araştırmasına ilk adım atılmış oldu 1956 yılında uzaya gönderilen Wanguard-I uydusunun enerji ihtiyacı

fotovoltaik tek kristal silisyum güneş pilleri ile sağlanmıştır. Daha sonraki uzay çalışmalarında başka yarıiletken güneş pillerinin kullanılması düşünülmüştür. Bu durum yarıiletken materyallerin araştırılmasına yol açmıştır. Uygulamada yarıiletken materyallerin ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmıştır. Bugün yarıiletkenlerin kullanılmadığı hemen hemen hiçbir elektronik cihaz yoktur. Fotovoltaik güneş pillerinde Si, Ge, GaAs tek kristalleri ve CdS, CdTe, Cu₂S, CdSe, InP, GaP, AgInS₂, CuInS₂, CuInSe₂ ve Cd_{1-x}Zn_xS gibi ince filimyarıiletkenleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.4 Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi

Yarıiletkenler fiziksel özellikleri bakımından farklı olan tek ve polikristal olarak iki temel grupta incelenebilir. Bugün özellikle en iyi bilinen yarıiletkenler, Ge, Si, GaAs, ve a-Sn (gri-kalay) dır. Si ve Ge genellikle, elementer yarıiletkenler olarak bilinmektedir. Bu yarıiletkenlerden başka birleşik kristal adını verdiğimiz III-IV ve II-VI v.b. gibi ikili ve I-III-VI, II-IV-V gibi üçlü veya dörtlü materyeller çeşitli metodlarla elde edilmektedir.

Yarıiletkenler elektrik ve optik özellikleri bakımından iletken ve yalıtkanlardan ayrılmaktadırlar. Yarıiletkenlerin belirgin karakteristik özelliklerinin biri de sıcaklık artarken öz dirençlerinin azalmasıdır. Metallerde ise durum tamamen tersinedir (Yale, et al., 1977). Yalıtkanların, metallerin ve yarıiletkenlerin öz dirençleri ρ sırasıyla $\sim 10^{14} - 10^{22}$, 10^{-6} ve $\sim 10^{-2} - 10^9$ Ω -cm arasında değişmektedir (Anderson, 1981).

Oda sıcaklığında yarıiletken kristali içindeki termal enerji nedeniyle birkaç elektron yasak enerji aralığını aşarak iletim bandına yükselebilir.

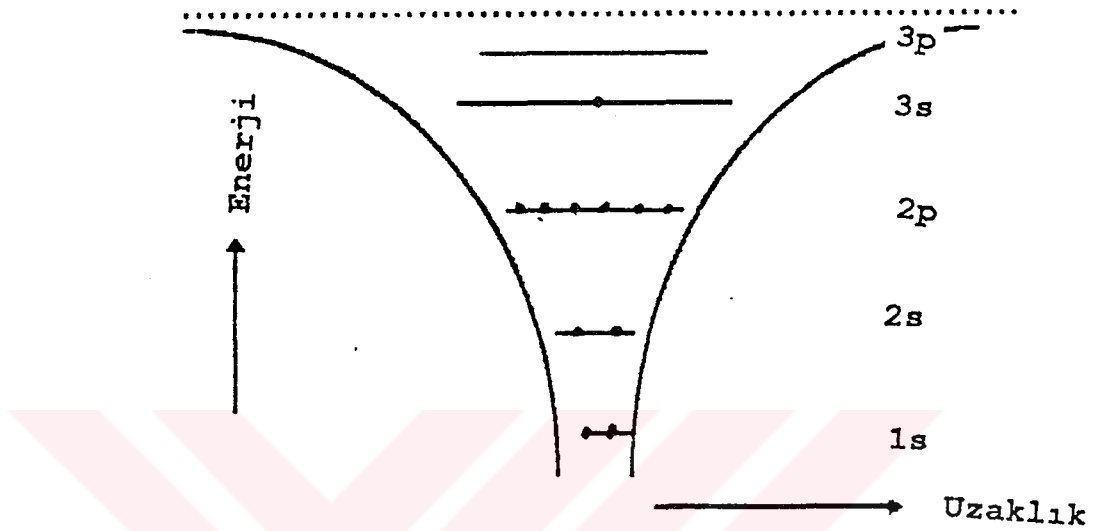
Mutlak sıfır sıcaklığında (0°K) bulunan bir yarıiletkenin sıcaklığı artırıldığında, valans bandındaki elektronların bir kısmı yasak enerji aralığına eşit veya bundan büyük bir enerji kazandıkları zaman, valans bandından iletim bandına geçerler ve iletim elektronu adını alırlar. Valans bandından termal etkiyle iletim bandına geçen bu elektronlar yerlerine hol adı verilen boş kuantum durumlarını bırakırlar. Holler valans bandı içerisinde boş kuantum durumu olduklarından komşu atomlardan bir elektron bir holün yerine geçerek birleşirse kendi yerine bir hol bırakır. Böylece bu durum devam eder ve holler valans bandı içerisinde serbest taşıyıcı yük gibi davranır ve iletkenliğe katkıda bulunurlar (Hurma,1989). Elektronlar ve hollerin yüklü olmaları nedeniyle elektrik alandan etkilenirler. Bu iki yükün zıt işaretli olmalarına rağmen meydana getirdikleri akımın yönü her zaman aynı yöndedir. Böylece yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliği elektronlar ve holler meydana getirmektedirler (Köse, 1993).

1.5 Yarıiletkenlerin Kristal Yapısı

Yarıiletkenler dahil herhangi bir katı maddenin özellikleri katıyı teşkil eden atomların yapısına ve bunların gruplama tarzına bağlıdır. Bu sebepten dolayı katıların fiziksel özellikleri onların band yapılarına göre değişmektedir.

İzole bir atomda elektronlar belirli enerji seviyelerini işgal ederler. Bu durumun kolay anlaşılır olması için açıklamaların örnek bir atom üzerinde yapılmasında fayda vardır. Şekil 1.1'de görülen sodyum atomuna ait elektron enerji seviyelerini gösteren diyagrama dikkat edilirse, sodyumun 11 elektronunun kuantum şartlarını sağlayarak 1s, 2s, 2p ve 3s seviyelerinde yerleştikleri, 3p seviyesinin ise boş kaldığı

görülür. 3s'deki elektron valans elektronu olup, kimyasal işlemlerde rol alır; diğer elektronlar ise yakınlıkları dolayısıyla çekirdeğe sıkı bağlı olduklarından, ısısal, optik ve kimyasal işlemlere kolayca katılamazlar.

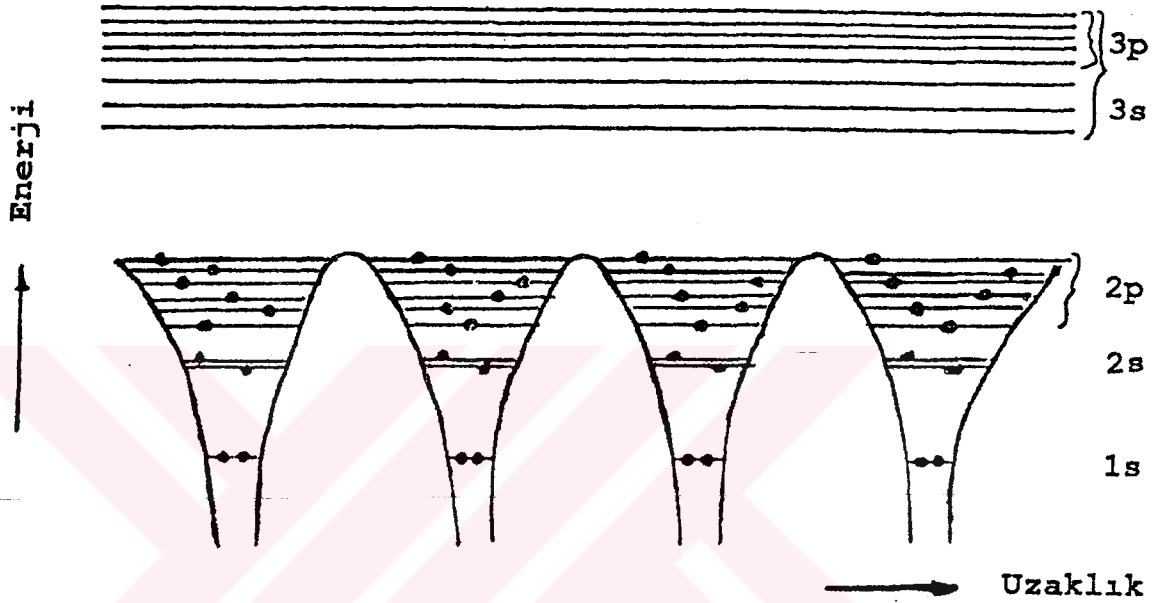


Şekil 1.1 Sodyum atomuna ait elektron enerji seviyeleri diyagramı

Sodyum kristalinin oluşması için çok sayıda atomun biraraya geldiği dikkate alınır (Şekil 1.2) de 4 atom için dizilmiş olan diyagrama benzer bir durum ortaya çıkar. Şöyleki birbirine çok yakın sodyum atomlarının, en dış yörüngelerden başlayarak, elektron dalgaları üst üste biner ve elektronlar aynı anda iki atoma birden ait olur. Bu durum "Pauli Dışarlama İlkesi" ne ters düştüğünden elektronlardan birinin kuantum şartlarında değişiklik olması gerekir. Böylece serbest olan sodyum atomunun elektron enerji seviyesi, sodyum atomlarının biraraya gelmesinden sonra yarılmış olur. (Şekil 1.2) yarılan seviyenin tanımlandığı enerji aralığına "Enerji Bandı" adı verilir.

Herbir elektron konumunda, spin nedeniyle 2 kuantum durumu bulunduğu (Şekil 1.2) deki 4 atomlu model için 8 yarımla

olması gerekir. Ancak, dalga fonksiyonu çiftlerinin yalnızca spin yönünden ayrılık göstermesi enerjide çok az bir fark doğurur. Böylece enerji seviyesinde 8 yerine 4 yarıllma gösterir.

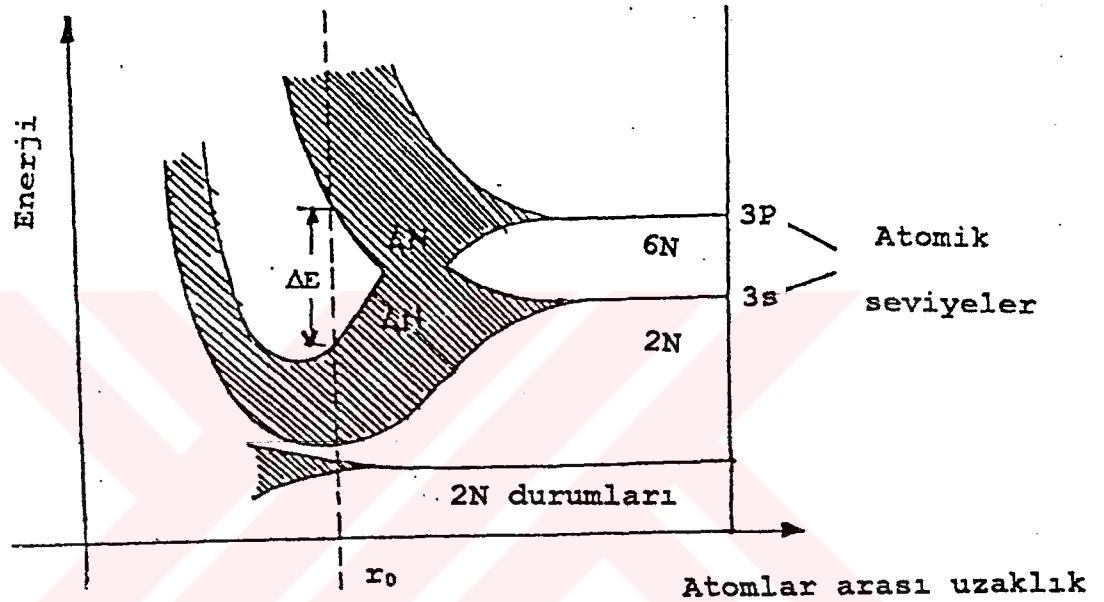


Şekil 1.2 Sodyum atomlarının biraraya gelmesi halinde elektron enerji seviyeleri diyagramı.

Dolayısıyla enerji bandında, kristaldeki atom sayısı kadar enerji seviyesi vardır. Aynı şekilde bir kristalde kristali oluşturan atomların serbest halde sahip oldukları elektron enerji seviyesi kadar enerji bandı bulunur. Aynı durum şekil 1.3 te Si atomu için gösterilmiştir. Gerçekte, yarılmadan sonra oluşan seviyeler kesiklidir. Fakat seviyeler arası 10^{-19} ev gibi küçük bir değere sahip olduğundan, seviyeleri sürekli bir band olarak kabul edilebilir. Elektron dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşmesi nedeni ile, dış yörüngelere ait enerji bantları, iç yörüngelerdekine nazaran daha geniştir. Hatta, en

iç yörünge için, etkileşmenin hiç meydana gelmemesinden dolayı band kavramından söz edilmeyebilir.

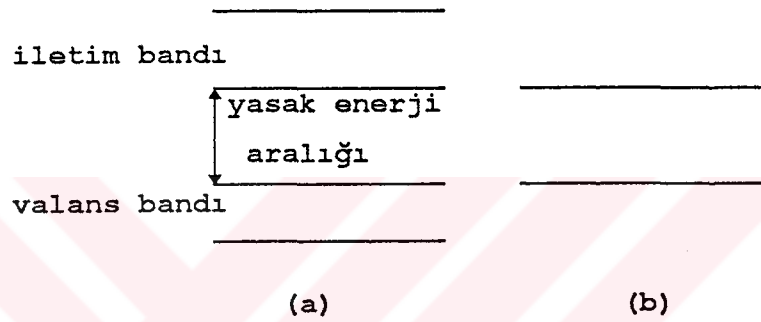
Şekil 1.2 de görüldüğü gibi, yarılmadan sonra dış bandlar üst üste binebilir. Genellikle dış bandlarda kuantum durumları ya boş veya kısmen doludur.



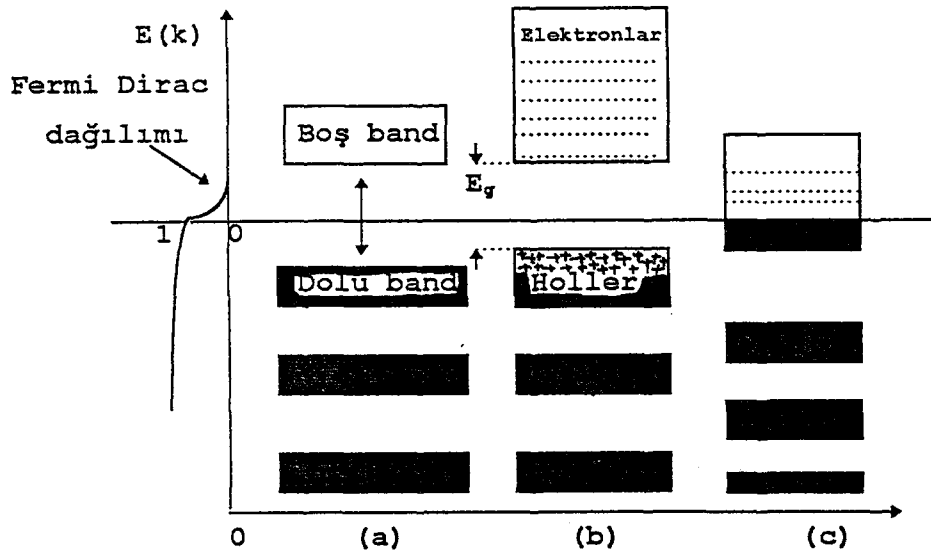
Şekil 1.3 Silisyumun atomik durumlarından meydana gelen bandlar

Bandlar oluşuktan sonra, bandlar arası elektron geçişleri başlar ve istatistiksel bir denge kuruluncaya kadar geçişler devam eder. Bu suretle alt tabakalar üst banttaki elektronlarla doldurulmuş olur. En üstteki dolu banda "Valans Bandı" adı verilir ve elektronlarla dolu olması nedeniyle bu bandda elektron iletkenliği meydana gelmez. Valans bandının üstünde bulunan ve atomların en dış yörüngelerine tekabül eden boş ve kısmen dolu olan banda ise "iletim bandı" denir. Elektron iletkenliği ancak bu bandda mümkündür. Tanıma göre, sodyumun üst üste binen 3s ve 3p seviyelerine ait band iletim, 2P seviyesine ait olanı da valans bandıdır. İletim ve Valans

bandları arasındaki enerji aralığı hiçbir kuantum durumuna sahip bulunmadığından enerji içermez ve "yasak enerji aralığı" adını alır. Şu halde yarıiletken Şekil 1.4(a)'da gösterildiği gibi, birbirinden belirli bir enerji aralığı ile ayrılmış valans ve iletim bandlarından ibaret olarak gösterilir ve Şekil 1.4(b)'deki gibi yasak enerji aralığını tanımlayacak şekilde valans bandının üst, iletim bandının alt çizgisi ile temsil edilebilir (Zeyrek,1996).



Şekil 1.4 Bir katının valans ve iletkenlik bandlarının temsili gösterimi.



Şekil 1.5 (a) yalıtkan (b) yarıiletken (c) metal enerji band diyagramları.

Şekil 1.5'te katı kristallerin enerji band diyagramı gösterilmiştir. Burada yalıtkanların en büyük enerji aralığına sahip olduğu görülmektedir.

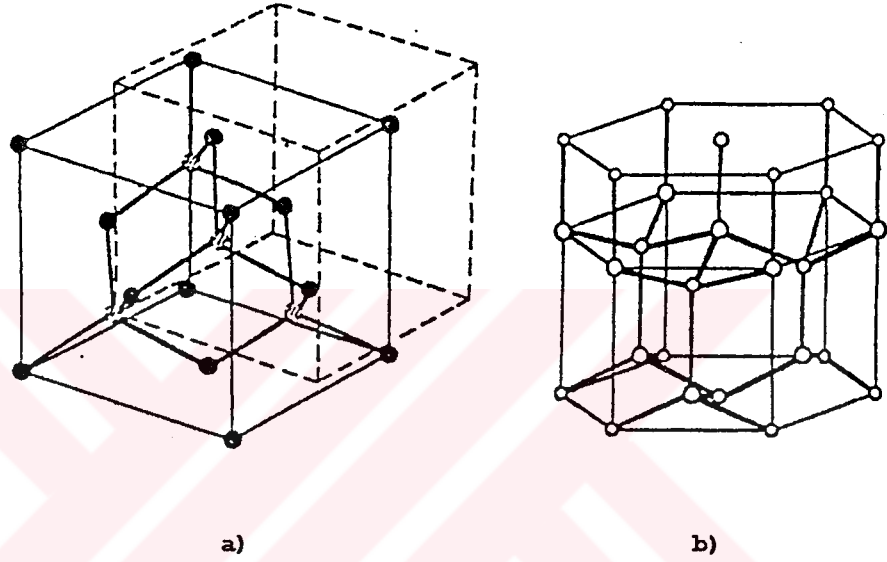
Metalik kristallerdeki atomların son yörünge elektronlarının bağlanma enerjilerinin küçük olmalarından dolayı kolayca iyonlaşırlar ve kristal içerisinde serbestçe dolaşabilirler.

Yalıtkan kristaller oda sıcaklığında ($T=300^{\circ}\text{K}$) valans bandı tamamen dolu ve iletkenlik bandı ise tamamen boş gibi değerlendirilebilir. Zira, yalıtkanların yasak enerji aralıklarının büyük olmalarından dolayı valans bandından bir elektron uyarılması iletkenlik bandına geçme ihtimali çok küçüktür.

Elementer yarıiletken adını verdiğimiz Si, Ge, ve a-Sn materyallerinin kristal yapıları elmas yapıdadır. Elmas yapıda bir atom, en yakın dört komşu atom ile kovalent bağ yapmaktadır. Her kovalent bağ zıt spinli iki elektron içermektedir. Elmas yapıda uzay örgüsü fcc olup, birim hücrede 4 atom vardır. Bandlar üst üste gelmez ve has kristaller mutlak sıfır sıcaklığında yalıtkanlırlar (Kittel, 1976).

Yarıiletkenlerin bir diğer önemli grubu da III-V ikili bileşiklerdir. Bu bileşiklerde kristal bağ basit olarak kovalenttir. Kristal yapıları ise çinko-blend yapıdadır. Bu kristal yapıda elmas yapıya benzer ve bir atom en yakın diğer cins dört atom tarafından çevrilmiştir. Uzay örgüsü fcc dir. GaAs, GaSb ve InSb v.b. yarıiletken bileşikler kübik (sphalerite) yapıda kristalleşmektedirler.

II-VI grup bileşkelerinden olan yarıiletkenler kübik hemde hegsagonal (wurtzite) kristal yapıda kristalleşmektedirler. Bu iki yapıda kristal örgü uzayı birbirine girmiş durumdadır ve bir atom diğer tür dört atomla çevrilmiştir. Kübik ve hegsagonal yapıda atomlar tetrahedral örgü sistemine göre dizilmişlerdir ve hegsagonal kristal yapıdan oluşmuşlardır.



Şekil 1.6 Tetragonal kristal yapıda (a) kübik (b) hegsagonal kristal örgüsü

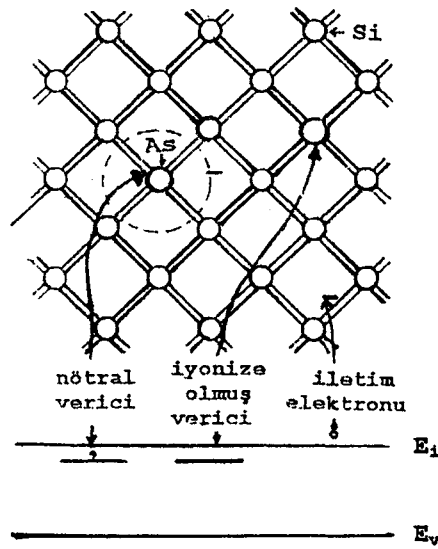
Periyodik tablonun II. grubunda yer alan Cd, Zn, ve VI. grubunda yer alan Te, S elementlerinin teşkil ettiği ZnS, CdS, CdTe ve CdSe gibi ikili bileşikler hegsagonal yapıda kristalleşmektedirler. Heksagonal ve kübik kristal yapısı şekil 1.6'da gösterilmiştir (Köse, 1993).

1.6 Yarıiletken Türleri

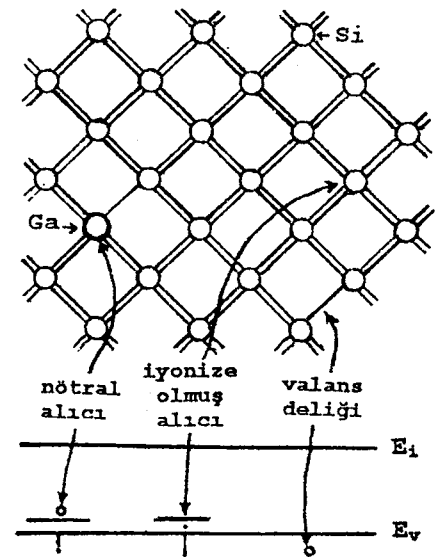
Yarıiletkenler önce saflıklarına göre has (intrinsic) ve has olmayan (extrinsic) yarıiletkenler olmak üzere ikiye ayrılır. Saf yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektron

yoğunluğu valans bandındaki hol yoğunluğuna eşittir. Örneğin; oda sıcaklığında bu miktar, yaklaşık olarak silisyumda 10^{10} cm^{-3} ve germanyumda 10^{19} cm^{-3} kadardır (Durlu, 1992). Serbest elektron ve hol yoğunluklarının farklı olduğu yarıiletkenler içerisinde belirli oranda uygun katkı maddesi katılarak elde edilir. Bir yarıiletkende serbest elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan büyük ise n-tipi, hol yoğunluğunun büyük olduğu yarıiletkenler de p-tipi yarıiletken adını alırlar. n-tipinde çoğunluk taşıyıcılar elektronlar, p-tipinde de hollerdir.

Bir yarıiletkeni n-tipi yapabilmek için örneğin silisyum yarıiletkenine belirli yöntemlerle periyodik tablonun V.grubunda bulunan As, Sb, P gibi 5 değerli elementlerin katkılanması gereklidir. Katkı maddesinin 4 elektronu, çevresindeki 4 Si atomunun birer elektronu ile kovalent bağ yapar ve bir elektron serbest kalır(Şekil 1.6c). Yani katkı atomları iyonize olur. Bu tür katkı atomlarına "donör" bulundukları enerji seviyesine "donör seviyesi" denir(1.7a). Donör enerji seviyesi iletim bandına çok yakındır. Serbest olan donör elektronları, iletim bandında bulunarak serbest elektron sayısını artırırılar.

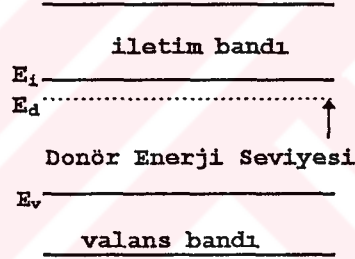


şekil 1.6 (c) n-tipi yarıiletken

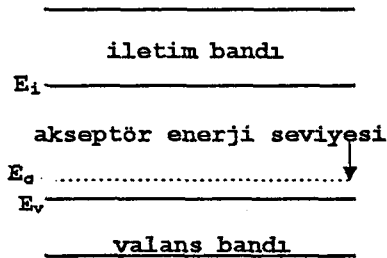


(d) p-tipi yarıiletken

Eğer silisyuma periyodik tablonun III.grubunda bulunan elementlerden Ga gibi 3 değerli bir elementi katılırsak p-tipi bir yarıiletken elde edilir. Katkı atomlarının 3 elektronu çevresinde bulunan 4 silisyumdan üçünün birer elektronu ile kovalent bağ yapar. Dördüncü ise tek kalır (şekil 1.6d). Bu bağı tamamlamak için Si=Si bağından bir elektron yerinden ayrılır ve Ga-Si bağına tamamlar. Böylece valans bandında bir hol oluşmuş olur. Hol kristal örgü içerisinde serbesttir ve valans bandında bulunur. İyonize olan bu üç değerli katkı atomlarına "akseptör" işgal ettikleri enerji seviyesine de "akseptör seviyesi" denir.(şekil 1.7b) Bu seviye ise valans bandına çok yakındır.



Şekil 1.7(a)



Şekil 1.7(b)

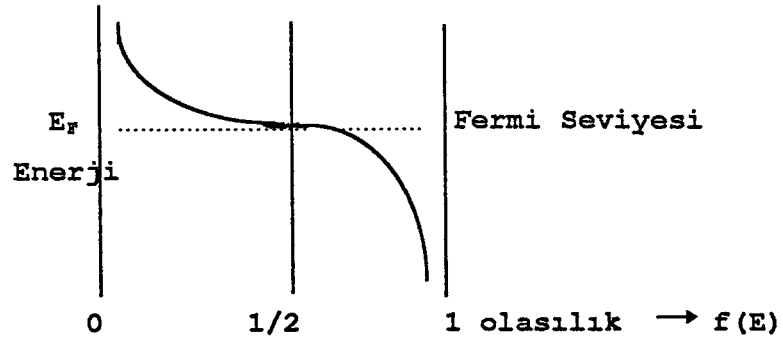
Elektronlar ve holler yarıiletkenlerde Fermi İstatistiğine göre dağılım gösterirler. Fermi İstatistiği ise bir enerji

seviyesinin dolu olmasını bir olasılık faktörü ile tanımlar. Bu olasılık faktörüne Fermi Faktörü denir. Fermi faktörü dolu olma olasılığı söz konusu edilen seviyenin enerjisini, belirli bir referans enerjiye göre tanımlayan bir terim içerir. Referans enerji aslında var olmayan, iletim ve valans bandlarındaki taşıyıcı sayısına göre, yasak enerji aralığında hayali bir seviye olup " Fermi Enerji Seviyesi " adını alır. Yani Fermi Enerji Seviyesi bir yarıiletkende elektronların 0°K mutlak sıcaklıkta bulunabilecekleri en yüksek enerji seviyesi olarak adlandırılır.

Buna göre herhangi bir E enerji seviyesinin dolu olma olasılığı tanımlayan fermi faktörü;

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{kT}} \quad 1.1$$

dir. Burada; E_F : Fermi Enerjisi, k: Boltzman Sabiti, T: Mutlak Sıcaklık. $f(E)$ nin bu değişimi (şekil 1.8) de gösterilmiştir.



Şekil 1.8 Fermi faktörünün enerji ile değişimi

Fermi enerjisinden yukarı çıkıldıkça dolu olma olasılığı azalmakta aşağı inildikçe çoğalmaktadır. Buradada görüldüğü gibi bir yarıiletkende boş konumlar iletim bandında, dolu konumlar ise valans bandında çoğunluktadır.

İletim bandının alt enerji seviyesi E_i , bu banddaki enerji durumları (veya kuantum durumları) yoğunluğu N_i ve bandın dolu olma olasılığı $f(E_i)$ ise, iletim bandındaki elektron yoğunluğu,

$$n = N_i f(E_i) \quad 1.2$$

olur. $f(E_i)$ yerine Eş(1.1) deki ifade yazılırsa

$$n = N_i \frac{1}{1 + \exp \frac{E_i - E_F}{kT}} \quad 1.3$$

bulunur. Oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda, yani $T \geq 300^\circ K$ de $(E_i - E_F) \gg kT$ olacağından Eş(1.3)'ü

$$n = N_i \exp \left(- \frac{E_i - E_F}{kT} \right) \quad 1.4$$

olarak yazmak mümkündür. Aynı şekilde valans bandının enerji seviyesi E_v ve enerji durum sayısı N_v ise valans bandındaki holler için benzeri ifade bulunur.

$$p = N_v \exp \left(- \frac{E_F - E_v}{kT} \right) \quad 1.5$$

Oda sıcaklığında bir has yarıiletkende iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu (n_0), valans bandındaki hol yoğunluğuna (p_0) eşit ve çarpımları sabit olup,

$$n_0 \cdot p_0 = n_i^2(T) \quad 1.6$$

biçiminde yazılır. Burada $n_i(T)$ has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu olup sıcaklığa kuvvetli bir biçimde bağlıdır.

Hol ve elektron yoğunlukları çarpımı has yarıiletkenlerde ve katkılanmış yarıiletkenlerde aynı olduğu halde, taşıyıcı

yoğunluklarının toplamı katkılanmış yarıiletkenlerde has yarıiletkenlerdekine göre daha büyüktür. Dolayısıyla iletkenlikte daha büyük olabilmektedir (Zeyrek, 1996).

1.7 Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri

1.7.1 Elektriksel iletkenlik

Yarıiletkenler metallere göre zayıf ve yalıtkanlara göre daha iyi iletkenlerdir. Yarıiletkenlerin, metallere göre elektriği zayıf iletmesinin nedeni taşıyıcı yük yoğunluğunun daha az olmasıdır. T°K sıcaklığındaki bir yarıiletkende elektron (n_e) ve hol (p_h) yoğunlukları

$$n_e = N_i \exp\left(-\frac{E_i - E_F}{kT}\right) \quad 1.7$$

$$p_h = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \quad 1.8$$

biçiminde verilir. Burada, N_i iletkenlik bandındaki elektronların, N_v valans bandındaki hollerin etkin hol yoğunluklarını göstermektedir.

E elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektron ve hollerin meydana getirdiği akım yoğunlukları

$$J_e = -en_e v_e \quad 1.9$$

$$J_h = +ep_h v_h \quad 1.10$$

ile verilmektedir. Burada $-e$, n_e , v_e ve $+e$, p_h , v_h sırasıyla elektron ve hollerin yükünü, yük yoğunluklarını ve kristal içerisindeki sürüklenme hızlarını göstermektedir.

Bir yarıiletken için toplam akım yoğunluğunun büyüklüğü J,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = en_e\mu_e E + ep_h\mu_h E \quad 1.11$$

$$j = e(n_e\mu_e + p_h\mu_h)E \quad 1.12$$

ile verilmektedir. Burada μ_e ve μ_h elektron ve holün mobiliteleridir. Buna göre elektriksel iletkenlik σ ,

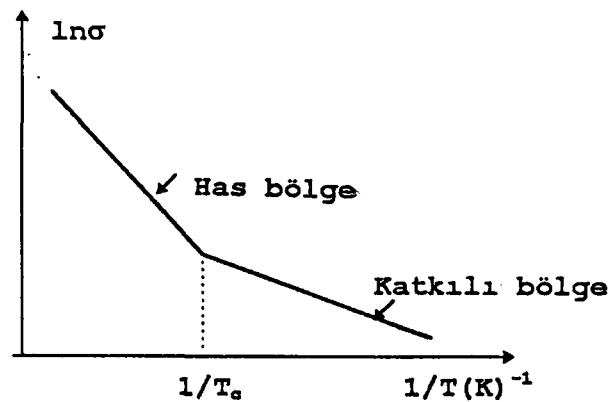
$$\sigma = e(n_e\mu_e + p_h\mu_h) \quad 1.13$$

veya

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2kT) \quad 1.14$$

ile verilir. Bu ifadeden Yarıiletkenin elektriksel iletkenliğinin yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve mobilitesine bağlı olduğu görülmektedir (Omar, 1975).

Katkılı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik düşük sıcaklıklarda yüksektir. Şekil 1.9'da T_c sıcaklığının üzerindeki sıcaklıkta katkı yük taşıyıcılarının yoğunluğunda bir artış olmayacağından, iletkenlik, bu sıcaklık değerine ulaşıldığında, yarıiletkenin yapısal özelliği olan has (intrinsic) iletkenlik etkili duruma gelir. Buna göre düşük sıcaklıklarda katkılı ve yüksek sıcaklıklarda has iletkenlik önemli olmaya başlar. Buradaki T_c katkılı bölgeden has bölgeye geçiş sıcaklığıdır (Rudden and Wilson, 1988).



Şekil 1.9 Yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi.

1.7.2 Mobilite

Birim elektrik alan başına yüklü parçacığın hızı olarak tanımlanır. Düşük E elektrik alanı içerisinde bulunan bir yarıiletken, yük taşıyıcıları elektron (V_e) ve hollerin (V_h) ortalama sürüklenme hızları, bu elektrik alanın büyüklüğü ile orantılıdır. Bu orantı sabiti mobilite olarak bilinmektedir. Yarıiletkenlerdeki elektron ve hol mobiliteleri (1.15a) ve (1.15b) ifadelerindeki gibi verilmektedir.

$$\mu_e = \frac{V_e}{E} \quad (\text{elektronlar için}) \quad 1.15a$$

$$\mu_h = \frac{V_h}{E} \quad (\text{holler için}) \quad 1.15b$$

Ge ve Si gibi polar olmayan yarıiletkenlerde akustik fononların ve iyonlaşmış katkı atomlarının varlığı mobilitayı önemli ölçüde etkilemektedir. Bu durumda mobilite

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_f} + \frac{1}{\mu_k} \quad 1.16$$

kombinasyonu biçiminde verilir. Burada μ_f fononun ve μ_k katkı mobilitelerini göstermektedir.

İyonlanmış katkı atomlarından mobiliteye gelen katkı, düşük sıcaklıklarda daha baskın olmaktadır. Çünkü düşük sıcaklıklarda atomlar daha az titreşim hareketi yapacaklar ve bundan dolayı akustik fonon saçılmasından gelen katkı daha az önemli olacaktır. Mobilite, akustik fonon saçılması için $\mu_f \sim T^{-3/2}$ katkı saçılması için $\mu_k \sim T^{3/2}$ ile orantılıdır. Katkılı yarıiletkenlerde katkı atomlarının konsantrasyonu artarken mobilite düşmektedir. Çünkü yük taşıyıcıların ortalama serbest yolları azalacaktır (Köse, 1993).

1.8 Yarıiletkenlerde Band Geçişleri

Yarıiletkenler valans bandından iletkenlik bandına elektron geçiş durumlarına göre direkt ve indirekt olmak üzere iki gruba ayrılır.

1.8.1 Direkt band geçişi

Direkt geçiş valans bandındaki bir elektronun iletim bandına dalga vektöründe değişiklik olmaksızın geçmesi durumudur. Eğer iletim bandının minimumu ve valans bandının maksimumu $k=0$ da iseler o zaman valans bandının üst kısmındaki elektronlar iletim bandının alt kısmına geçiş yapabilirler. Bu geçişi elektronlar dalga vektörlerini değiştirmeden gerçekleştirirler ve sonuçta momentumda korunur (Hurma, 1989). En az yasak enerji aralığı değerine eşit veya ondan daha büyük olan bir foton ($h\nu \geq E_g$) soğurması ile iletkenlik bandına geçer. Bu geçişte elektronlar dalga vektörlerini değiştirmeden geçerler ve $k=0$ da momentum korunur.

$$\hbar \vec{k}_e + \hbar \vec{k}_h = 0 \quad 1.17$$

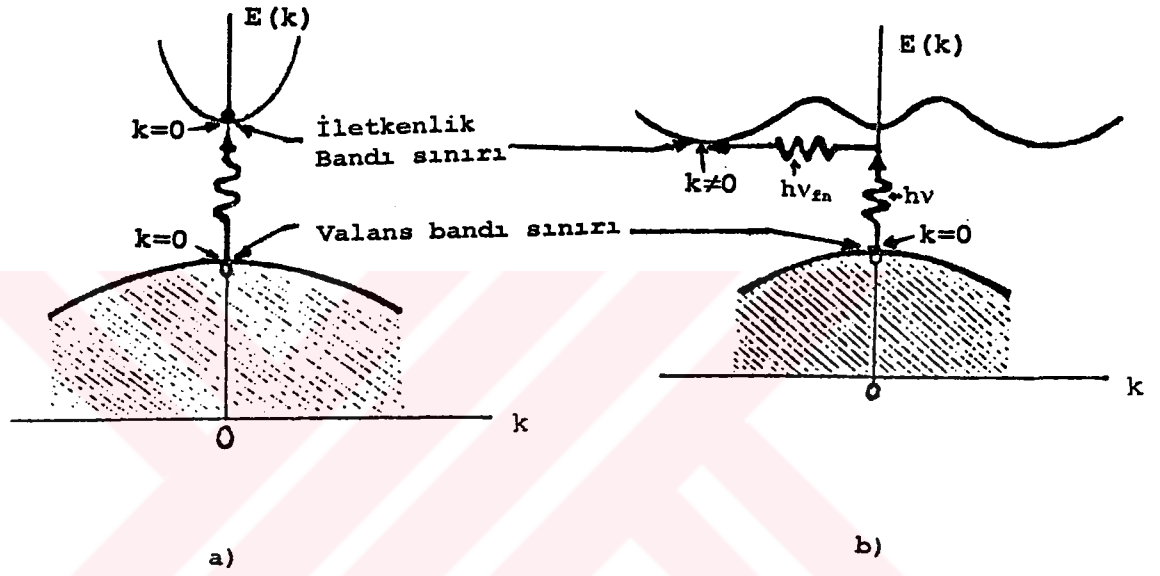
burada $\hbar \vec{k}_e$ ve $\hbar \vec{k}_h$ elektronların ve hollerin kristal içerisinde sahip oldukları kristal momentumlarıdır. Direkt geçişte frekansı ν olan bir fotonun enerjisi

$$h\nu = E_e - E_h \geq E_c - E_v \quad 1.18$$

biçiminde verilir. Burada E_e ve E_h elektronların ve hollerin iletkenlik ve valans bandları içerisinde herhangi bir konumdaki enerjileri E_e ve E_v ise $k=0$ da iletkenlik bandının alt, valans bandının üst enerji seviyeleridir. Direkt band geçişinde enerji korunmaktadır.

GaAs, CdS, CdSe, ZnS ve InSb gibi materyaller direkt band yapısına sahiptirler.

Galyum arsenik yarıiletkeni direkt band yapısına sahiptir. Bundan dolayı fotonlar daha kısa mesafede absorblanır. Bu nedenle GaAs güneş pilleri indirekt yapıllı güneş pillerine göre daha ince bir kalınlık gösterir. (Zeyrek, 1996).



Şekil 1.12 Yarıiletkenlerde a) direkt b) indirekt bant geçişlerinin şematik olarak gösterimi.

1.8.2 İndirekt bant geçişi

İndirekt geçişte, Ge ve Si da olduğu gibi iletim bandının minimum enerji seviyesi her zaman $k=0$ uzayında bulunmaz. Valans bandının maksimumu ise $k=0$ dadır. İletim bandına bir elektronun valans bandından geçiş yapabilmesi için başka bir enerjiye ihtiyaç olabilir.

Bu durumda elektron momentumunun korunarak geçişin sağlanabilmesi için bir fononun soğrulması veya neşnedilmesi sözkonusudur. Momentum korunumu

$$\hbar\vec{k}=\hbar\vec{k}_c\pm\hbar\vec{g}=0 \quad 1.19$$

şeklinde yazabiliriz. Burada k fotonun, g fononun dalga vektörüdür. k_c ise k uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. İndirekt geçişte fotonun enerjisi

$$\hbar\nu=E_g \pm \hbar\nu_{fn} \quad 1.20$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\hbar\nu_{fn}$ fononun enerjisidir. Artı işaretli durumda fononun neşredilmekte, eksi işaretli durumda ise fonon absorblanmaktadır (Köse, 1993). İletim bandının minimumuna bir elektronun valans bandının maksimumundan geçmesi için kristal fononlarına verilmesi veya fononlardan alınması gerekli enerji miktarıdır. $\hbar\nu_{fn}$ enerjisi materyalin yasak enerji aralığıyla karşılaştırıldığında küçüktür (Hurma, 1989).

1.9 Yarıiletkenlerde Absorbsiyon Olayları

Yarıiletkenlerin band yapılarını öğrenmek için en kestirme ve en basit metod yarıiletkenlerin absorbsiyon spektrumlarını çekmektir. Absorbsiyon, elektromagnetik dalga ile maddedeki yüklerin etkileşmeleri sonucu enerji kaybı olayından kaynaklanmaktadır. Bu etkileşme ise yeterli enerjiye sahip bir fotonun bir elektronu alçak enerji düzeyinden üst enerji düzeyine uyarması şeklinde de olabilir (Zeyrek, 1996).

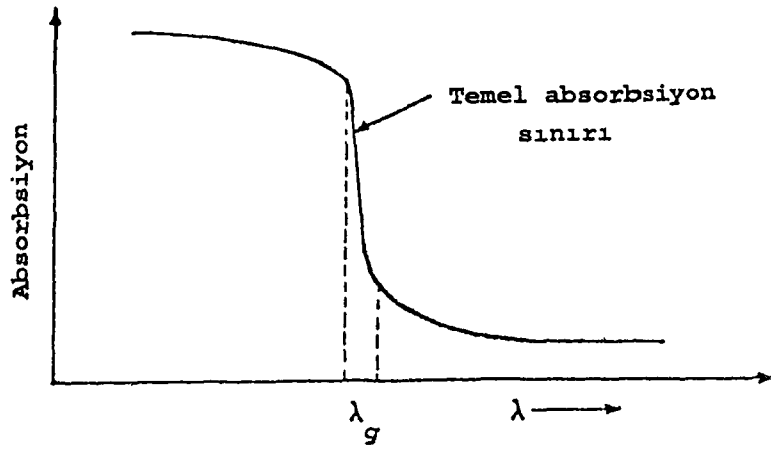
Genel olarak absorbsiyon, bir materyalin içerisindeki elektriksel yüklerin materyal üzerine gelen elektromagnetik

dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır.

Yarıiletken materyallerde fotonların absorbsiyonu dört ayrı şekilde meydana gelir. Bunlar sırasıyla, fotonların valans bandındaki bir elektron tarafından absorblanarak bu elektronun iletkenlik bandına geçmesi durumundaki temel absorbsiyon olayı, ikincisi yarıiletkenlerin yasak enerji aralığında bulunan eksitonların fotonlar tarafından uyarılarak iletkenlik bandına geçmesi olayı, üçüncü valans bandı içerisinde bulunan serbest holler ile, iletkenlik bandındaki serbest elektronların fotonlar tarafından uyarılarak aynı bantta bulunan daha yüksek enerjili durumlara yükselmesi ve dördüncüsü katkı atomlarının fotonlar tarafından uyarılması olayıdır (Köse, 1993).

1.9.1 Temel absorbsiyon olayı

Temel absorbsiyon olayında yarıiletken materyal üzerine gelen bir fotonun enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük ise bu foton yarıiletkenin valans bandındaki bir elektron tarafından absorblanarak bir elektron hol çifti oluştururlar. Böylece valans bandından bir elektron sökülerek iletkenlik bandına geçer. Bu olaya temel absorbsiyon olayı adı verilir. Bu temel absorbsiyon spektrumu şekil 1.13 te görülmektedir.



şekil 1.13 Yarıiletkenlerde temel absorbsiyon spektrumu

Frekansı ν olan bir fotonunun enerjisi $h\nu$, veya

$$h\nu \geq E_g \quad 1.21$$

veya

$$\lambda_g \leq \frac{hc}{E_g} \quad 1.22$$

olmalıdır. Buradaki λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalgaboyunu, h planck sabitini ve c ışığın boşluktaki hızını göstermektedir.

Yarıiletkenlerin absorbsiyon spektrumunda büyük λ değerinden λ_g eşik enerji değerine yaklaştıkça absorbsiyonda çok hızlı bir artış meydana gelmektedir ve daha sonra absorbsiyon sabit bir biçimde devam etmektedir. Yarıiletkenler λ_g den daha büyük dalgaboylu fotonlar için geçirgen ve daha küçük dalgaboyları için kuvvetli bir soğurma özelliği göstermektedir. Bu iki bölgeyi ayıran sınıra temel absorbsiyon sınırı adı verilmektedir (Köse, 1993) .

Yarıiletkenlerde temel absorbsiyon sınırında esas olarak direkt ve indirekt olmak üzere iki çeşit geçiş vardır.

Her iki geçiş bir elektromagnetik dalga ile valans bandındaki bir elektronun etkileşmeleri sonucu elektronun enerji band aralığını geçerek iletkenlik bandına yükselmesidir (Hurma, 1989).

Absorbsiyon katsayısı α direkt ve indirekt band yapılı yarıiletkenlerde fotonun enerjisine (1.21) ve (1.22) ifadelerinde verildiği gibi bağılıdır. Direkt band yapılı yarıiletkenlerde

$$\alpha n_0 h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad 1.23$$

ve indirekt bant yapılı yarıiletkenlerde

$$\alpha n_0 h\nu \sim \frac{(h\nu - E_g + h\nu_{fn})^n}{\exp(h\nu_{fn}/kT) - 1} + \frac{(h\nu - E_g + h\nu_{fn})^n}{1 - \exp(-h\nu_{fn}/kT)} \quad 1.24$$

ile ifade edilmektedir. Buradaki n , direkt band geçişli yarıiletkenler için 1/2 veya 3/2 ve indirekt band geçişli yarıiletkenler için 2 veya 3 değerlerini alan bir sabittir. Denklem (1.24)'de sağ taraftaki iki terimden birincisi fonon absorbsiyonu ikinci terim fonon salınımını $h\nu$ foton enerjisini $h\nu_{fn}$ fonon enerjisini ve n_0 kırılma indisini ifade etmektedir (Mott and Davis, 1971)

1.10 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Optik Metodla Belirlenmesi

Bir yarıiletkenin band yapısının incelenmesi sonucunda, bu materyalin içerisindeki elektron ve hollerin davranışı hakkında bazı bilgilerin elde edilmesi mümkündür.

İletkenlik ve yük taşıyıcı yoğunluğu büyük ölçüde E_g/kT oranı ile kontrol edilir. Bu oran büyük olduğunda serbest taşıyıcıların sayı yoğunluğu düşük ve iletkenlik düşük olacaktır. Band aralığının en iyi değerleri optik soğurma ile elde edilir (Zeyrek, 1996).

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde bazı farklı metodlar kullanılmaktadır. Bunlardan biri temel absorbsiyon spektrumundan $(\alpha \sim \lambda)$ faydalanarak çizilmiş $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden belirlenmesi metodu (optik metod) bir diğeride yüksek sıcaklıklarda has (intrinsic) bölgede iletkenliğin sıcaklığın tersine göre çizilmiş $\ln \sigma \sim 1/T$ grafiğinin eğiminden belirlenmesi metodudur.

Optik metotta temel absorbsiyon spektrumundan elde edilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişiminin lineer kısmının doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletken materyalin enerji aralığının değerini vermektedir. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının tayin edilmesinde optik metod yaygın olarak kullanılmaktadır (Gadare and Lokhande, 1993).

2. SPRAY PYROLYSIS METODU

2.1 Spray Pyrolysis ve Diğer Yarıiletken Filim Elde Etme Metodları

Spray pyrolysis tekniği, saydam yarıiletken ince filimleri hazırlamakta uzun zamandır kullanılır. 1966 yılında Chamberlin ve Skarman ilk defa II-VI ikili bileşiklerinden oluşan CdS filmini bu metotla elde etmişlerdir. Fotovoltaik alanında bu tekniğin kullanılması ekonomik ince filim güneş pillerinin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Bougnot, 1986).

Spray Pyrolysis, kimyasal püskürtmenin çöktürülmesi, çözelti püskürtme, sıcak püskürtme ve iyi bir kristal geliştirme tekniği değildir. Bununla beraber yarıiletken katmanların çöktürülmesinde ve katı hücre uygulamaları için tabakaların depolanmasında metod olarak önemi anlaşılmıştır. Ayrıca II-VI bileşiklerinin üçlü alaşımları ve CdS, CdSe, ZnS ve ZnO tabakaların üretimi için de Spray Pyrolysis tekniği kullanılmıştır (Pamplin, 1979).

Spray Pyrolysis bir bileşiğin elementlerini içeren iyonik bir çözeltinin ısıtılmış cam, metal, seramik v.s. gibi tabanlar üzerine püskürtülmesini sağlayan basit bir tekniktir. (Bougnot, 1986). Kararlı materyallerin ince filimlerinin çöktürülmesi için oldukça basit ve ekonomik bir metottur. Bu nedenle yerel güneş enerji dönüşümü ve fotovoltaik güneş pilleri için ince filimlerin kullanılmasını gerektiren çalışmalarda önemli rol oynar (Bube, 1979).

Yarıiletken filimlerin elde edilmesinde spray pyrolysis metodundan başka kimyasal buhar çöktürme, sputtering ve vakumda çöktürme gibi metodlarda kullanılmaktadır.

Diğer birçok kaplama teknikleri gibi spray pyrolysis de ince filim hazırlamak için bir işlemdir. Vakumda çöktürme teknikleri ile karşılaştırıldığında avantajı çok düşük donanım maliyeti gereksindendir.

Kimyasal buhar çöktürme metodu 1880 yılından beri direnç elde edilmesinde, mikroelektronikte ve fiberoptikte kullanılmaktadır. Bu metodta tabanlar optik veya radyo frekans dalgaları ile ısıtılmaktadır. Bu metod da kimyasal reaksiyon atmosfer basıncında veya onun altındaki basınçlarda gerçekleşmektedir. Bu metod ince filim elde edilmesinde kullanılan en eski ve en uygun metodlardan biridir. Bu metod üç basamak içermektedir. Birincisi oluşturulması için kaynağın kaynaması veya süblimleşmesi ikincisi, tabana kaynaktan buharın taşınması ve sonuncusu taban üzerinde buharın yoğunlaştırılmasıdır.

Vakumda çöktürme metodunda genelde çöktürme 10^{-4} veya 10^{-10} torr gibi düşük basınçlar altında gerçekleştirilmektedir. Bu metodta elde edilen filimler daha kalitelidir. Çünkü yüksek vakumda elde edildikleri için oluşturulacak filimlerin ortamındaki yabancı atomlarla veya moleküllerle etkileşimleri azdır (Köse, 1993).

Sputtering metodunda yüzey atomlarına iyonların bombardımanı ile momentum transferi yoluyla bir elektrod yüzeyinden yüzey atomlarının sökülmesi ve filim büyütülecek yüzeye taşınması metodudur. Bu metod genel olarak elektrod materyalinin buharını meydana getirir ve filim çöktürme metodu olarak kullanılmaktadır. Bu metod geniş yüzeyli tabanların ve ince filimlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır.

İnce filimlerin uygun olarak kullanımı için bu filimlerin elde etme metodları önemli bir etkindir. Mühendislikte ve endüstride temel amaç, elektronik cihazlarda kullanılacak olan

yarıiletken filimlerin kaliteli ve kullanıldıkları cihazların performanslarının en yüksek olmasıdır. Bu ise direkt olarak filimlerin elde edilmesinde kullanılan metodlarla ilgilidir.

2.2 Spray Pyrolysis Metodu

Spray Pyrolysis Metodu, elde edilecek materyallerin elementlerini içeren ısıtılmış tabanlar üzerine basınçlı azot gazı veya hava yardımı ile atomize edilerek belirli bir sürede püskürtülmesidir. Çözeltilerde çözücü olarak destile veya deiyonize su kullanılabilir.

İnce filim teknikleri arasında Spray Pyrolysis metodu, çeşitli oksitler, filimler, ikili ve üçlü yarıiletken materyallerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı olması nedeniyle son yıllarda kullanılmaktadır. Püskürtülerek elde edilen filim materyalleri, güneş pillerinin çeşitli tiplerinin yapımında kullanılmaktadır (Tomar and Garcia,1981).

Spray Pyrolysis Metodu, güneş pili için yüksek nitelikli ince yarıiletken filimler, sıvı eklem güneş pilleri ve katıhal için yarıiletken materyallerin fabrikasyonu için düşük maliyetli ve basit bir methodur.

Spray Pyrolysis metodunun birtakım avantajlarından bazıları; çok basit olması, uniform kalınlıklı yüksek duyarlığa sahip filimlerin üretilmesi ve çalışma için düşük enerji gerektirmesidir (Krishnakumar, et al., 1987).

Sabit veya lineer olarak hareketli spray ağızlığı ile düşey ve eğimli spray çöktürme dizaynı bu teknikte yaygın olarak kullanılır. Lineer olarak hareket düzenlenmesi filim kalınlığının değişmemesini sağlar.

Bazı durumlarda alt tabaka üniform filim kalınlığını sağlamak için döndürülür. Filmin özellikleri katyonun anyona oranı, püskürtme hızı, alt tabaka sıcaklığı, etrafı çeviren atmosfer, taşıyıcı gaz ve çöktürmeden sonraki soğutma hızına bağlıdır (Krishnakumar, et al., 1987).

Güneş pilleri %6 civarında güneş verimi ile p-CdTe tek kristal tabakalarında spray pyrolysis filimlerinin çöktürülmesi sonucu üretilmektedir. n-CdS'ün spray pyrolysis filimleri de güneş enerji dönüşümü için p-Cu₂S/n-CdS heteroeklemlerde kullanılmaktadır. Spray pyrolysis tekniği selenüre ve sülfür karışımlarının çöktürülmesi için ve anlatılan bu teknik ile hazırlanan Zn_xCd_{1-x}S ve Cd_xSSe_{1-x} filimlerinin özellikleri için uygundur (Yale and Bube, 1977).

Spray Pyrolysis metodunda kullanılan tabanlar iki ana grupta toplanabilmektedir. Birincisi sliikonlu camlardır. Bu camlar yalıtkan olduklarından dolayı yarıiletken tabakalar çöktürülmeden önce kontağı sağlayacak iletken tabaka bu cam tabanların üzerine çöktürülmesi gerekmektedir. Bu tabaka hem saydam hemde iletken olmalıdır. Buna örnek indiyum kalay oksittir. İkincisi metalik tabanlardır. Bu tabanların en yaygın olarak kullanılanı çelik titanyum veya tungsten aliminyum gibi metallerle kaplanmış çelik tabakalardır. Bu tabanlardan başka özel olarak yapılmış payreks camlar, seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılmaktadır (Sze, 1981).

Püskürtme işlemi payreks camdan yapılmış atomizer ile yapılmaktadır. Bu metodta taşıyıcı gaz olarak basınçlı azot gazı veya hava kullanılmaktadır. Basınçlı hava kullanılmasının bazı olumsuz etkilerinin olacağı düşüncesiyle azot gazının kullanılması tercih edilmektedir.

Spray Pyrolysis metodu filim elde etme metodları arasında en kolay ve en ucuz olan bir methodtur. Çünkü kullanılan araç ve gereçler basit ve kolay temin edilmektedir.

Spray Pyrolysis tekniği için kaynak sağlayan kimyasal reaksiyon, ilk maddenin termal bozulmasıdır. Sonra bozulma ürünlerinin oksidasyonu ve arzu edilen materyal tabakanın şekillenmesi meydana gelecektir (Siefert, 1984).

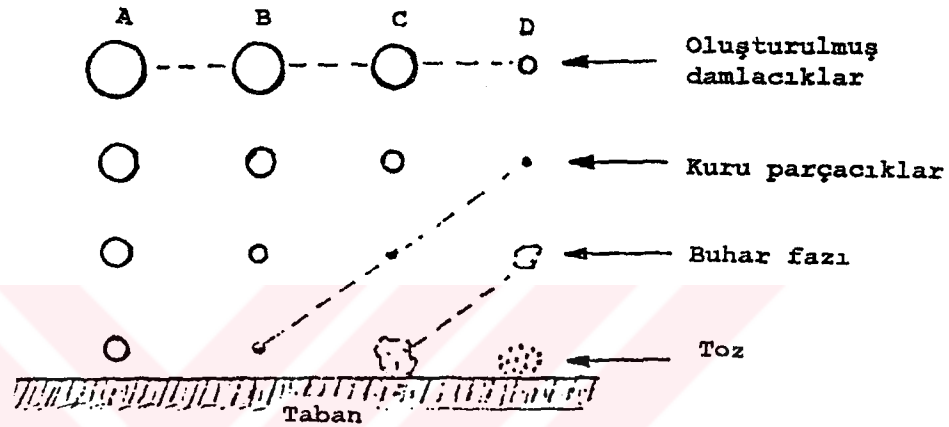
Atomizer; birinden çözeltinin diğerinden taşıyıcı gazın girdiği iki giriş ve çözeltinin atomize edilerek dışarı püskürtüldüğü eş merkezli iki çıkışa sahiptir. Atomizerin püskürtme ağzının geometrisi zamanla aşınmasından dolayı bozulması, bunun sonucunda da filimlerin fiziksel özellikleri olumsuz yönde etkilenecektir.

Spray Pyrolysis metodunda elde edilen filimlerin fiziksel özellikleri değişik çöktürme parametrelerine bağlıdır. Bunlar taban sıcaklığı, püskürtme hızı, taban ile atomizer arasındaki mesafe, başlangıç çözeltisinin anyon-kasyon oranları püskürtme zamanı ve püskürtülen toplam çözelti miktarıdır.

2.3 Spray Pyrolysis Metodunda Püskürtülen Damlacıkların Bulunduğu Safhalar

Spray Pyrolysis metodunda, atomizer tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aeoredinamiği çok önemli bir parametredir. Damlacıklar önceden ısıtılmış olan taban üzerine ulaşır ulaşmaz buharlaşacaktır. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşmaması onların kütlelerine bağlıdır. Damlacıkların boyutlarına göre birkaç safhası vardır. Şekil 2.1'de görülmektedir.

A süreci: Burada damlacıklar oldukça büyük ve çevresinden tamamen buharlaşmayı sağlayacak olan ısıyı absorbe etmeye çalışır. Ancak buharlaşmak için yeterli ısıyı almadıklarından damlacıklar tabandan uzak bir konumda kalırlar. Damlacıklar tabana ulaştığında sıcaklıkları kaynama sıcaklığının üzerine çıkar ve bozunma meydana gelir. Çünkü yerel olarak çözeltinin buharlaşmasını kendi yöresinde çok az ısı açığa çıkarır ve bu noktada taban sıcaklığı düşer.



Şekil 2.1 Spray pyrolysis metodunda püskürtülen çözelti damlacıklarının bulundukları safhalar.

B süreci: Bu süreçte damlacıklar tabana erişmeden önce tamamen kurur ve yüzeye vurduğu zaman dengeli bir şekilde dağılır. Tabana ulaşan bu damlacıklardan bazıları buharlaşır ve bazıları da yoğunlaşır. Bu anda yüzey reaksiyonları başlar. Bu süreçte damlacıkların boyu A sürecindeki damlacıkların boyutlarına göre daha küçüktür. Bu sebeple tabana ulaşmadan önce içerisindeki su buharlaşır. Bu safhada damlacıkların buharlaşması için az ısı gerekir.

C sürecinde: başlangıçtaki damlacıkların boyutları A ve B süreçlerindeki damlacıkların boyutlarından daha küçüktür. Bu safhada elverişli filim özellikleri için klasik kimyasal buhar çöktürme işlemini içine alır. Damlacıklar tabana yakın yerde buharlaşır yada süblimleşerek heteroreaksiyona uğrar.

Reaksiyon olayları beş aşamada meydana gelir. a) Taban yüzeyine reaksiyon moleküllerinin difüzyonu b) Taban yüzeyi bir veya birkaç durumda reaksiyon molekülü absorbe eder. c) Taban yüzeyine difüz edilen ve kimyasal reaksiyon molekülü latis içerisinde birleşir. d) Taban yüzeyinde meydana gelen bazı moleküllerin de yüzeyden uzaklaştırılması. e) Buhar süresince yüzeyden ürün moleküllerinin difüzyonu.

D süreci: Damlacıkların boyutlarının en küçük oldukları bu süreçte damlacıklar daha yüzeye ulaşmadan buharlaşırlar. Tabana ulaşan damlacıklar ya tamamen buharlaşır ya da tamamen süblimleşir. Esas kimyasal reaksiyon bu fazda meydana gelmektedir. Bu reaksiyon homojen bir reaksiyondur. Çünkü bütün reaksiyon ürün molekülleri buhar fazındadır. Moleküller tabana toz kristaller halinde düşmektedir. Fakat bu toz oluşumları, taban üzerinde çöktürülecek filimlerin fiziksel olarak yapılarını bozmaktadır. Aynı zamanda bu durum çökme verimliliğini de olumsuz yönde etkilemektedir. Bu süreçte damlacıkların çok küçük olması ve büyük yüzey alanlarından dolayı kimyasal reaksiyon diğer süreçlere göre daha hızlı meydana gelmektedir. Bu durum homojen reaksiyon verimini artırır. Çözeltilerin atomizasyonu iyi olmadığı zaman, D sürecindeki homojen reaksiyonun heteroreaksiyona doğru bir kayma gösterdiği görülür (Lampkin, 1979).

3. $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ FILİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Spray Pyrolysis metodu ile $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin elde edilmesi için önce bu üçlü materyali oluşturan elementleri içeren kimyasal maddelerin çözeltileri belirli molaritelerde hazırlanmıştır. Çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler, daha önceden belirli taban sıcaklıklarında ısıtılmış ve yüzey alanları yaklaşık olarak $13 \times 26 \text{ mm}^2$ payreks camlar üzerine püskürtülmüştür. Püskürtme zamanı bütün taban sıcaklıkları için 20 dakika olarak seçilmiştir.

Filimlerin soğuma sıcaklıkları ise taban sıcaklıklarının düşük ve yüksek oluşlarına göre 4-5 saat arasında değişme göstermiştir.

3.1 Çözeltilerin Hazırlanması

$\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ (4:1:5) filimlerinin içerisindeki elementleri oluşturan kimyasal maddeler, deionize su içerisinde çözülerek belirli hacimlerde ve molaritelerde hazırlanmışlardır.

3.1.1 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması

$\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin içerisindeki Cd kaynağı olarak $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Molaritesi 0.05 M olan çözelti 1000 ml'lik deionize su içerisinde 5.032 gr. $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözülerek hazırlanmıştır.

3.1.2 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ çözeltisinin hazırlanması

$\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ materyali içerisindeki sülfür(S) kaynağı olarak tioüre $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ kullanılmıştır. Molaritesi 0.05 M olan çözelti 1000 ml deionize su içerisinde 3.806 gr. tioüre çözülerek hazırlanmıştır.

3.1.3 InCl_3 çözeltisinin hazırlanması

$\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ materyali içindeki İndiyum kaynağı olarak InCl_3 kullanılmıştır. Molaritesi 0.05 M olan çözelti, 1000 ml deionize su içerisinde 5.529 gr. InCl_3 çözülerek hazırlanmıştır.

3.2 $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ Filimlerinin Elde Edilmesi

$\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimleri elde edilirken, kadmiyum kaynağı olarak CdCl_2 (0.05M), sülfür kaynağı olarak tioüre $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (0.05M) ve indiyum kaynağı olarak da InCl_3 kullanılmıştır. Püskürtme süresi 20 dakika olarak seçilmiş ve her bir film için 200 ml'lik toplam (CdS için 100 ml CdCl_2 , 100 ml tioüre, $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ için 80 ml CdCl_2 , 20 ml InCl_3 ve 100 ml tüoüre) çözelti hazırlanmış ve püskürtülmüştür. Püskürtme işlemi, Şekil 3.1'de görülen ve duvarları 1.5 cm kalınlığında suntadan yapılmış, $82 \times 84 \times 92 \text{ cm}^3$ hacimli bir yüzünde açılıp kapanan camlı iki kapısı bulunan bir odacık içerisinde yapılmıştır. Sistemde kullanılan araçlar aşağıda verilmiştir.

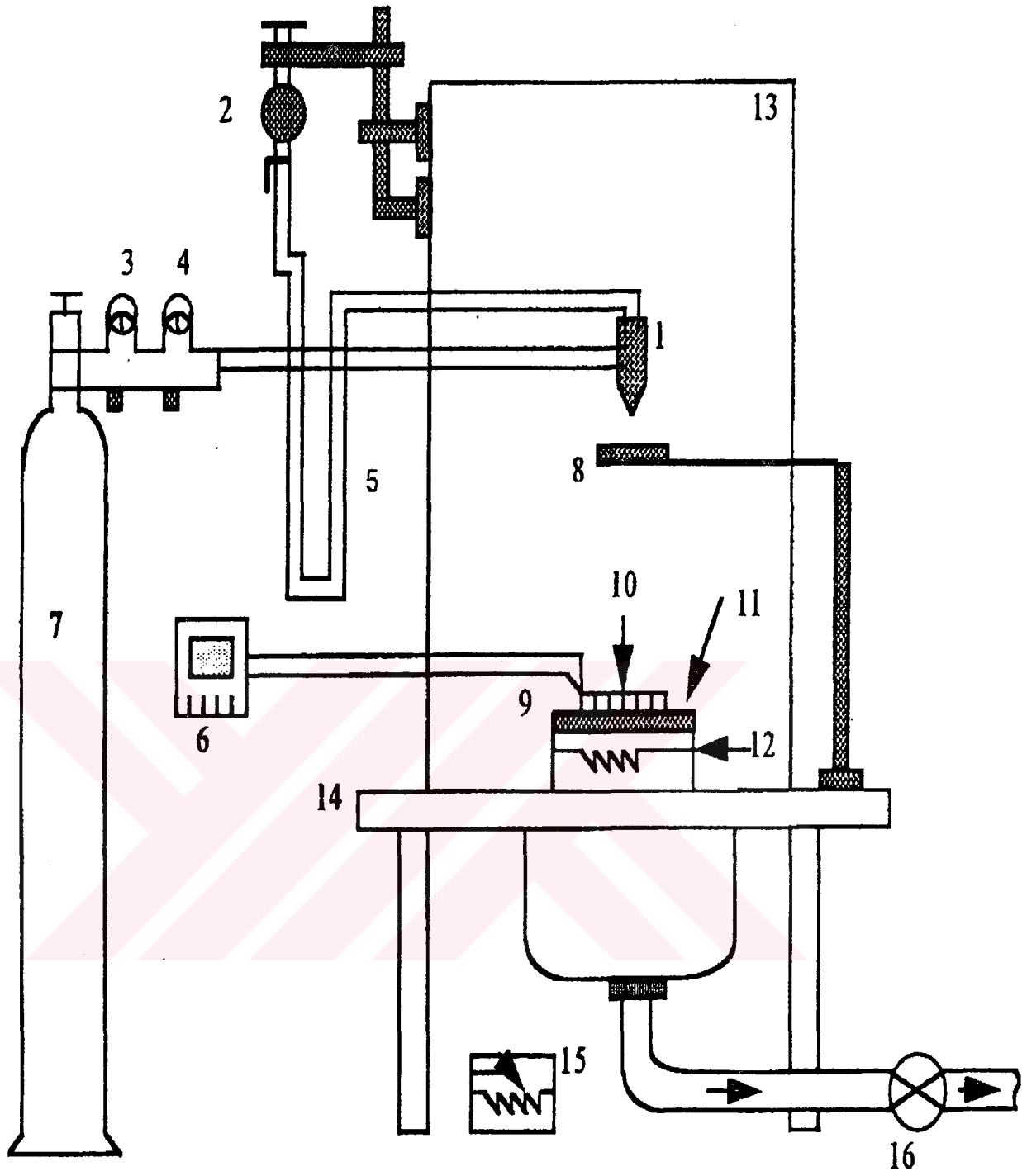
(1) Atomizer, (2). çözelti kabı, (3) ana manometre (0-300) kg/cm^2 , (4) azot gazının akışını kontrol eden (0-4) kg/cm^2 manometre, (5). çözeltiyi atomizere ileten lastik boru, (6). digital multimetre, (7) azot gazı tankı, (8) ilk anda çözeltinin

akışının sürekliliğini sağlamak için kullanılan tava, (9) kromelalümel termokupl, (10) payreks cam tabanları, (11) bakır plaka, (12) elektrik ısıtıcısı, (13) püskürtme odacığı, (14) masa, (15) variak, (16) püskürtme anında odacık içerisindeki gazların dışarı atıldığı çıkış yolu.

II-III-VI üçlü materyallerinden olan $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ materyali içerisinde bulunan elementlerin kaynağı olarak kullanılan $CdCl_2$, $InCl_3$ ve tioüre ayrı ayrı hazırlanmış çözeltilerden indiyum konsantrasyonuna göre belirli hacimlerde alınıp, bir cam içerisinde süzgeç kağıdından süzülerek konulmuştur. Cam balon içinde bulunan çözeltinin renginde değişiklik olup olmadığını anlamak için 10-15 dakika bekletilmiştir. Gözle görülür bir renk değişikliğine rastlanılmamıştır.

Filimlere taban sıcaklığı kazandırmak için elektrik ısıtıcısı kullanılmıştır. Isıtıcının gücü , girişine bağlanan bir variakla değiştirilmiştir. Payreks cam tabanlara sıcaklığı transfer etmek için 14x14.5x0.8 cm ebatlarında düz düzeyli bakır taban kullanılmıştır. Püskürtme esnasında taban sıcaklıkları, çıkış uçlarına Keitley 176 Digital Multimetresi bağlanmış, kromel-alumel(%40Cr-%60Al) termokupl ile kontrol edilmiştir. Payreks cam ile termokupl arasındaki temas indiyum ile sağlanmıştır. Deneyde taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır.

Yüzey alanları 13x26 mm² olan payreks camlar, önce ethanol içinde temizlendikten sonra, bakır bloğun ortasına düzgün olarak yerleştirilmiştir.



şekil 3.1 Spray Pyrolysis tekniğinde kullanılan deney seti.

Püskürtmeye bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra başlanmıştır. Püskürtmeye başladıktan beş dakika sonra taban sıcaklıkları, ısıtıcının gücü ve azot gazının püskürtme basıncı değiştirilerek $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 'lik bir farkla sabit tutulmaya çalışılmıştır. Çünkü belirli taban sıcaklığını sabit bir değerde tutmak çok zor olmaktadır. Daha önceden ısıtılmış tabanlar üzerine çözelti püskürtmeden önce 2-3 dakika 0.2 kg/cm^2 'lik basınç altında azot gazı gönderilmiştir. Bu işlemden sonra Şekil 3.1'deki 4'nolu vana dikkatli bir şekilde açılarak 0.2 kg/cm^2 'lik basınca ayarlanır. Daha sonra çözelti kabının vanası yavaşca açılarak püskürtme işlemine başlanılmıştır. Püskürtme işlemi süresince, püskürtme odasının kapısı açılmamıştır.

Püskürtme işleminde toplam çözelti miktarı 200 ml olarak belirlenmiş ve püskürtme işleminin süresi değişik taban sıcaklıkları için 20 dakikayı geçmemiştir. Püskürtme hızını ölçmemiz için gerekli olan flovmetre olmadığından, çözeltinin akış hızı püskürtülen toplam çözelti ve püskürtme süresinden bulunmuştur. Püskürtme hızı yaklaşık olarak 10 ml/dk 'a olarak ayarlanmıştır.

Değişik taban sıcaklıkları için $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ içeren toplam çözelti 200 ml olarak püskürtülmüştür. Çözelti içerisindeki tioüre çözeltisinin hacmi 100 ml 'de sabit tutulmuş olup $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$ ve InCl_3 çözeltilerinin hacimleri bütün taban sıcaklıkları için aynı alınmıştır. Yani 80 ml CdCl_2 , 20 ml InCl_3 alınmış her iki çözeltinin hacmi 100 ml 'yi geçmemiştir.

$\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimleri $280\pm 8^{\circ}\text{C}$, $300\pm 8^{\circ}\text{C}$ ve $320\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklıklarında elde edilmiştir.

Püskürtme işlemi tamamlandıktan sonra çözelti vanası kapatılarak, daha sonra ısıtıcının gücü ve azot gazının basıncı yavaş yavaş sıfıra indirilmiştir. 4-5 saat soğumadan sonra $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimleri püskürtme odasından alınarak değişik muhafaza kaplara konulmuştur.

$T=280\pm 8^{\circ}\text{C}$, $300\pm 8^{\circ}\text{C}$ ve $320\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen filimlerin kalınlıkları sırasıyla 130 μm , 131 μm ve 141 μm olarak bulunmuştur. Filimlerin kalınlıkları Sıp Marka MUL-300, onbinde bir hassasiyetli ölçü aletiyle yapılmıştır. Filimlerin kalınlıkları taban sıcaklıklarının birbirine yakın olması nedeniyle birbirine yakın değerlerde olduğu görülmüştür.



4. $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ FİLMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Spray Pyrolysis metodu kullanarak farklı taban sıcaklıklarında elde edilmiş olan $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin özdirençleri, oda sıcaklığında elde edilen akım-voltaj karakteristiklerinden faydalanarak hesaplanmıştır. Elektriksel iletkenlik türlerinin belirlenmesinde yaygın olarak sıcak uç metodu kullanılmaktadır. Bu sebeple iletim türü de hot probe (sıcak-uç) metodu kullanılarak belirlenmiştir.

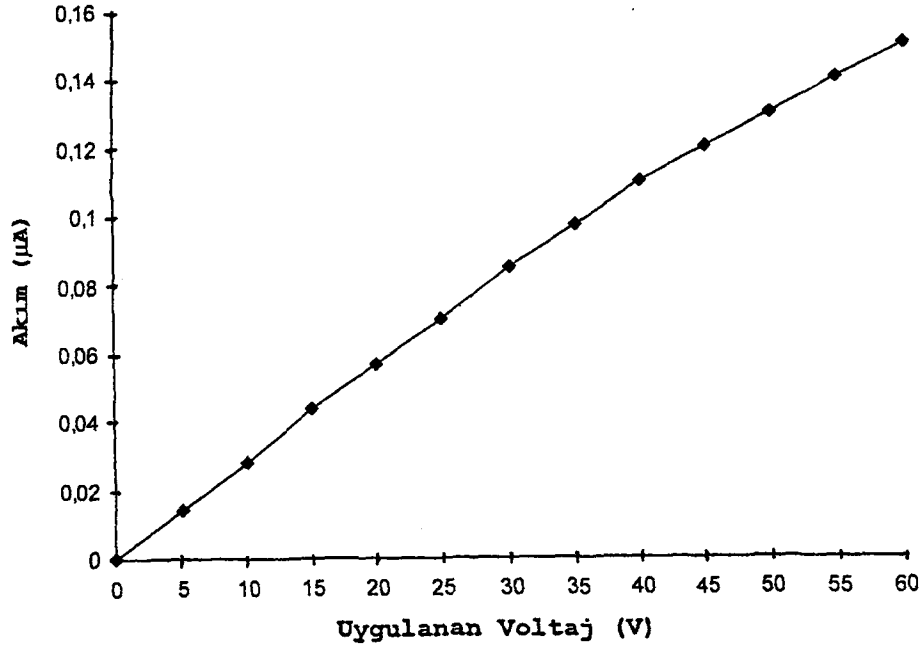
Elektriksel ölçümlerin yapılabilmesi için filimlere In kontak yapılmıştır. Filimlerin akım-voltaj karakteristikleri 0-60 V arasında değişen voltajlar uygulanarak elde edilmiştir. Elektriksel ölçümler Keithley 176 sayısal multimetre ve GK 2302 d.c güç kaynağı kullanılarak bulunmuştur.

4.1 Elde Edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ Filimlerinin Akım-voltaj

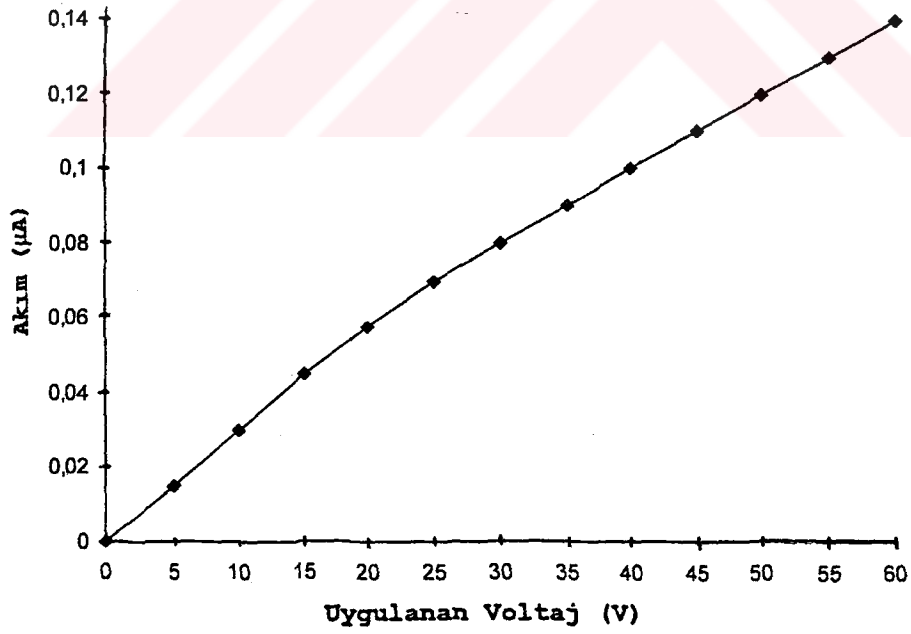
Karakteristikleri

$T=280\pm 8^\circ\text{C}$, $300\pm 8^\circ\text{C}$ ve $320\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklıklarında elde edilen İndiyum konsantrasyonlu $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin karanlıkta I-V karakteristikleri çizilmiştir. Üç taban sıcaklığında da elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimleri için I-V karakteristikleri 0-60 volt arasında değişen voltajlar karanlıkta uygulanmış ve elde edilmiştir.

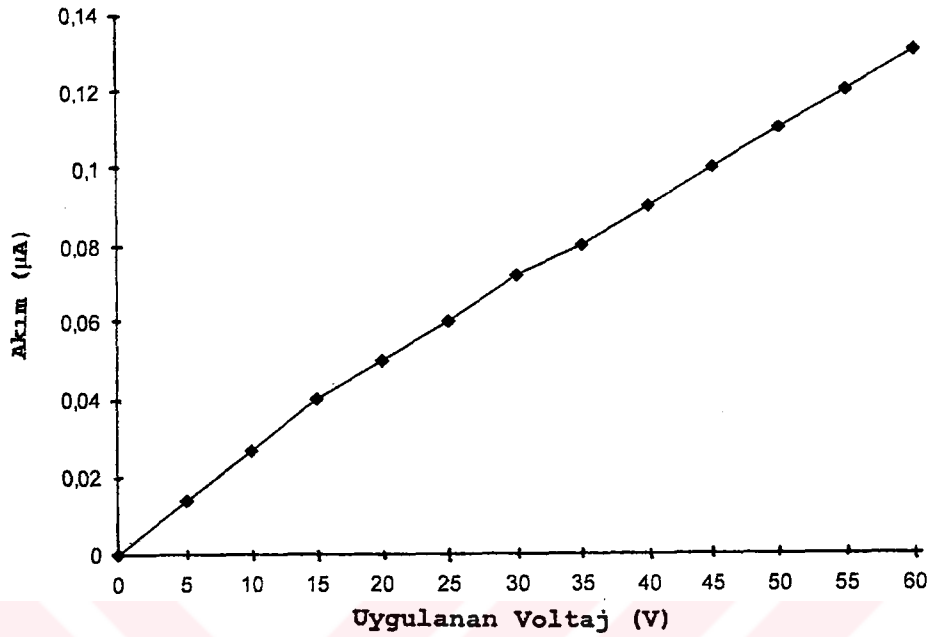
Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3 te $T=280\pm 8^\circ\text{C}$, $300\pm 8^\circ\text{C}$ ve $320\pm 8^\circ\text{C}$ elde edilen filimlerin I-V karakteristiğine baktığımızda; akımın değeri uygulanan potansiyelle artış göstermiştir. Yani burada lineer bir artış görülmektedir. Grafikteki doğruların eğimleri birbirlerine çok yakındır. Bu sebeple bu üç taban sıcaklığında elde edilmiş filimlerin uygulanan voltaja karşı akım değerlerindeki artışlar birbirine yakındır.



Şekil 4.1 $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin $280\pm 8^\circ\text{C}$ sıcaklığına göre I-V karakteristiği



Şekil 4.2 $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin $300\pm 8^\circ\text{C}$ sıcaklığına göre I-V karakteristiği



Şekil 4.3 $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin $320\pm 8^\circ\text{C}$ sıcaklığına göre I-V karakteristiği

4.2 Elde Edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ Filimlerinin Öz dirençleri

Değişik taban sıcaklıklarında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin öz dirençleri akım-voltaj karakteristiklerinden faydalanarak hesaplanmıştır.

$\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filmleri ışığa karşı duyarlıdır. Bu filmlerin elektrik ölçülerinin karanlıkta yapılması gerekmektedir. $T=280\pm 8^\circ\text{C}$, $300\pm 8^\circ\text{C}$ ve $320\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerin öz dirençleri hesaplanmıştır. Belirli ve sabit aydınlatma şartları altında yapılan elektriksel ölçümleri sonucunda hesaplanan öz direnç değerleri gerçek öz direnç değerinden farklı olacaktır. Filim yüzeyinin aydınlatılması, filimiçerisinden geçen akım değerini artıracak ve bu durumda da

(4.1) ifadesine göre özdirençleri gerçek özdirencinden düşük olacaktır.

$$\rho = \frac{\Delta V}{\Delta I} \cdot \frac{W \cdot l}{L} \quad (4.1)$$

Elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin özdirençleri ρ , (4.1) ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır. ΔV ve ΔI voltaj ve akım değişimlerini, W filimlerin kalınlığını, l In kontaktarın uzunluğunu, L iki In kontak arasındaki uzaklığı göstermektedir.

$T=280\pm 8^\circ\text{C}$, $300\pm 8^\circ\text{C}$ ve $320\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin özdirençleri sırasıyla $14 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, $16 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, $17.10^6 \Omega\text{-cm}$ olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin taban sıcaklığı arttıkça, özdirencinin de arttığı görülür. Dolayısıyla elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin taban sıcaklığını artırdığımızda iletkenliğin düşeceğini söyleyebiliriz.

Spray Pyrolysis metodu ile elde edilen filimlerin özdirençleri yüksektir. Bunun sebebi, oluşum esnasında yapıya giren oksijen sebep olmaktadır (Köse, 1993). Başka bir sebepte meydana gelen kristal kusurlarıdır (Durlu, 1992).

Elde edilen bütün filimlerin iletkenlik türleri hot-probe (sıcak-uç) metodu kullanılarak belirlenmiş ve bütün filimlerin n tipi olduğu görülmüştür.

5. $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ FİLİMLERİNİN TEMEL ABSORBSİYON SPEKTRUMLARI

Bu bölümde üç değişik taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin tarama aralığı 190-900 nm olan, Perkin - Elmer Lambda 2UV/VIS Spektrofotometre'sinde temel absorbsiyon spektrumları oda sıcaklığında ayrı ayrı alınmıştır.

5.1 Elde Edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ Filimlerinin Temel Absorbsiyon Spektrumları

$T=280\pm 8^{\circ}\text{C}$ ve $320\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklıklarında elde edilen filimlerin yasak enerji aralıkları temel absorbsiyon spektrumundan faydalanarak çizilmiş, $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimin lineer kısmının eğiminin $(\alpha h\nu)=0$ da $h\nu$ eksenini kestiği nokta, filimin yasak enerji aralığını vermektedir. Burada α lineer absorbsiyon katsayısı, $h\nu$ numune üzerine gelen fotonun enerjisini göstermektedir. Yasak enerji aralığının bu şekilde belirlenmesine optik metod adı verilmektedir (Gadare and Lokhande, 1993).

5.1.1 $T=280\pm 8^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen filimler

Şekil 5.1(a)'da $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin temel absorbsiyon spektrumunda absorbsiyon katsayısı α , dalgaboyu 505 nm'den sonra foton enerjisine bağlı olarak sürekli bir biçimde 482.5 nm'ye kadar artmaktadır. Bu filimin şekil 5.1(b)'deki $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden faydalanarak yasak enerji aralığı 2.46 eV olarak bulunmuştur.

5. $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ FİLİMLERİNİN TEMEL ABSORBSİYON SPEKTRUMLARI

Bu bölümde üç değişik taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin tarama aralığı 190-900 nm olan, Perkin - Elmer Lambda 2UV/VIS Spektrofotometre'sinde temel absorbsiyon spektrumları oda sıcaklığında ayrı ayrı alınmıştır.

5.1 Elde Edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ Filimlerinin Temel Absorbsiyon Spektrumları

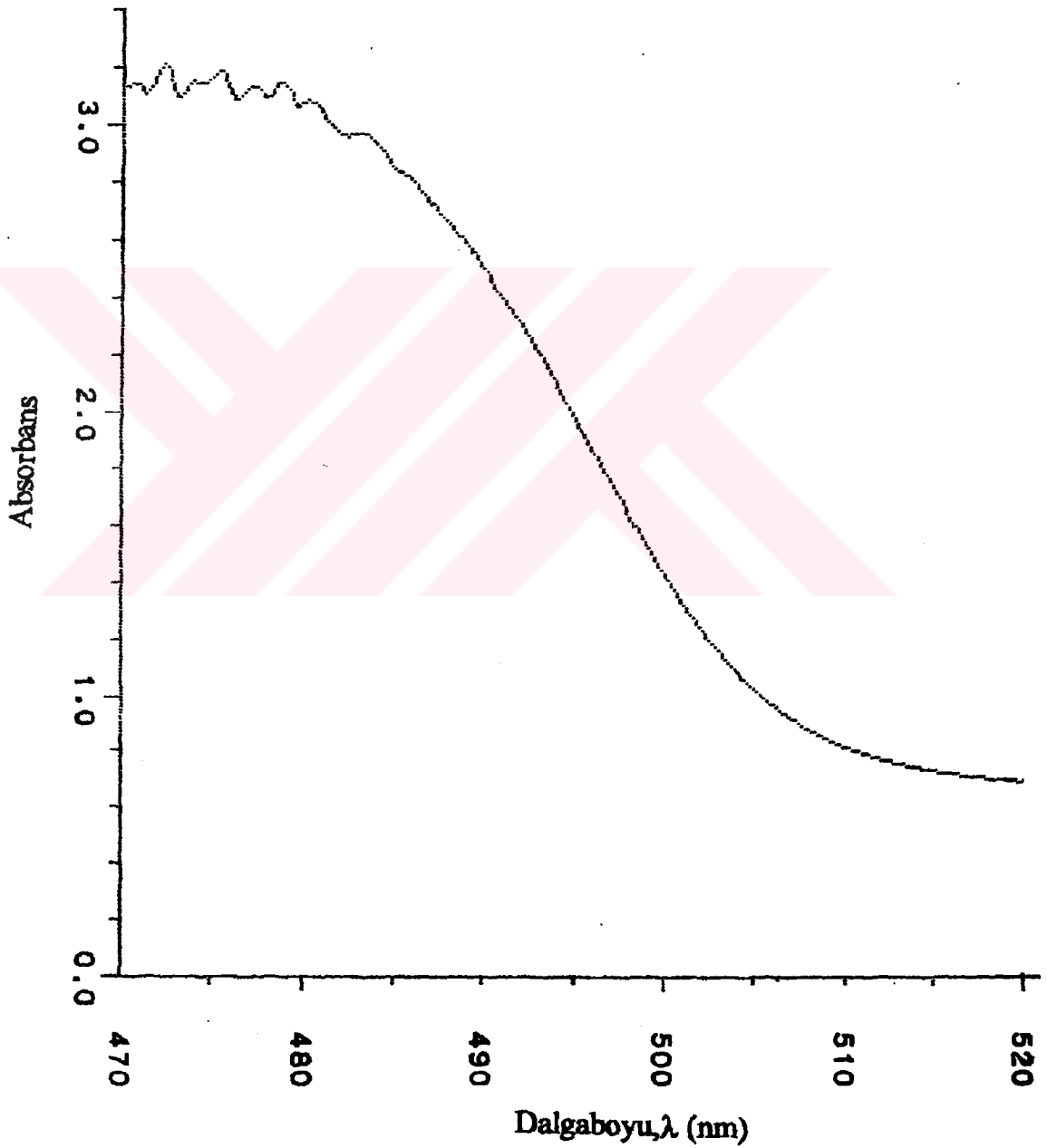
$T=280\pm 8^{\circ}\text{C}$ ve $320\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklıklarında elde edilen filimlerin yasak enerji aralıkları temel absorbsiyon spektrumundan faydalanarak çizilmiş, $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimin lineer kısmının eğiminin $(\alpha h\nu)=0$ da $h\nu$ eksenini kestiği nokta, filimin yasak enerji aralığını vermektedir. Burada α lineer absorbsiyon katsayısı, $h\nu$ numune üzerine gelen fotonun enerjisini göstermektedir. Yasak enerji aralığının bu şekilde belirlenmesine optik metod adı verilmektedir (Gadare and Lokhande, 1993).

5.1.1 $T=280\pm 8^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen filimler

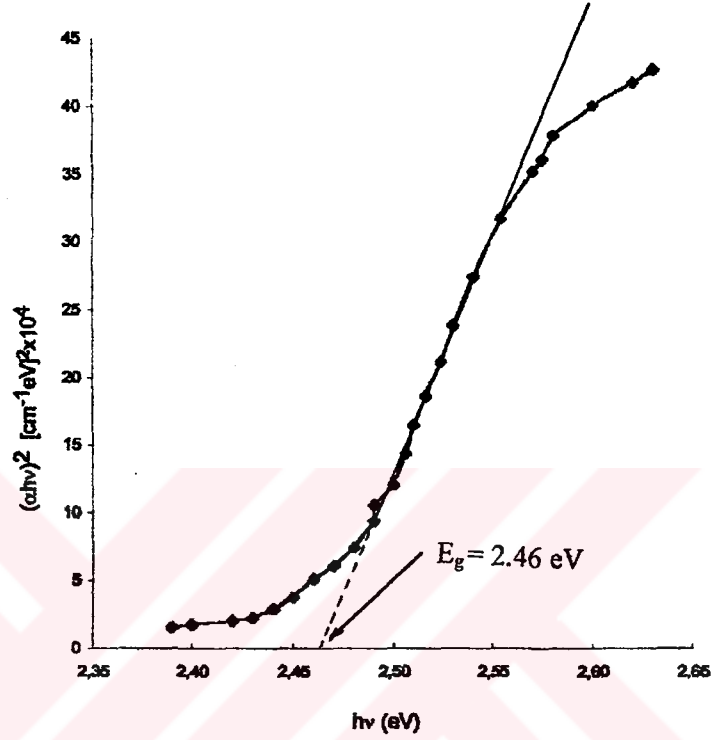
Şekil 5.1(a)'da $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin temel absorbsiyon spektrumunda absorbsiyon katsayısı α , dalgaboyu 505 nm'den sonra foton enerjisine bağlı olarak sürekli bir biçimde 482.5 nm'ye kadar artmaktadır. Bu filimin şekil 5.1(b)'deki $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden faydalanarak yasak enerji aralığı 2.46 eV olarak bulunmuştur.

5.1.2 $T=320\pm 8^\circ\text{C}$ 'de elde edilen filimler

Şekil 5.2(a)'da $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin temel absorpsiyon spektrumu verilmiş ve şekil 5.2b'deki $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden yasak enerji aralığı 2.45 eV olarak bulunmuştur.

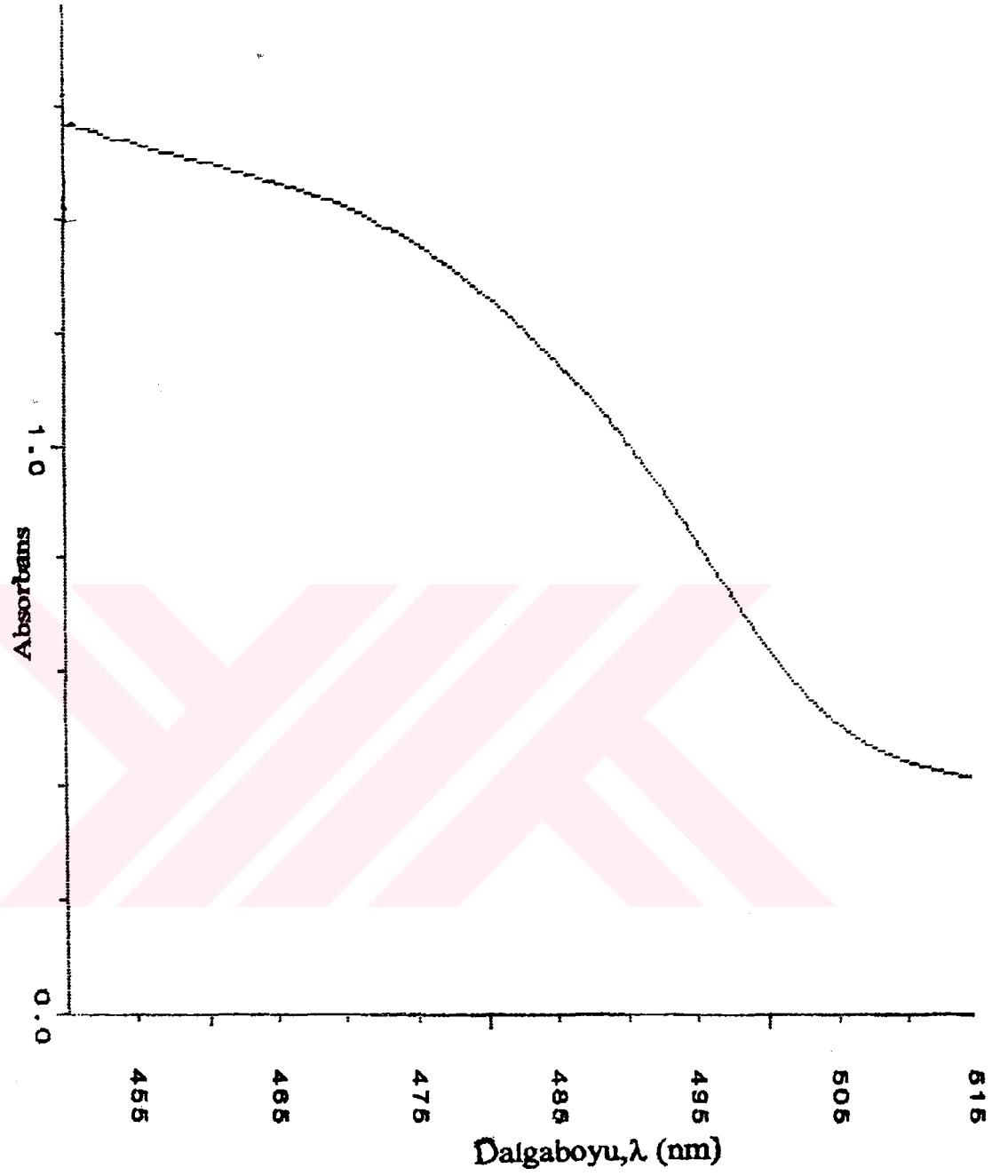


Şekil 5.1(a) $T=280\pm 8^\circ\text{C}$ 'de elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin Absorbans spektrumu

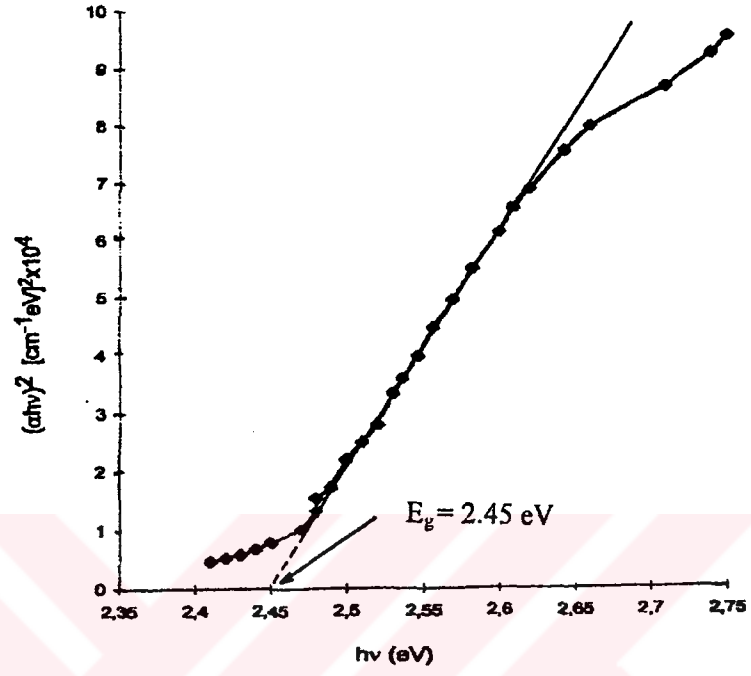


Şekil 5.1(b) $T=280\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin $\alpha hv)^2 \sim hv$ değişimi

Şekil 5.2(a)'da görüldüğü gibi $T=320\pm 8^{\circ}\text{C}$ 'de taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Şekil 5.1a'daki $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimine göre daha küçük dalgalarda absorpsiyon olayı başlamıştır. Şekil 5.2(a)'da $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin absorpsiyon 505 nm'den sonra yükselmeye başlamıştır.



şekil 5.2 (a) $T=320\pm 8^\circ\text{C}$ 'de elde edilen $\text{Cd}_{0.9}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin Absorbans spektrumu



Şekil 5.2(b) $T=320\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi

6.X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

Kristal yapı; atom gruplarının üç boyutlu bir uzay içerisinde, belirli bir düzen içinde kendini periyodik olarak tekrar etmesidir. Böyle bir kristal yapının varlığının incelenmesi XX.yüzyılın başlarında ortaya atılmış olup ilk defa Max Von Laue kristal yapı içerisindeki atomların dizilişlerini x-ışını kırınım desenlerini kullanarak incelemiştir(Cullity, 1966).

X-ışınları dalgaboyları çok küçük ($0.1-100\text{\AA}$), enerjileri ve dolayısıyla girginlik dereceleri çok büyük elektromagnetik dalgalardır. Normal ışıktaki olduğu gibi kırınım, girişim, kutuplanma, gibi özelliklerin yanı sıra gazları iyonlaştırır, fluerans ve fotoelektrik olay oluşturur, fotoğraf plağı üzerine etkirler. Oldukça katı ve sıvı ortamlardan geçebilirler. Geçtikleri maddesel ortamda, atom numarasının artması ile orantılı olacak biçimde soğurulurlar. X-ışınları vakumda hızlı elektronlarla metal hedeflerin bombardıman edilmesi sonunda oluşmaktadır (Gündüz, 1992).

Bir materyalin kristal yapısının incelenmesi, onun x-ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak yapılmaktadır. Kırınım desenleri, x-ışını cihazının difraktometresinden elde edilmektedir.

6.1 Elde Edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

Spray Pyrolysis metodu ile $280\pm 8^\circ\text{C}$, $300\pm 8^\circ\text{C}$ ve $320\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklıklarında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin x-ışınları kırınım desenleri, Philips Model x-ışını cihazında

$\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ dalgaboylu $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak elde edilmiştir.

Bütün filimlerin kırınım desenleri toz kırınım metodu kullanılarak 2θ açısı, 22° - 56° arasında taranmıştır.

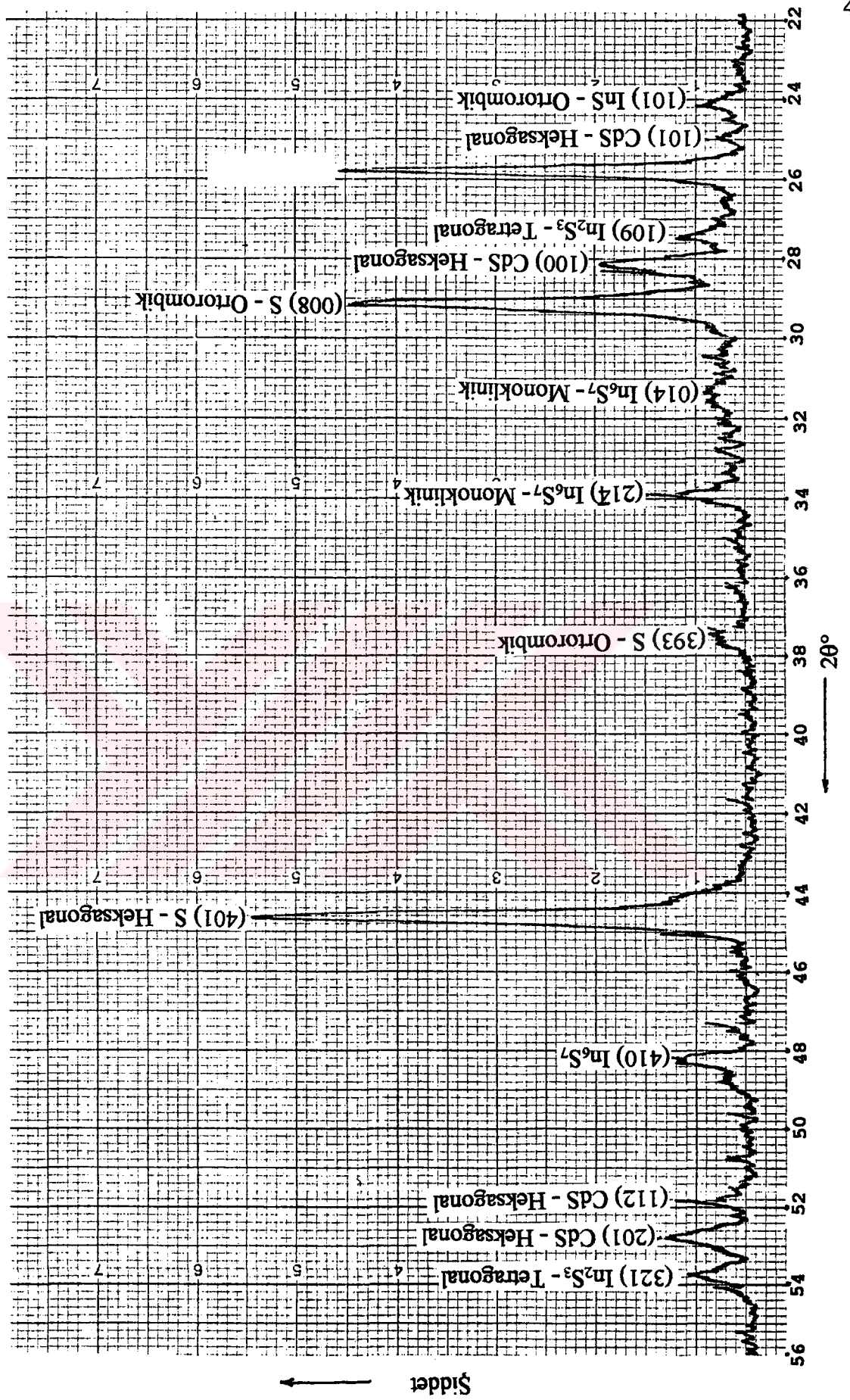
Elde edilen x-ışını kırınım desenlerindeki piklerin genişlikleri, şiddetleri ve sayıları birbirlerinden farklılıklar göstermektedir. Pik genişliklerinin dar ve şiddetlerinin yüksek olduğu spektrumlarda filimlerin kristalleşmesinin iyi olduğu anlaşılmaktadır. Pik genişliklerinin büyük ve şiddetlerinin düşük olduğu yerlerde ise kristalleşmenin iyi olmadığı anlaşılmaktadır. Pik genişliklerinin büyük olduğu yerlerde filimlerin amorf yapıya daha yakın olduğu sanılmaktadır.

Deneysel olarak, Bragg kanunundan dalgaboyu bilinen x-ışını kullanarak 2θ açısını ölçüp, kristal düzlemleri arasındaki d mesafesini bulabiliriz. Bu yoldan x-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir.

Elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin kırınım desenlerindeki piklerin üst kısımlarındaki parantezler içerisine, bu piklerin hangi düzlemlere ait olduklarını belirten Miller indisleri ve bu piklerin hangi kristal sisteme ait oldukları üst veya yan taraflarına yazılarak gösterilmiştir.

6.1.1 $T=280\pm^\circ\text{C}$ 'de elde edilen filimler

Taban sıcaklığı $280\pm^\circ\text{C}$ 'de elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin kırınım desenleri şekil 6.1'de görülmektedir. Bu kırınım desenlerinde pik genişlikleri ve pik şiddetleri



Şekil 6.1 $T=280\pm 8^\circ\text{C}$ Taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filminin X-ışını kırınım desenleri

birbirinden farklıdır. Küçük 2 θ açılarındaki pikler orta yerdeki piklerden şiddetleri daha yüksektir.

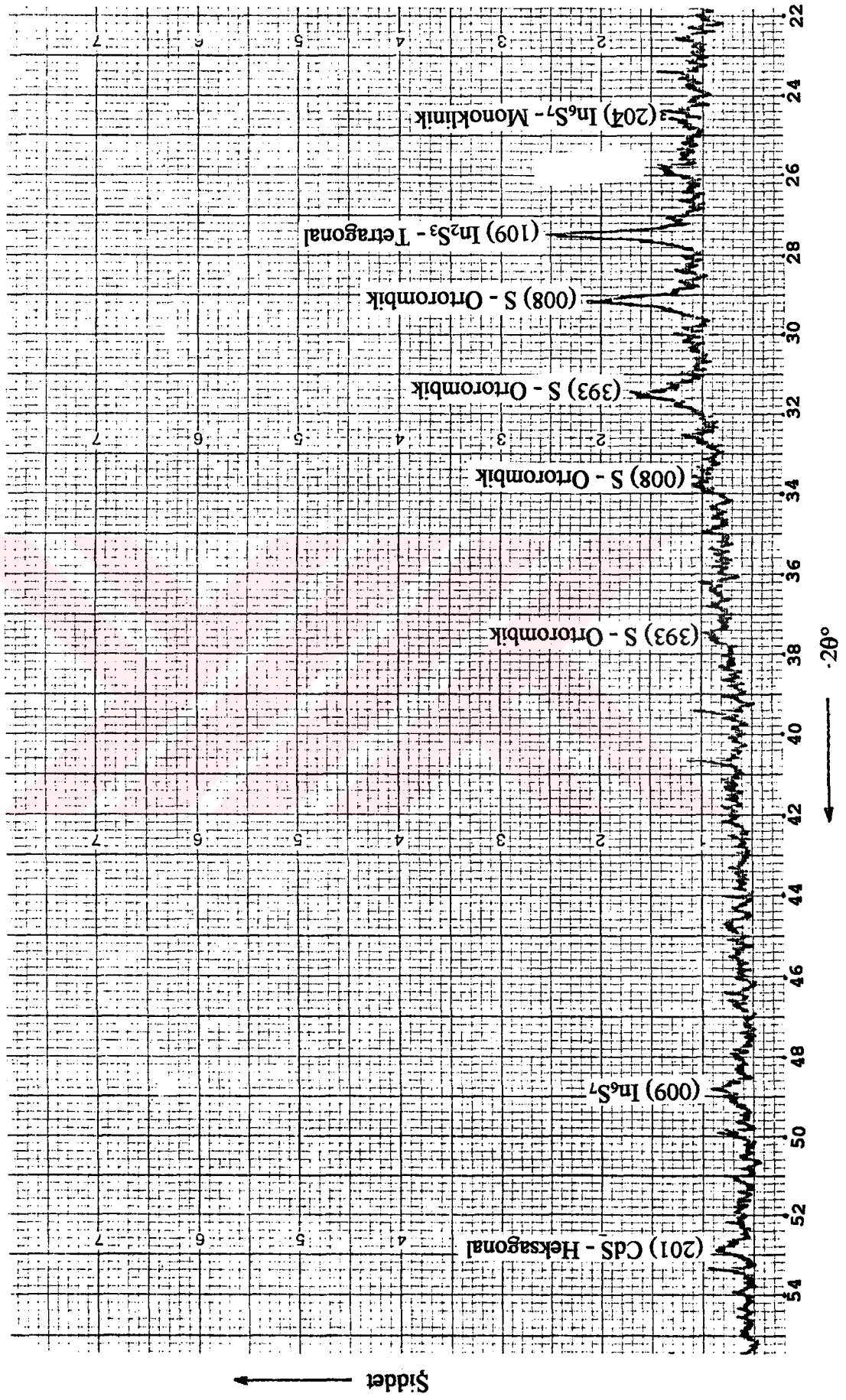
Şekil 6.1'deki kırınım desenlerindeki (200), (112), (101), (100) düzlemlerine ait piklerin heksagonal CdS'e ait olduğu görülmüştür. Diğer piklere göre pik şiddeti daha yüksek olan (401) düzlemine ait olan pikin yine heksagonal olduğu ve S'e ait olduğu bulunmuştur.

Şekil 6.1'de (410), (014) ve (21 $\bar{4}$) düzlemlerine ait piklerin In₆S₇'ye ait olduğu görülmüş ve (410) düzlemine ait pikin hangi kristal yapıya ait olduğu bulunamamıştır. (014) ve (21 $\bar{4}$) düzlemlerine ait pikler ise monoklinik In₆S₇'ye ait olduğu görülmüştür.

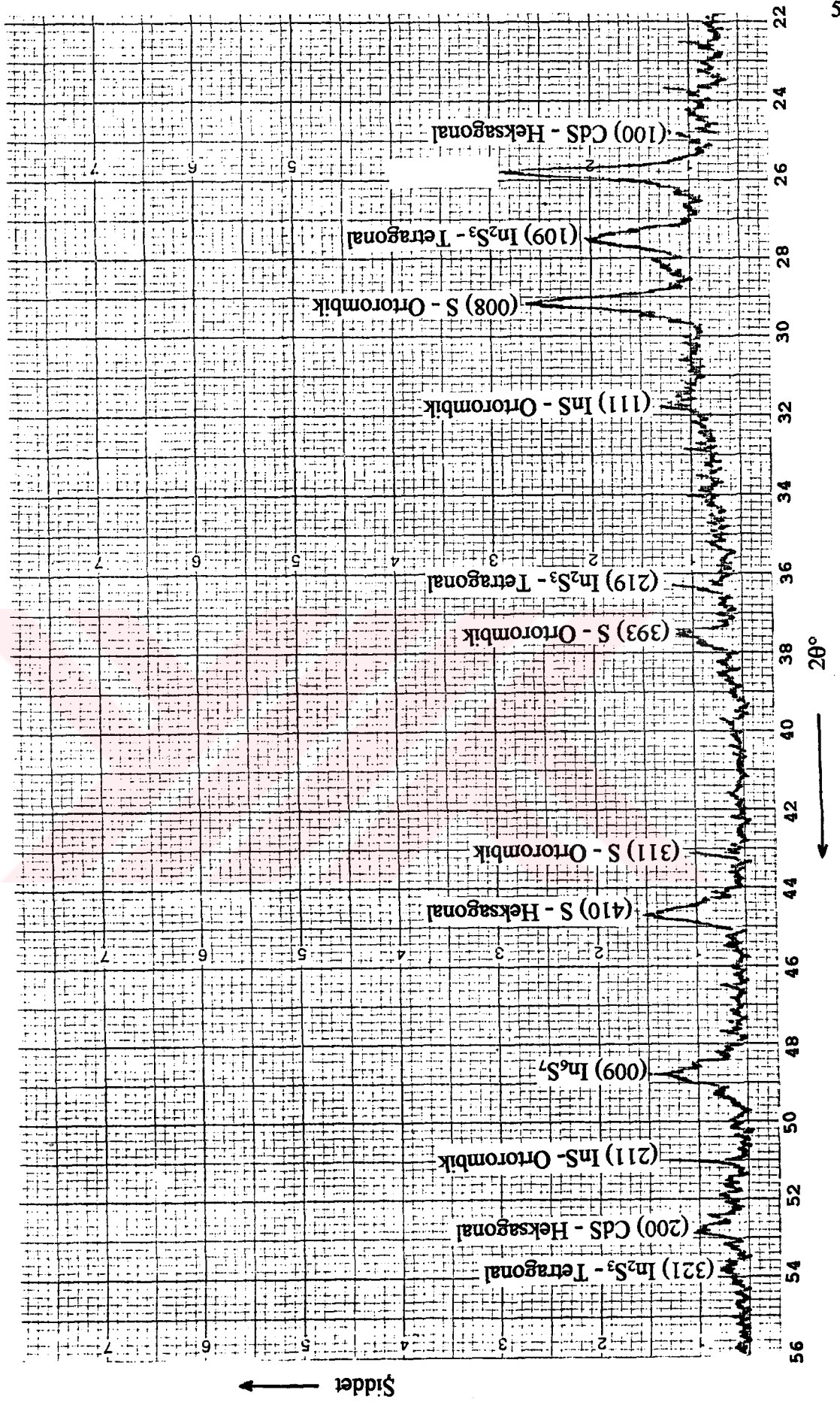
(321) ve (109) düzlemine ait olan pikin tetragonal In₂S₃'e ait olduğu, (393) ve (008) düzlemlerine ait olan piklerin ortorombik S'ye ait olduğu, (101) düzlemine ait pikin ise ortorombik InS'e ait olduğu görülmüştür.

6.1.2 T=300 $\pm$ °C ve 320 $\pm$ °C taban sıcaklıklarında elde edilen filimler

Şekil 6.2 ve 6.3'te 300 $\pm$ °C ve 320 $\pm$ °C taban sıcaklığında elde edilmiş Cd_{0.8}In_{0.2}S filimlerinin kırınım desenleri görülmektedir. Şekil 6.2'de (201) düzlemine ait pikin, şekil 6.3'te ise (200) ve (100) düzlemlerine ait piklerin heksagonal CdS'e ait olduğu görülmüştür. Şekil 6.1'de ve şekil 6.3'te bulunan (100) düzlemine ait olan heksagonal CdS piki şekil 6.2'de görülmemiştir.



Şekil 6.2 $T=300\pm 8^\circ\text{C}$ Taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filminin X-ışını kırınım desenleri



Şekil 6.3 $T=320\pm 8^\circ\text{C}$ Taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filminin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 6.2 ve 6.3'te (009) düzlemine ait pikin In_6S_7 'e ait olduğu tespit edilmiş, hangi kristal yapıya ait olduğu bulunamamıştır. (393) ve (008) düzlemlerine ait pikler ise ortorombik S' e ait olduğu görülmüş, (109) düzlemine ait pik ise tetragonal In_2S_3 'e ait olduğu bulunmuştur.

$300\pm 8^\circ\text{C}$ de bulunmayan fakat $320\pm 8^\circ\text{C}$ 'de bazı pikler ortaya çıkmıştır. Bunlar, (321), (219) düzlemlerine ait piklerdir ve tetragonal In_2S_3 'e ait olduğu, (211), (111) düzlemlerine ait piklerin ortorombik InS' e ait olduğu, (410) düzlemine ait pikin heksagonal S' e ve (311) düzlemine ait pikin ise ortorombik S' e ait olduğu görülmüştür.

Şekil 6.2'de olan fakat şekil 6.3'te ortaya çıkmayan (008) ve (390) düzlemlerine ait piklerin ortorombik S' e ait olduğu ve yine (204) düzlemine ait pikin ise monoklinik S' e ait olduğu görülmüştür. Diğer piklere göre kristalleşmesi daha iyi olan ve şekil 6.1, 6.2 ve 6.3 te $2\theta=26^\circ$ civarında ortaya çıkan pikin hangi kristal yapı ve maddeye ait olduğu bulunamamıştır.

$320\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin kırınım desenlerine bakılarak, $300\pm 8^\circ\text{C}$ 'ye göre daha iyi kristalleşmenin olduğunu görebiliriz. Çünkü $320\pm 8^\circ\text{C}$ de ve $300\pm 8^\circ\text{C}$ de ortaya çıkan aynı piklere baktığımızda; $320\pm 8^\circ\text{C}$ 'de ortaya çıkan piklerin şiddetlerinin $300\pm 8^\circ\text{C}$ 'de ortaya çıkan piklere göre daha yüksek olduğunu görürüz. Her iki taban sıcaklıkta elde edilen filimlerin biçimlerinden görüldüğü gibi kristalleşmenin iyi olmadığı anlaşılmaktadır.

$280\pm 8^\circ\text{C}$, $300\pm 8^\circ\text{C}$ ve $320\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin kırınım desenlerine baktığımızda; $280\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen filimin $300\pm 8^\circ\text{C}$ ve $320\pm 8^\circ\text{C}$ taban

sıcaklığında elde edilen filimlere göre daha iyi kristalleştiğini görürüz. $280\pm 8^{\circ}\text{C}$ ' de pik şiddeti çok yüksek, pik genişliği dar olan piklere rastlanılmaktadır.



7. ELDE EDİLEN $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ FİLİMLERİNİN YÜZEY FOTOĞRAFLARI

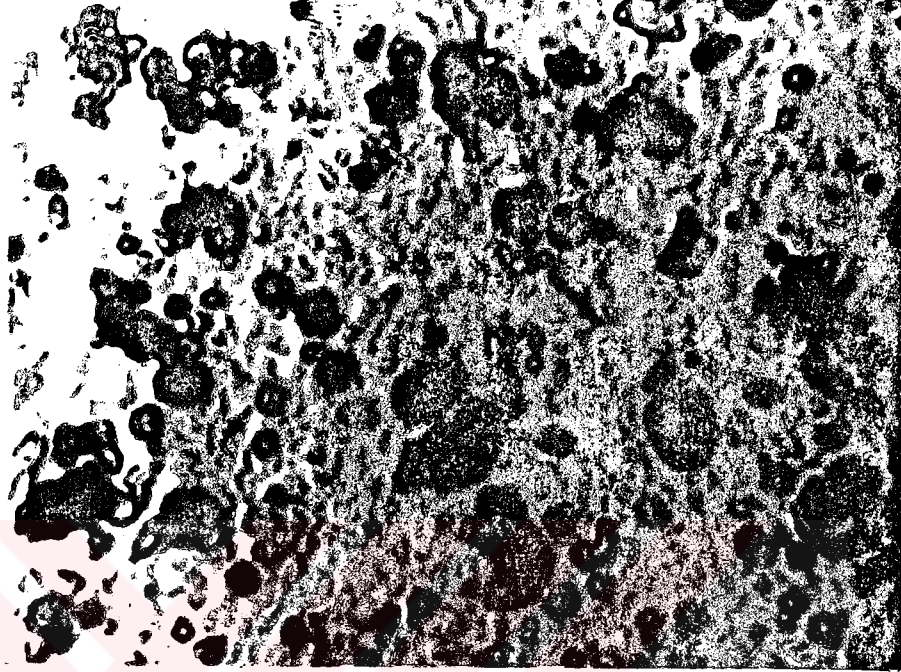
Spray Pyrolysis metodu ile elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin yüzey fotoğrafları Nikon marka optik bir mikroskopta Optiphot marka bir fotoğraf makinası ile çekilmiştir. Bütün fotoğraflar için asa değeri 125 olan or-wo marka siyah beyaz negatif filimi kullanılmıştır.

7.1 Elde Edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ Filimlerinin Yüzey Fotoğrafları

$T=280\pm 8^\circ\text{C}$, $300\pm 8^\circ\text{C}$, $320\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında, yüzey alanları yaklaşık $13\times 26\text{ mm}^2$ 'lik payreks cam üzerinde elde edilmiş $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin yüzeyleri tavlama işleminden önce ve sonra 20 ve 60 defa büyültülerek fotoğrafları çekilmiştir. Yüzey fotoğraflarına bakılarak taban sıcaklıklarına bağlı olarak yüzeylerde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Filimler havada 20 dakika süre ile $300\pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklığında fırında termal tavlama işlemine tabi tutulmuştur.

7.1.1 $T=280\pm 8^\circ\text{C}$ 'de elde edilen filimler

Şekil 7.1(a)'da 60 kez büyütülmüş $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin fotoğrafı görülmektedir. Film yüzeyine dağılmış farklı büyüklükte siyah lekeler rastgele dağılım göstermektedirler. Bu siyah lekelerin küçük ve normal büyüklükte olanlarının ortası beyazdır. $300\pm 8^\circ\text{C}$ ve $320\pm 8^\circ\text{C}$ 'de böyle bir duruma az rastlanılmaktadır. Şekil 7.1(b)'de $280\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında tavlamadan sonra $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin 60 defa büyütülmüş fotoğrafı görülmektedir. Yine bu filmde de dairesel siyah lekelerin olduğu görülmektedir. Buradaki siyah lekeler aynı sıcaklıkta tavlamadan önceki fotoğrafta görülen, dairesel ve geometrik olmayan siyah lekelerle göre daha küçük ve ortası beyazdır. Genellikle siyah lekeler daireselleşmiştir.



şekil 7.1(a) $T=280\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin tavlamadan önce yüzey fotoğrafı.



şekil 7.1(b) $T=280\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin tavlamadan sonra yüzey fotoğrafı.

7.1.2 $T=300\pm 8^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen filimler

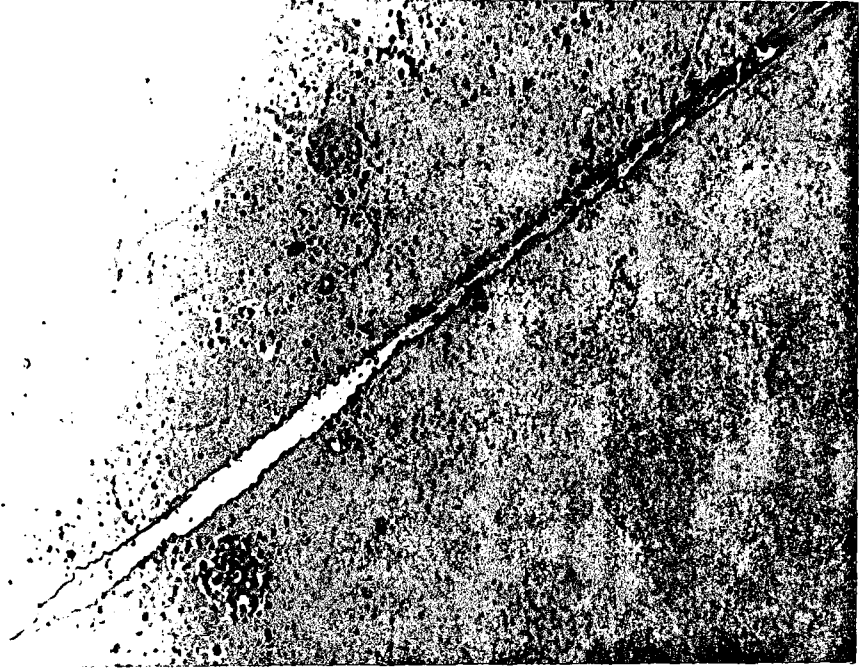
Şekil 7.2(a)'da görüldüğü gibi $300\pm 8^{\circ}\text{C}$ 'de $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin 20 defa büyültülmüş fotoğrafında net biçimde görülen uzunca bir yarılma meydana gelmiştir. Yarılmaların kenarlarında pürüzler görülmektedir. Tavlamadan önce filimlerin bütün yüzeyinde bunlara benzer yarılmaların olmadığı görülmüştür.

$T=300\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin 20 kez büyültülmüş yüzeylerinde dairesel ve beyaz lekelerin oluştuğu görülmektedir. Bu lekeler düzgün olarak dağılmamışlardır. Aynı filimde beyaz lekelerle göre sayıca daha az olan fakat rengi koyulaşan başka dairesel lekeler de görülmektedir. Şekil 7.2(b)'de aynı filimin tavlama sonrası 20 kez büyültülmüş yüzey fotoğrafı görülmektedir.

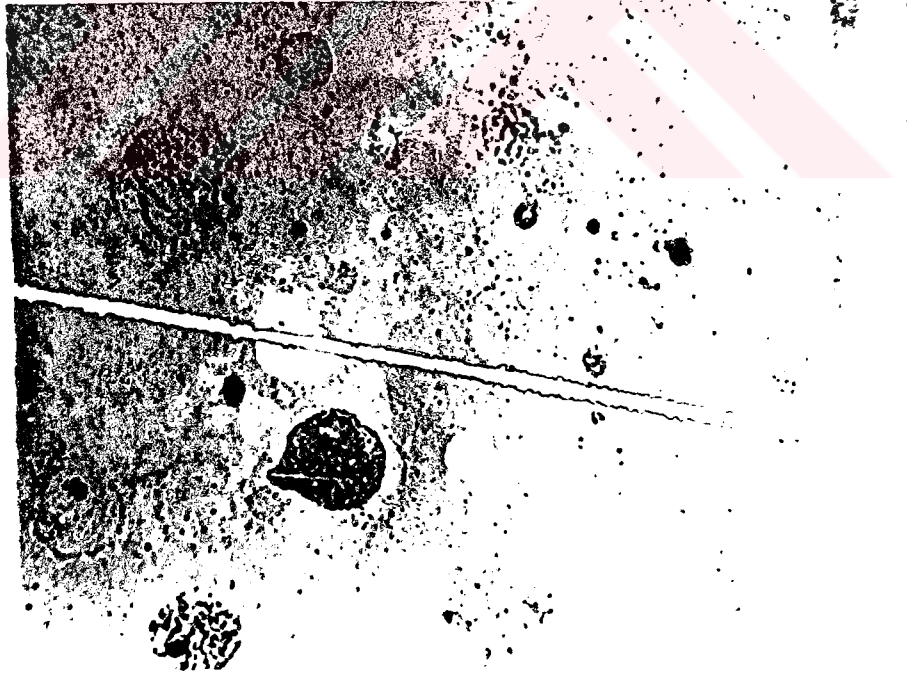
Tavlama sonrası yine dairesel beyaz ve koyu renkte olan lekeler bulunmaktadır. Tavlamadan önce oluşan yarılmaların kenarlarındaki pürüzler tavlama sonrası görülmemektedir.

Şekil 7.2.(c)'de $T=300\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilmiş $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin 60 kez büyültülmüş fotoğrafı görülmektedir. Tavlamadan önce 60 defa büyültülmüş fotoğrafında net bir biçimde görülen uzunca bir yarılma meydana gelmiştir. Yarılmaların kenarlarında pürüzler görülmektedir. Aynı filimde küçük yığılmalar ve pürüzler çok sayıda bulunmaktadır.

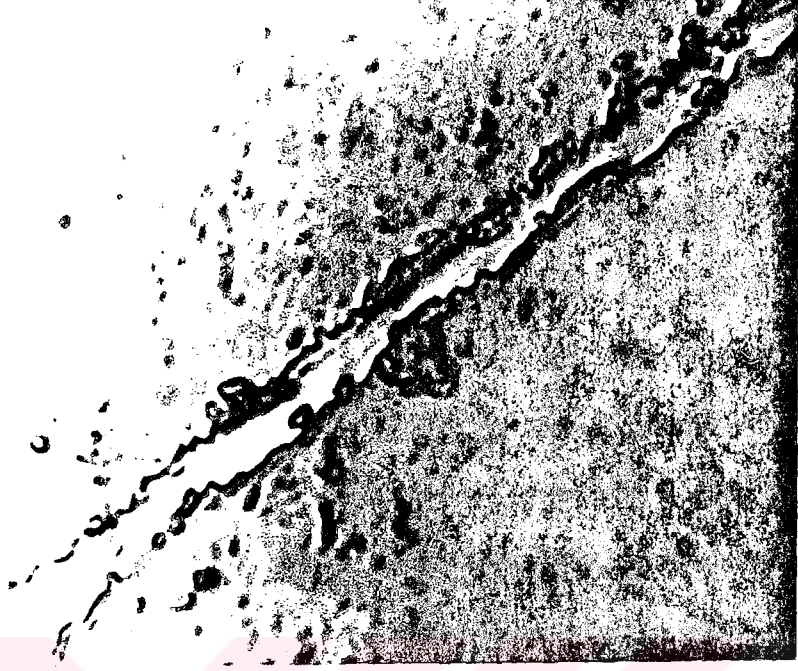
Şekil 7.2(d) $300\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin tavlama sonrası yüzey fotoğrafı görülmektedir. Tavlamadan sonra 60 kez büyültülmüş bu filimde yarılmalar görülmektedir.



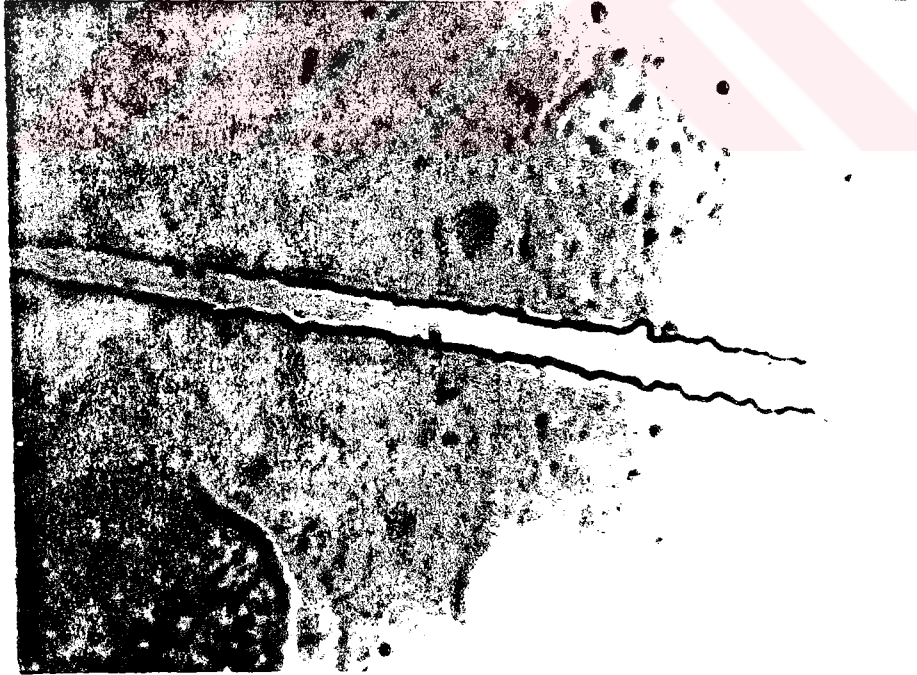
şekil 7.2(a) $T=300\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin tavlamadan önce yüzey fotoğrafı.



şekil 7.2(b) $T=300\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin tavlamadan sonra yüzey fotoğrafı.



şekil 7.2(c) $T=300\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin tavlamadan önce yüzey fotoğrafı.



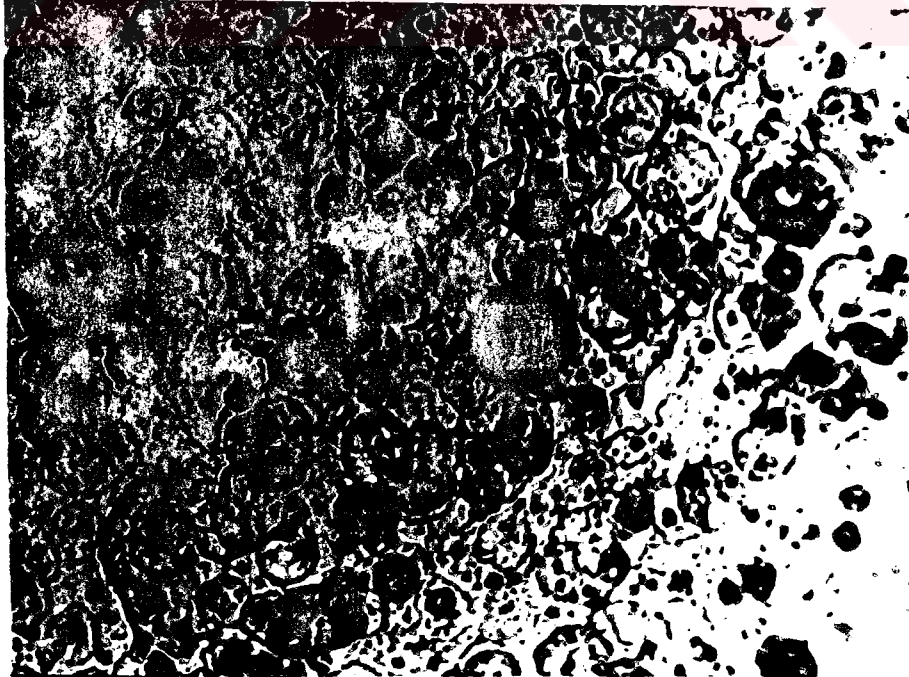
şekil 7.2(d) $T=300\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin tavlamadan sonra yüzey fotoğrafı.

Tavlamadan önce görülen yarılmaların kenarlarındaki pürüzler, tavlama sonrası görülmemektedir.

Tavlamadan önce görülen çok sayıda küçük yığılmalar kaybolmuş; yüzeyde oluşan pürüzler küçülmüş ve sayıca azalmıştır. Aynı filmde birkaç tane beyaz leke ve koyu renkte siyaha yakın dairesel lekeler görülmektedir.

7.1.3 $T=320\pm 8^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen filimler

Şekil 7.3(a)'da $T=320\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin 20 kez büyütülmüş yüzeylerinde, dairesel siyah lekeler burada da görülmektedir. Taban sıcaklığı yükseltildikçe bu lekelerin azaldığını görmekteyiz. Filmde görülen küçük siyah lekelerin ortası beyazdır.



Şekil 7.3(a) $T=320\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin tavlama öncesi yüzey fotoğrafı.



Şekil 7.3(b) $T=320\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin tavlamadan sonra yüzey fotoğrafı.

Şekil 7.3(a)'da Şekil 7.1(a)'dakine benzeyen oluşumlar burada da görülmektedir. Ancak buradaki dairesel siyah lekelerin biçimi biraz bozulmuş ve yine aynı filimde, düzgün bir biçime sahip olmayan beyaz lekelerin yüzeye rastgele dağıldığını görüyoruz.

Şekil 7.3(b)'de $T=320\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin tavlamadan sonra 20 kez büyültülmüş yüzeyi görülmektedir. Bu filimde $T=280\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filiminin tavlamadan sonra 20 kez büyültülmüş yüzey filimine göre bazı farklı oluşumlar ortaya çıkmıştır. Bunlardan biri; Şekil 7.1(b)'de siyah lekeler belirgin olduğu halde, Şekil 7.3(b)'de siyah lekelerin şekli beyaz lekelerle karışmış ve rastgele bazı bölgelere yığılmışlardır. Şekil 7.1(b)'de siyah lekeler dairesel olduğu halde, burada

çoğunlukla siyah lekeler geometrik değildir yani siyah lekelerin biçiminin biraz bozulmuş olduğu görülmektedir.

Tavlamadan sonra beyaz lekelerde fazla bir değişiklik olmamıştır. Aynen tavlamaadan önceki filimde görüldüğü gibi iç içe girmiş olan bu beyaz lekelerin rastgele dağıldığını görmekteyiz.

Şekil 7.1(b)'de beyaz lekeler çok küçük ve belli olmayacak kadar küçük olmasına rağmen, Şekil 7.3(b)'de beyaz lekeler büyümüş ve iyice belirginleşmiştir.

Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen filimlerin yüzey fotoğraflarından, yüzeylerin düzgün olmadığı görülmektedir. Çünkü filimlerin yüzeylerinde görülen yüzey biçimleri rastgele ve farklı boyutlardadır.

8.SONUÇ VE TARTIŞMA

Spray Pyrolysis metodu kullanarak değişik taban sıcaklıklarında elde edilen $Cd_{0.8}In_{0.2}S$ filimlerinin yüksek öz dirençli olduğu ve filim yüzeyleri düzgün olmadığı, kristalleşmesinin ise düşük sıcaklıklarda iyi olduğu görülmüştür.

Bu metot da elde edilen filimlerin düzgün kalınlıkta olamayacağı ve dolayısıyla yüksek kaliteli filimlerin elde edilemeyeceğine inanıyoruz. Fakat geniş yüzeyli filimlerin elde edileceği ve kolayca alaşım işlemlerinin yapılacağı, filimdeki anyon ve katyon oranlarının kolayca kontrol edilmesi, basit ve ekonomik olması tercih edilebilir özellikler arasındadır. Spray Pyrolysis metodu geniş yüzeyli fotovolttaik güneş pillerinin yapımında kullanılabilir.

Spral Pyrolysis metodunda elde edilen filimlerin kaliteli olabilmesi için bazı şartların uygun olması gerekir. Düzgün kalınlıkta filim elde edebilmek için sabit taban yerine hareketli taban tercih edilmelidir. Çünkü, püskürtülen çözeltinin hep aynı bölgelere gelerek, filim kalınlığının artmasına diğer bölgelerde ise kalınlığın ince olmasına sebep olmaktadır. Hareketli (döner) tabanların kullanılmasının oluşacak filimlerin kalınlığının homojen ve kalitesinin daha yüksek olacağına inanıyoruz. Taşıyıcı gaz olarak azot ve çözeltilerin hazırlanmasında deionize edilmiş destile suyun kullanılması filimin kaliteli olmasında faydalı olacağına inanıyoruz. Bu metotta kullanılan atomizerin uç kısmının geometrisinde aşınmadan dolayı gelebilecek bozulma filimin kalitesine olumsuz etki edecektir. Dolayısıyla atomizeri uzun süre kullanmamak veya yenisini almak gerekmektedir.

$T=280\pm 8^{\circ}\text{C}$, $320\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin yasak enerji aralıkları 2,46 eV ve 2,45 eV'tur. Fotovoltaik güneş pillerinde kullanılan filimlerin, yasak enerji aralıkları küçük olanı tercih edilmelidir. Çünkü, bu filimlerin yasak enerji aralıkları güneşin görünür bölge spektrumunda, yaklaşık enerji aralığına yakın değeri vardır. Dolayısıyla güneş pillerinde CdS yerine CdS:In filimlerinin kullanımı tercih edilebilir.

CdS filimlerinin literatür taramasında, hangi metotla elde edilirse edilsin öz dirençlerinin yüksek olduğu anlaşılmıştır. Örneğin kimyasal buhar çöktürme metoduyla elde edilen CdS'ün öz direnci 10^7 - 10^9 Ω -cm arasında olduğu görülmüştür. Vakumla tavlama suretiyle bu yüksek değer 50 Ω -cm'ye kadar düşürülmüştür (Danaher, et al., 1987). Değişik taban sıcaklıklarında elde ettiğimiz $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin öz direnci 10^6 Ω -cm mertebesinde dir. Dolayısıyla n-CdS/p- Cu_2S , n-CdS/p- CuInSe_2 ve n-CdS/p-CdTe gibi heteroeklem güneş pillerinde CdS tabakasının yerine daha düşük öz dirençli CdS:In filimleri pencere tabakası olarak kullanıldığında, ince filim heteroeklem güneş pillerinin verimliliğinin daha yüksek olacağını tahmin etmekteyiz.

Spray Pyrolysis metodu elde edilen materyallerin elementlerini içeren ısıtılmış tabanlar üzerine basınçlı azot gazı veya hava yardımıyla atomize edilerek belirli bir sürede püskürtülmesini sağlayan basit ve ekonomik metottur. Bu metotta, güneş pili için yüksek nitelikli ince yarıiletken filimler, sıvı junction güneş pilleri ve katıhal için yarıiletkenlerin fabrikasyonu düşük maliyet gerektirir. Bu nedenle yerel güneş pilleri için ince filimlerin kullanılmasını gerektiren çalışmalarda önemli rol oynar.

$T=280\pm 8^{\circ}\text{C}$, $300\pm 8^{\circ}\text{C}$ ve $320\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin I-V karakteristiğine baktığımızda; akımın değeri uygulanan potansiyelle artış göstermiştir. Yani burada lineer bir artış görülmektedir. Grafikteki doğruların eğimleri birbirine çok yakındır. Bu sebeple bu üç taban sıcaklığında elde edilmiş filimlerin uygulanan voltaja karşı akım değerindeki artışlar birbirine yakındır. Taban sıcaklıkları $20\pm 8^{\circ}\text{C}$ değilde $50\pm 8^{\circ}\text{C}$ artırılırsaydı, elde edilen filimlerde uygulanan voltaja karşı, akım değerindeki artışın değişik taban sıcaklıkları için farklı olacağını tahmin edebiliriz. Elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerin karanlıkta yapılan elektrik ölçümleri sonunda öz dirençlerinin 14×10^6 - 17×10^6 $\Omega\text{-cm}$ arasında değiştiği görülmüştür. Filimlerin akım-voltaj karakteristikleri karanlıkta, filimlerin indiyum kontakları arasına 0-60 voltluk d.c gerilimleri uygulanarak elde edilmiştir. $280\pm 8^{\circ}\text{C}$, $320\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin yasak enerji aralıkları sırasıyla 2,46 eV ve 2,45 eV olarak bulunmuştur.

Değişik taban sıcaklıklarında elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin x-ışınları spektrumu kırınım desenleri incelenmiştir. Bu filimlerin kristal yapıları genel olarak heksagonal CdS, tetragonal In_2S_3 , monoklinik In_6S_7 , ortorombik S ve InS olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bazı pikler ise hangi kristal yapıya ait oldukları tespit edilememiştir. Bu desenlerdeki piklerden $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ 'ün tek bir üçlü bileşik fazında değilde, CdS, InS ve S olarak tespit edilmiştir. X-Işını kırınım desenlerindeki piklerin biçimlerinden düşük sıcaklıkta filimlerin kristalleşmesi, yüksek sıcaklıktaki filimlerin kristalleşmesinden iyi olduğu görülmüştür. Çünkü yüksek taban sıcaklığındaki filimlerde pik şiddetleri düşük ve pik genişlikleri daha büyüktür. Ayrıca x-ışınları kırınım

desenlerinden $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerinin polikristal olduğu anlaşılmıştır.

$\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ materyalinin optik mikroskopta yüzeyleri önce tamamen taranıp daha sonra filimlerin yüzey fotoğrafları çekilmiştir. Bu yüzey fotoğraflarından düşük taban sıcaklığındaki filimlerde geometrik olmayan içi beyaz siyah lekeler filim yüzeyine rastgele dağılmışlardır. Taban sıcaklığı arttıkça içi beyaz siyah lekelerin geometrisinin iyice bozulduğu, çok küçük ve büyük siyah taneciklere ayrıldığı ve iç içe girmiş, beyaz lekelerin ortaya çıktığı ve filim yüzeyini kapladığı görülmüştür. Elde edilen $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}$ filimlerin renginin portakal sarıya yakın olduğu görülmüştür.



KAYNAKLAR

- Anderson, E.E., 1992, Katıhal Fiziğine Giriş, (Çev. S. Karaali), Ege Üniversitesi Yayınları, 113 s.
- Boughnot, J., Duchemin, S. and Savelli, M., 1986, Chemical Spray Pyrolysis of CuInSe₂ thin films, Solar Cells, Vol. 16, 221 - 236 p.
- Bube, H.R., 1979, Opening Remarks, Prog. Crystal Growth, Pergamon Press Ltd. Printed in Great Britain Vol. 1, 391-393 p.
- Cullity, B.D., 1966, x-rays, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu, 575 s.
- Danaher, W.J., Lyons, L.E. and Morris, G. C., 1985, Solar Energy Materials, Nort-Holland, Amsterdam, 137-148 p.
- Durlu, T.N, 1992, Katıhal Fiziğine Giriş, Ankara Üniversitesi, 147, 165 s.
- Gadare, K.M. and Lokhande, C.D., 1993, Formation of Cu_xS films through a chemical bath deposition process, vol. 229, 1-4 p.
- Gündüz, E., 1992, Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi Yayınları, 153 s.
- Hayashi, T., Nishukura, T., Suzuki, T. and Ema, Y., 1988, Formation and properties of In doped high Conductivity CdS film, J. Appl. Phys., Vol. 64, 3542 - 3550 p.
- Hurma, T., 1989, Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2, 17, 20 s.
- Kittel, C., 1976, Solid State Physics, John Wiley and Sons, 608 p.
- Krishnakumar, R., Subramanian, Y. and Lakshamann, A., 1987, Thin Film Preparation By Spray Pyrolysis for Solar Cells, Materials Chemistry and Physics, Vol. 16, 385-395 p.
- Köse, S., 1992, Spray Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen Cd_{1-x}Zn_xS Filimlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, 3, 6, 13, 18, 20, 33, 53 s.
- Lampkin, C.M., 1979, Aerodynamic of nozzles used in Spray Pyrolysis, Prog. Crystal Growth Charact, Pergamon Press Ltd. Printed, in Great Britain, Vol. 1, 405-416 s.

KAYNAKLAR (devam)

- Mott, N.F. and Davis, E.A., 1971, Processes in non. Crystalline Materials, Clarendon Press., Oxford. 135-137 p.
- Omar, M.A., 1975, Elementary Solid State Physics Principles and Applications, Addison-Wesley Publishing, Company, 275 p.
- Oral, M., 1979, Güneş Pilleri, Ege Üniversitesi yayınları, 29, 47 s.
- Pamplin, B.R., 1979, Spray Pyrolysis of ternary and quaternary Solar Cell Materials, Vol. 1, 395-403 p.
- Rudden, M.N. and Wilson, J., 1988, Elements of Solid State Physics, John Wiley and Sons Ltd. Chichester - Newyork, 91 p.
- Sze, S.M., 1981, Physics of Semiconductor Devices, by John Wiley and Sons Inc, Canada, 21 p.
- Siefert, W., 1984, Properties of thin In_2O_3 and SnO_2 Films Prepared by Corona Spray Pyrolysis, and Discussion of the Spray Pyrolysis Process, Thin Solid Films, Vol. 121, 275-282 p.
- Tomar, M.S. and Garcia, F.J., 1981 ZnO/P-CuInSe_2 Thin Film Solar Cell Prepared by Spray Pyrolysis, Prog. Crystal Growth charact, Vol. 4, 211 p.
- Yale, Y.M., Alan, L.F. and Richard, H.B., 1977, Applied Physics Letter, Vol. 30, 423-424 p.
- Yale, Y.M. and Bube, H.R., 1977, Properties of CdS Films Prepared by Spray Pyrolysis, Electrochem. Soc., Vol. 124, 1430 p.
- Zeyrek, S., 1996, Yarıiletkenlerde Optik Özellikler ve Tuzak Oluşumları, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, 7, 11, 13, 14, 17 s.