

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNCE YAYGI CdS ve CdSe YARI-İLETKENLERİN OPTİK ve
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ASUMAN AŞIKOĞLU BOZKURT

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MEHMET HİKMET YÜKSELİCİ**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNCE YAYGI CdS ve CdSe YARI-İLETKENLERİN OPTİK ve
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Asuman AŞIKOĞLU BOZKURT tarafından hazırlanan tez çalışması 28.06.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mehmet Hikmet YÜKSELİCİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet Hikmet YÜKSELİCİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hilmi ÜNLÜ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kubilay KUTLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Uğur YAHŞİ
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Tez çalışması YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAPK)'nın 26-01-01-01, 2011-01-01-DOP01 ve Devlet Planlama Teşkilatının 26-DPT-01-01-01 nolu projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca; bilgi, tecrübe ve önerileriyle bana yol gösterip her konuda desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. M. Hikmet Yükselici'ye en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bölüm Başkanımız sayın Prof.Dr. Kubilay Kutlu'ya yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen grup arkadaşlarım Dr. Çağdaş Allahverdi ve Damla Bulut'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında teknik destek ve malzeme yardımı aldığım sayın Kâzım Dedebeğ ve Erdoğanlar Alüminyum San. ve Tic. A. Ş.'e çok teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olup motive eden arkadaşlarım Arş.Gör.Dr. Ayşegül Çelik Bozdoğan, Yeter Çaltay, Arş.Gör.Dr. Nimet Yılmaz Canlı, Arş.Gör.Dr. Altan Bozdoğan, Arş.Gör. Mehmet Kılıç, Arş.Gör.Dr. Süreyya Aydın Yüksel, Dr. Fatih Ongül ve diğer tüm çalışma arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteğini esirgemeyen her zaman yanımda olan anne ve babama, uzakta olsa bile neşeme üzüntüme ortak olup beni destekleyen ablama, eşine ve neşe kaynağı olan yeğenim Kerem'e çok teşekkür ederim.

Beni her konuda cesaretlendiren ve destek olan, bana inanan ve güvenen sevgili eşim Levent Bozkurt'a sonsuz teşekkürler.

Haziran, 2013

Asuman AŞIKOĞLU BOZKURT

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT.....	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Orijinal Katkı	4
1.3.1 CBD ile Büyütülen İnce Yaygı CdS Sonuçları	4
1.3.2 PVD ile Büyütülen İnce Yaygı CdSe Sonuçları.....	5
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ.....	6
2.1 İnce Yaygı Kaplama Yöntemleri	10
2.1.1 CBD Yöntemi	10
2.1.2 PVD Yöntemi	10
2.2 Büyüme Mekanizması	11
2.3 Mie Saçılması	13
2.4 Optik Soğurma	16
2.5 Kuantum Büyüklük Etkisi	22
2.6 Yayınım Kontrollü Büyüme	23
2.7 Urbach Modeli	27
2.8 Raman Saçılması.....	31
2.9 Kristal Yapı.....	32
2.10 XRD Modellemesi	35
2.11 Williamson-Hall (WH) Analizi	36

BÖLÜM 3

DENEYSEL YÖNTEMLER	37
3.1 Numune Hazırlığı	37
3.2 Optik Geçirgenlik Deney Düzeneği.....	38
3.3 Foto Soğurma (Pump-Probe) Ölçüm Deney Düzeneği	41
3.4 XRD Ölçümleri.....	42
3.5 Raman Ölçümleri.....	42
3.6 SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Ölçümleri.....	42
3.7 AFM (Atomik Kuvvet Mikroskopu) Ölçümleri	43

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
4.1 Optik Soğurma Ölçümleri.....	44
4.1.1 Optik Soğurma Deney Düzeneğinin Kalibrasyonu	44
4.1.2 CdS Numunelerinin Optik Soğurma Ölçümleri	46
4.1.3 CdSe Numunelerinin Optik Soğurma Ölçümleri	47
4.2 Pump-Probe Ölçümleri	48
4.2.1 CdS Numunelerinin Foto Soğurma (Pump-Probe) Ölçümleri	48
4.3 XRD Ölçümleri.....	51
4.3.1 Kalibrasyon Numunesi Si ait XRD Ölçümü	51
4.3.2 CdS Numunelerinin XRD Ölçümleri	52
4.3.3 CdSe Numunelerinin XRD Ölçümleri.....	57
4.4 Raman Ölçümleri.....	60
4.4.1 Kalibrasyon Numunesi Si ait Raman Ölçümleri	60
4.4.2 CdS Numunelerinin Raman Ölçümleri	63
4.4.3 CdSe Numunelerinin Raman Ölçümleri.....	66
4.5 SEM Ölçümleri.....	69
4.5.1 CdS Numunelerinin SEM Ölçümleri.....	69
4.5.2 CdSe Numunelerinin SEM Ölçümleri.....	74
4.6 EDS(Energy Dispersive X Ray Spectrum) Ölçümleri.....	84
4.6.1 CdS Numunelerinin EDS(Energy Dispersive X Ray Spectrum) Ölçümleri	84
4.6.2 CdSe Numunelerinin EDS(Energy Dispersive X Ray Spectrum) Ölçümleri	85
4.7 AFM (Atomik Kuvvet Mikroskopu) Ölçümleri	89
4.7.1 CdSe Numunelerinin AFM Ölçümleri	89

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	91
5.1 CdS Numunesine ait Sonuçlar	91
5.1.1 Yasak Kuşak Enerjisinin Zamanla Değişimi.....	95
5.1.2 Urbach Enerjisi ve Yapısal Bozulma	97
5.1.3 Isıl İşlem İle Yasak Kuşak Enerjisinin Değişimi	98
5.1.4 XRD ve Raman Sonuçları	100
5.1.5 Foto Soğurma Ölçüm Sonuçları	102
5.2 CdSe Numunesine ait Sonuçlar	104

KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	118

SİMGE LİSTESİ

E_g	yasak kuşak enerji aralığı
α	soğurma katsayısı
ν	frekans
λ	dalga boyu
G	Gibbs serbest enerjisi
σ	yüzey gerilmesi
r_c	kritik yarıçap
k	Boltzmann sabiti
T	sıcaklık
R	yansıma katsayısı
T	geçirgenlik katsayısı
A	soğurma katsayısı
S	saçılma katsayısı
n	kırılma indisi
I	ışık şiddeti
C_{ext}	saçılma çarpanı
k	dalga vektörü
γ	elektiriksel geçirgenlik katsayısı (polarizability)
ε_c	malzemenin elektrik geçirgenliği
ε_M	havanın elektrik geçirgenliği
f_c	parçacıkların hacimsel oranı
F	Lorentz kuvveti
E	elektrik alan
B	manyetik alan
v	elektronun hızı
e	elektronun yükü
c	ışık hızı
P	elektronun momentumunu
m_0	elektronun etkin kütlesi
$W(r)$	örgünün periyodik potansiyeli
A	vektör potansiyeli
ϕ	skaler poansiyeli
$a_n(t)$	geçiş olasılığı
ω_{ml}	geçiş olasılığı

d_{ml}	dipol matris elemanı
S	Poynting vektörü
R	ortalama tane yarıçapı
$m_{e(h)}$	elektronların(deliklerin) etkin kütlesi
U_p	polarizasyon enerjisi
$x_{1,0}$	küresel Bessel fonksiyonunun birinci kökü
ρ	parçacıkların konsantrasyonu
D	difüzyon katsayısı
Q	molar aktivasyon enerjisi
R'	evrensel gaz sabiti
T	ısıtılma sıcaklığı
J	Akım yoğunluğu
E_u	Urbach enerjisi
OD	soğurma oranı
a, b, c	kristal eksenleri
h, k, l	ters örgü vektörleri
α, β, γ	kristal düzlemleri arasındaki açı
d_{hkl}	düzlemler arası mesafe
θ_{hkl}	hkl düzlemlerinden yansıma açısı
Z	atom numarası
μ	indirgenmiş kütle
I_{bk}	cam altlıktan kaynaklanan saçılmalar
I_{azami}^{hkl}	θ_{hkl} 'deki azami şiddet
m_{hkl}	yozluk çarpanı (multiplicity)
LP	Lorentz saçılma çarpanı
F_{hkl}	saçılma yapı çarpanı
f_i	atomik saçılma çarpanı
σ_R	tane büyüklük dağılımı
$\Delta(2\theta_{hkl})$	yarı yükseklikteki tam genişlik
K	ters örgü uzayındaki dalga sayısı
ϵ	gerilme

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Optik Soğurma Spektroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi
CBD	Kimyasal Banyo Yöntemi
CdS	Kadmiyum Sülfür
CdSe	Kadmiyum Selen
EDS	Energy Dispersive X Ray Spectrum
FWHM	Yarı Yükseklikteki Tam Genişlik
LO	Boyuna Optik Fonon
OİFT	Organik ince yaygı transistör
PVD	Fiziksel Buharlaştırma Yöntemi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
TO	Enine Optik Fonon
WKB	Wentzel Kramers ve Brillouin

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Güneş pilini oluşturan temel yapılar [1]. 8
Şekil 2. 2	Yarı-iletken bir malzemenin enerji-kuşak yapısı [32]. 9
Şekil 2. 3	Heterojen çekirdekleşmede, parçacığın sıvı fazdan (α) katı faza (β) geçerken herhangi bir yüzey ile θ açısı yaparak büyümesi. 12
Şekil 2. 4	Direk geçişli yarıiletkenin iletkenlik ve değerlik kuşağı grafiği [40]. 22
Şekil 2. 5	$t=5, 10, 15, 20, 25$ ve diğer tüm katsayılar bir olduğu durumda eşitlik (2.67)'e göre x ile ρ 'nun değişimi. 25
Şekil 2. 6	Sabit $\rho=50$ değerine karşılık gelen x değerlerinin $t0.5$ ile değişimi. 26
Şekil 2. 7	Elektrik alan olmadığı durumda (a) ve elektrik alan varlığında (b) şematik olarak enerji kuşak yapısı [48]. 27
Şekil 2. 8	Rezonans Raman saçılmasının basit olarak gösterimi [52]. 32
Şekil 3. 1	CBD yöntemi ile ince yaygı hazırlama deney düzeneği. 38
Şekil 3. 2	Tungsten Halojen lamba (UV) soğurma deney düzeneği. 40
Şekil 3. 3	Foto soğurma (Pump-probe) ölçüm deney düzeneği. 42
Şekil 4. 1	Oriel 6035 kalem tipi Hg-Ar kalibrasyon lambasının, Oriel Cornerstone 74000 model 1/8m monokromatör kullanılarak ölçülen dalgaboyu şiddet grafiği. 45
Şekil 4. 2	Oriel 6035 kalem tipi Hg-Ar kalibrasyon lambasının, ölçülen dalga boyu ile gerçek dalga boyu değeri arasında çizilen kalibrasyon grafiği. 45
Şekil 4. 3	Farklı kalınlıklarda CBD yöntemi ile hazırlanan ince yaygı numunelerin OD-enerji grafiği: 1→10, 2→16, 3→22, 4→28, 5→34, 6→40, 7→60, 8→90, 9→150 ve 10→200 dakika kaplama süresi [67]. 46
Şekil 4. 4	Farklı kalınlıklarda PVD yöntemi ile hazırlanan ince yaygı numunelerin OD-enerji grafiği: 1→50 nm, 2→150 nm, 3→250 nm, 4→350 nm, 5→450 nm yaygı kalınlığı [68]. 47
Şekil 4. 5	Farklı kalınlıklarda (1→10, 2→16, 3→22, 6→40, 9→150 dakika) CBD CdS ince yaygı numunelerin, He-Cd lazerin 441.6 nm dalga boyunda 35 mW gücünde dalga boyu ile uyarılması ile elde edilen foto soğurma ölçüm sonucu [69]. 48
Şekil 4. 6	Farklı kalınlıklarda (1→10, 2→16, 3→22, 6→40, 9→150 dakika) CBD CdS ince yaygı numunelerin, Ar ⁺ lazerin 488 nm dalga boyunda 31.5 mW gücünde dalga boyu ile uyarılması ile elde edilen foto soğurma ölçüm sonucu [69]. 49
Şekil 4. 7	Farklı kalınlıklarda (1→10, 2→16, 3→22, 6→40, 9→150 dakika) CBD CdS ince yaygı numunelerin, Ar ⁺ lazerin 488 nm dalga boyunda 63 mW gücünde dalga boyu ile uyarılması ile elde edilen foto soğurma ölçüm sonucu [69]. 49

Şekil 4. 8	Farklı kalınlıklarda (1→10, 2→16, 3→22, 6→40, 9→150 dakika) CBD CdS ince yaygı numunelerin, Ar ⁺ lazerin 514.5 nm dalga boyunda 31.5 mW gücünde dalga boyu ile uyarılması ile elde edilen foto soğurma ölçüm sonucu [69].	50
Şekil 4. 9	Farklı kalınlıklarda (1→10, 2→16, 3→22, 6→40, 9→150 dakika) CBD CdS ince yaygı numunelerin, Ar ⁺ lazerin 514.5 nm dalga boyunda 63 mW gücünde dalga boyu ile uyarılması ile elde edilen foto soğurma ölçüm sonucu [69].	50
Şekil 4. 10	Si ait XRD ölçüm sonucu.	51
Şekil 4. 11	Cam lamel üzerinde 10 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait XRD ölçüm sonucu.	54
Şekil 4. 12	Cam lamel üzerinde 16 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait XRD ölçümü sonucu.	54
Şekil 4. 13	Cam lamel üzerinde 22 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait XRD ölçümü sonucu.	55
Şekil 4. 14	Cam lamel üzerinde 40 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait XRD ölçümü sonucu.	55
Şekil 4. 15	Cam lamel üzerinde 150 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait XRD ölçümü sonucu.	56
Şekil 4. 16	Cam lamel üzerinde büyütülen 50 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe'e ait XRD ölçümü ve modelleme (noktalı) sonuçları [68].	58
Şekil 4. 17	Cam lamel üzerinde büyütülen 250 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe'e ait XRD ölçümü ve modelleme (noktalı) sonuçları [68].	58
Şekil 4. 18	Cam lamel üzerinde büyütülen 450 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe'e ait XRD ölçümü ve modelleme (noktalı) sonuçları [68].	59
Şekil 4. 19	Spektrograf giriş penceresi 65 µm olduğu durumda, deney sistemi içerisinde bulunan Si kalibrasyonuna ait Raman spektrumu.	60
Şekil 4. 20	Spektrograf giriş penceresi 20 µm olduğu durumda Si'a ait Raman spektrumu.	61
Şekil 4. 21	Spektrograf giriş penceresi 65 µm olduğu durumda Si'a ait Raman spektrumu.	61
Şekil 4. 22	Spektrograf giriş penceresi 65 µm olduğu durumda Si ile birlikte 532 nm dalga boyunda lazere ait Raman spektrumu.	62
Şekil 4. 23	Spektrograf giriş penceresi 65 µm olduğu durumda Si ile birlikte 532 nm dalga boylu lazer kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği.	62
Şekil 4. 24	Cam lamel üzerinde 10 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu.	63
Şekil 4. 25	Cam lamel üzerinde 16 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu.	64
Şekil 4. 26	Cam lamel üzerinde 22 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu.	64
Şekil 4. 27	Cam lamel üzerinde 40 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu.	65
Şekil 4. 28	Cam lamel üzerinde 150 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu.	65
Şekil 4. 29	CdSe toz numuneye ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu [68].	67
Şekil 4. 30	150 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu [68].	67

Şekil 4. 31	250 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu [68].....	68
Şekil 4. 32	350 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu [68].....	68
Şekil 4. 33	10 dakika süre ile cam lamel üzerinde büyütülen ince yaygı CdS numunesine ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 7500x, 7500x ve 15000x.	70
Şekil 4. 34	40 dakika süre ile cam lamel üzerinde büyütülen ince yaygı CdS numunesine ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 13000x, 5000x, 10000x ve 10000x.	71
Şekil 4. 35	10 dakika süre ile cam lamel üzerinde büyütülen ince yaygı CdS numunesine ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 10000x, 5000x ve 3000x.	72
Şekil 4. 36	40 dakika süre ile cam lamel üzerinde büyütülen ince yaygı CdS numunesine ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 5000x, 10000x, 3000 ve 3000x.	73
Şekil 4. 37	50 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 35000x ve 50000x.....	75
Şekil 4. 38	150 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 50000x, 50000x ve 45000x.	76
Şekil 4. 39	350 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 50000x, 30000x ve 30000x.	77
Şekil 4. 40	450 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 15000x ve 30000x.....	78
Şekil 4. 41	50 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 30000x, 75000x ve 50000x.	79
Şekil 4. 42	150 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 50000x ve 30000x.....	80
Şekil 4. 43	250 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 30000x ve 50000x.....	81
Şekil 4. 44	350 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 50000x ve 30000x.....	82

Şekil 4. 45	450 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 30000x.	83
Şekil 4. 46	40 dakika süre ile cam lamel üzerinde büyütülen ince yaygı CdS numunesine ait EDS sonucu (altta) ve ölçüm alınan bölge (üstte).	84
Şekil 4. 47	50 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe numunesine ait EDS ölçüm sonucu (altta) ve ölçüm alınan bölge (üstte).	86
Şekil 4. 48	450 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe numunesine ait iki farklı bölgeden [(a) [68] ve (b)] alınan EDS ölçüm sonucu (altta) ve ölçüm alınan bölge (üstte).	88
Şekil 4. 49	250 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe numunesinin yüzeyden AFM görüntüsü.	89
Şekil 4. 50	250 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe numunesinin yandan AFM görüntüsü.	90
Şekil 5. 1	$(OD \times h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre çizilen grafiği ve yasak kuşak enerjisinin (E_g) belirlenmesi [48].	92
Şekil 5. 2	Büyüme süresine bağlı olarak yasak kuşak enerjisinin (E_g) değişim grafiği [67].	92
Şekil 5. 3	Büyüme süresine bağlı olarak Urbach (E_u) enerjisinin ve yapısal düzensizliğin (X) değişim grafiği [67].	93
Şekil 5. 4	Farklı kalınlıklı ince yaygı CBD CdS numuneleri için, yasak kuşak enerjisinin altındaki enerjilerde, deneysel (noktalı) ve modelleme (düz çizgi) sonucu elde edilen OD grafikleri [48].	94
Şekil 5. 5	İnce yaygı CBD CdS numunelerinin, büyüme zamanına bağlı olarak mikro elektrik alanın değişim grafiği. Mikro elektrik alan ile büyüme zamanı $F(kV/mm)=3.4 \times [t(dakika)]^{-0.32}$ denkleminde göre azalmaktadır [48].	95
Şekil 5. 6	150 dakika süre ile kaplanan ince yaygı CdS numunesinin, ısıtma işlem sıcaklığı ile yasak kuşak enerjisinin değişimi. Düz çizgi doğrusal fit olup eğimi $2 \times 10^{-3} \text{ eV}^\circ\text{C}^{-1}$ [67].	99
Şekil 5. 7	$1000/T(K)$ ile eşitlik (5.14)'ün sol tarafının logaritmasının $\ln\{\dots\}$ değişimi [67].	100
Şekil 5. 8	441.6 nm dalga boylu lazer ile uyarılan 10, 16, 22, 40 ve 150 dakika süre ile kaplama yapılmış numunelerin, kaplama süresi ile kazanç değişim grafiği. Düz çizgi doğrusal fit yapılarak elde edilmiştir [69].	102
Şekil 5. 9	488 nm dalga boylu lazer ile iki farklı enerjide uyarılan 10, 16, 22, 40 ve 150 dakika süre ile kaplama yapılmış numunelerin, kaplama süresi ile kazanç değişim grafiği. Düz çizgi doğrusal fit yapılarak elde edilmiştir [69].	103
Şekil 5. 10	514.5 nm dalga boylu lazer ile iki farklı enerjide uyarılan 10, 16, 22, 40 ve 150 dakika süre ile kaplama yapılmış numunelerin, kaplama süresi ile kazanç değişim grafiği. Düz çizgi doğrusal fit yapılarak elde edilmiştir [69].	103
Şekil 5. 11	Enerji ile optik soğurma değerinin doğal logaritması alınarak elde edilen doğrusal fit grafiği [68].	105
Şekil 5. 12	Yaygı kalınlığı ile Urbach enerjisinin değişim grafiği [68].	105
Şekil 5. 13	50 nm (o), 250 nm (+) ve 450 nm kalınlıklı(x) PVD CdSe numunelerine ait Williamson Hall grafiği. Grafikteki eğriler, eşitlik (2.64) ile herbir kalınlığa ait veri noktalarının fit eğrileridir [68].	109

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Cd, S ve Se atomlarına ait XRD saçılma çarpanı katsayıları [59].	34
Çizelge 4. 1 Kübik yapı CdS için saçılma çarpanı, azami şiddet değeri (I_{azami}^{hkl}) ve kullanılan sabit değerleri.	53
Çizelge 4. 2 Altıgen yapı CdS için saçılma çarpanı, azami şiddet değeri (I_{azami}^{hkl}) ve kullanılan sabit değerleri.	53
Çizelge 4. 3 Altıgen yapı CdSe için eşitlik (102) kullanılarak hesaplanan azami şiddet (I_{azami}^{hkl}) ve kullanılan sabit değerleri.	57
Çizelge 5. 1 İnce yaygı CdS numunelerinin deneysel ve hesaplama sonucu elde edilen değerleri [48].	101
Çizelge 5. 2 Şekil 4.16-18'deki ince yaygı CdSe XRD spektrumlarına fit yapılarak elde edilen değerler [68].	107
Çizelge 5. 3 XRD sonuçlarının modellenmesi sonucu elde edilen ortalama yarıçap, büyüklük dağılımı ve gerilme değerleri [68].	108
Çizelge 5. 4 Farklı yöntemlerle hesaplanan tane büyüklüğü değerleri ve farklı kalınlıklardaki ince yaygıların Urbach enerjisi değerleri [68].	109

İNCE YAYGI CdS ve CdSe YARI-İLETKENLERİN OPTİK ve YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Asuman AŞIKOĞLU BOZKURT

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Hikmet YÜKSELİCİ

Bu tez çalışmasında sırasıyla fiziksel vakum buharlaştırma (PVD-physical vapor deposition) ve kimyasal banyo yöntemleri (CBD-chemical bath deposition) ile üretilen grup II-VI kadmiyum selen (CdSe) ve kadmiyum sülfür (CdS) ikili bileşik yarı-iletken ince yaygıların optik ve yapısal özellikleri Optik Soğurma, Foto-soğurma, Raman, X-ışınları kırınımı spektroskopisi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) yöntemleri ile araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar etkin kütle varsayımı altında kuantum kuşatma etkisi, Urbach modeli, Mie saçılması, fonon kuşatması, Grüneisen modeli, Williamson Hall ve Warren Yaklaşımları, yayılım kontrollü büyüme kuramsal yöntemleri kullanılarak irdelenmiştir. Mo küvet içerisine konulan toz CdSe, küvet içinden geçirilen yüksek akım ile vakum altında buharlaştırılarak, 50 nm'den 450 nm'ye kadar farklı kalınlıklarda CdSe ince yaygılar cam altlıklar üzerinde büyütülmüştür. Kimyasal banyo yöntemi ile CdS ince yaygılar ise; sıcaklığı, pH'ı ve dakikada karıştırma hızı kontrol edilen ve esas olarak tiyoüre ve kadmiyum sülfatdan oluşmuş reaksiyon kabında, zamana bağlı olarak kaplama kalınlığının doğrusal arttığı varsayımı ile mikrometre mertebesinde çeşitli kalınlıklarda cam altlık üzerinde büyütülmüştür.

Kimyasal banyo yöntemi ile büyütülen CdS ince yaygıların, optik geçirgenlik ölçümlerinin ayrıntılı incelenmesi sonucu, yaygı kalınlığı arttıkça yasak kuşak enerji aralığının azaldığı ve uzun dalga boyu optik soğurma kuyruğunun daraldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen ince yaygilara 250-400 °C arasında ısı işlem uygulanması ile yasak kuşak enerji aralığı artmaktadır. Büyümeyi kontrol eden bileşenin sülfür olduğu değerlendirilmiş ve aktivasyon enerjisi 46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Optik soğurma kuyruk genişliğinin Urbach enerjisi ile orantılı olduğu ve kristal düzensizliğinden kaynaklandığı varsayımından hareketle kusurlardan kaynaklanan mikroelektrik alanlar altında bükülen kristalin enerji kuşakları için Wentzel Kramers ve Brillouin (WKB) yaklaşımı altında Schrödinger denklemi çözülmüş ve, mikro elektrik alanı ve kristal düzensizliği arasında doğru orantılı bir ilişki olduğu sonucu elde edilmiştir. İnce yaygı CdS'ün depolama süresi 10 dakikadan 150 dakikaya artarken, mikro elektrik alan 2240 kV/mm mertebesinde 820 kV/mm'ye, düzensizlik % 55'den % 35'e ve Urbach enerjisi 600 meV'dan 400 meV'a azalmaktadır. CdS ince yaygıların XRD deseni ölçülmüş, yapılan analiz sonucu kristal yapının kübik ve altıgen karışımı olduğu tespit edilmiştir. XRD ve Raman ölçümlerindeki kaymalardan sıkıştırma gerilme değerinin 10^{-3} mertebesinde olduğu görülmüştür.

Fiziksel buharlaştırma yöntemi ile büyütülen CdSe ince yaygı yarı-iletkenlerin optik soğurma spektrumlarında, soğurmanın başladığı enerjinin artan yaygı kalınlığı ile kırmızıya kaydığı ve uzun dalga boyu soğurma kuyruğunun daraldığı gözlemlenmiştir. Optik soğurma spektrumlarından yaygı kalınlığı 50 nm'den 450 nm'ye artarken, Urbach enerjisinin 430 meV'dan 200 meV'a azalmaktadır.

Büyütülen CdSe ince yaygı altıgen kristal yapıyı işaret eden XRD desenine sahiptir. XRD deseni esas olarak gerilme, sonlu kristal büyüklüğü (tane) ve cihaz hatasından kaynaklanan etkilerden dolayı genişlemektedir. Williamson Hall yaklaşımı ile bu etkiler birbirinden ayrılmış ve ortalama tane büyüklüğü için yaygı kalınlığının 50 nm'den 450 nm'ye değişmesiyle tane yarıçapının 6 nm'den 12 nm'ye arttığı ve gerilmenin çekme ve sıkıştırma karakterinde 10^{-3} mertebesinde olduğu sonucu elde edilmiştir. Bu sonuç Raman saçılması ölçümleri ile doğrulanmıştır. Gözlemlerimiz CdSe ince yaygıların Raman kiplerinin, artan yaygı kalınlığı ile 2 cm^{-1} dalga sayısı kadar kırmızıya kaydığını ortaya koymuştur. Raman titreşim kipleri, bileşimin değişmediği bir kristalde fonon kuşatması ve gerilme nedeni ile sırasıyla kırmızıya ve kırmızı/maviye kaymakta olduğu diğer araştırmacıların yaptıkları çalışmalardan ortaya çıkmıştır. Ayrıca yaygı kalınlığı 50 nm'den 450 nm'ye artarken [002] düzlemleri için gerilme değeri % 45 oranında azalmaktadır.

Tez çalışmasına konu olan araştırmalar SCI kapsamındaki uluslararası Semiconductor Science and Technology dergisinde 2011 yılında ve Materials Research Bulletin dergisinde 2013 yılında yayınlanmış olup bir diğer makale Solar Energy Materials ve Solar Cells dergisine 2013 yılında sunulmuştur. Tez çalışması YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAPK)'nın 26-01-01-01, 2011-01-01-DOP01 ve Devlet Planlama Teşkilatının 26-DPT-01-01-01 nolu projeleri ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: CdS, CdSe, kimyasal banyo yöntemi, fiziksel buharlaştırma yöntemi, optik soğurma spektroskopisi, Urbach enerjisi, gerilme.

ABSTRACT

A STUDY OF OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF THIN FILM CdS AND CdSe SEMICONDUCTORS

Asuman AŞIKOĞLU BOZKURT

Department of Physics

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mehmet Hikmet YÜKSELİCİ

In this thesis work, Chemical Bath Deposited (CBD) CdS and thermally evaporated (PVD: Physical Vapor Deposition) CdSe were studied through optical and structural characterizations which include optical absorption, Photo-absorption, Raman spectroscopies and X-ray diffraction (XRD) Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM). The experimental results were interpreted with the help of effective mass theory under quantum size effect, Urbach law, Mie scattering, phonon confinement, Grüneisen model, Williamson Hall and Warren approaches, diffusion limited growth.

CdSe thin films were deposited on glass substrates by evaporation CdSe powder in Mo boat subjected to high direct current so that different thickness films in the range between 50-450 nm were deposited in vacuum. CdS thin films were deposited on glass substrates inside a chemical bath of a mixture of thiourea and cadmium sulfate under stirring whose temperature and pH value were monitored.

Optical transmission measurements on thin film CdS show that the asymptotic band gap energy is red shifted while the long wavelength optical absorption tail narrows with increasing thickness assumed to be proportional to deposition time. CdS thin films were heat-treated at between 250-400 °C. Ex-situ room temperature optical transmission measurements show that the band gap energy increases nearly linearly with temperature for heat-treated samples.

The upshift of band gap energy with heat-treatment depending on temperature might be explained by out-diffusion of sulfur which controls the granular growth of thin film structure. An activation energy of 46 kJ/mol was calculated.

As regard to CBD CdS based on the assumption that the long wavelength optical absorption tail width which is proportional to the Urbach Energy originates local micro electric fields due to the crystalline disorder, the Schrödinger Equation under linear electric field is solved by using WKB. The calculation shows that the disorder proportional to micro electric field decreases with increasing thickness. The micro electric field decreases from 2240 to 820 kV / mm and Urbach energy 600 to 400 meV as the deposition time increases from 10 to 150 minutes. The XRD peaks are consistent with a cubic (zincblende) and hexagonal (wurtzite) crystal growth. The shift in XRD peak positions with deposition is related to a compressive strain on films on the order of 10^{-3} consistent with the strain values extracted from Raman results.

It was observed that the onset of the absorption energy shifted to red wavelength and the long wavelength absorption tail became narrower with increasing thickness for CdSe semiconductor thin films grown by PVD method. Urbach energy determined from their optical absorption spectra decreased from 430 to 200 meV with increasing film thickness from 50 nm to 450 nm.

The XRD patterns of CdSe thin films growth by vacuum evaporation method showed hexagonal crystal structure. XRD pattern broadens due to mainly stress, finite grain size and the instrumental error. Such effects were separated with Williamson Hall approach and it was obtained that grain radius increased from 6 to 12 nm while the film thickness was changing from 50 to 450 nm, and the strain having tensile and compression character was calculated as in the order of 10^{-3} . This result was confirmed by Raman scattering measurements. Our observations revealed that Raman modes for CdSe thin films shifted to red by 2 cm^{-1} with increasing thickness. The works of other researchers revealed that Raman vibration modes without any change in the crystal composition shifted to red and red/blue, respectively, due to phonon confinement and strain in the crystal. In addition, strain value for [002] planes decreased 45% while film thickness increased from 50 to 450 nm.

The work presented in this thesis is published in two SCI papers: Semiconductor Science and Technology in 2011 and Materials Research Bulletin in 2013. Another paper is submitted to Solar Energy Materials and Solar Cells and is currently under evaluation. The thesis work is supported by Yildiz Technical University Scientific Research Projects Coordination under poject numbers: 26-01-01-01, 2011-01-01-DOP01 and DPT (State Planning Organization) under project number: 26-DPT-01-01-01.

Keywords: CdS, CdSe, chemical bath deposition, physical vapor deposition, optical absorption spectroscopy, Urbach energy, strain.

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Organik, kristal veya hibrid ince yaygı malzemeler; gaz, basınç ve sıcaklık algılayıcı dedektörler, holografik veri kaydetme, silinmeden saklama ve iki veya üç boyutlu görüntüleme, güneş pilleri vb gibi birçok alanda teknolojik uygulama potansiyeline sahiptir. İnce yaygı yarı-iletken ZnO, etanol gazını hassas olarak algılayan bir dedektör görevi yapabilir. Organik ince yaygı transistör (OIİFT)'den oluşan algılayıcılar, gaz moleküllerinin OIİFT ile bağ oluşturması sonucu ortaya çıkan değişikliği kolayca elektrik sinyaline dönüştürebilirler. OIİFT'lerin sıvı akışkan ortamlarda da çalışabilecekleri ve algılama işlevlerini sürdürebilecekleri gösterilmiştir. Bir dielektrik malzeme ve kararlı bir organik yarı-iletken den oluşan düşük gerilimde çalışan ve bu nedenle suyun hidrolizine neden olmayan OIİFT'in pH değişimlerini, su içindeki düşük yoğunluklu kimyasalları algılayabildiği anlaşılmıştır. Esas olarak organik ince-yaygı yarı-iletken malzemeden yapılmış insan derisi hassasiyetinde basınç algılayan esnek ve yapay elektronik cilt (e-cilt) önemli bir teknolojik araştırma konusudur. E-cilt'e, basınç algılamaya ek olarak, sıcaklık algılama ve bulunduğu üç boyutlu yüzeyin şeklini alabilme özelliklerinin eklenebileceği gösterilmiştir. İletişim teknolojilerindeki ilerlemeler bilginin uzun süreli ve bozulmadan düşük maliyetli olarak saklanmasına olan talebi her geçen gün arttırmaktadır. Bunun yanında, özellikle tarayıcı, bilgisayar yardımlı tomografi ve manyetik rezonans görüntüleme gibi aygıtlar üç boyutlu bilgi içerir, hekim veya son kullanıcı 3 boyutlu bilginin ekran üzerinde düz görüntüsüne bakmak zorundadır. Ancak fotokırıncı ince yaygı polimerler bilgilerin üç boyutlu olarak görüntülenebilmesine izin verir. CdTe yarı-iletkeninin güneş pillerinde kullanılabilecek ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme bakımından en verimli malzeme olduğu

artık anlaşılmıştır. İnce yaygı CdTe teknolojisi, elektrik enerjisini watt başına yaklaşık 1.5 TL nin altında bir maliyet ile üretebilme potansiyeline sahiptir. ANTEC Solar GmbH yılda 100 000 m² yüzey alanına ulaşan ince yaygı CdTe modüllerinin üretilmesi işini 2002 yılından beri sürdürmektedir. Güneş enerjisi, yeryüzünde şiddeti <1100 W/m² olan yenilenebilir çevre dostu bir enerjidir [1]. CdTe ile bir pn kavşağı oluşturabilecek en uygun malzemelerden biri ince yaygı CdS yarı-iletken pencere malzemesidir [2-4].

İnce yaygı CdS üretmek için kullanılan en ucuz ve verimli yöntemlerden biri kimyasal banyo yöntemi (CBD) (Chemical Bath Deposition)'dir [5-10]. Son iki yıldır CBD CdS ince yaygıların optik ve yapısal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Mahanty ve arkadaşları Cd/S oranının artması ile büyütülen yaygı kalınlığının azaldığını ve buna bağlı olarak yasak kuşak enerjisinin nasıl değiştiğini incelemiştir [11]. Ramaiah ve arkadaşları Scherrer's denklemini kullanarak XRD sonuçlarını analiz etmişler ve azalan S konsantrasyonu ile parçacık boyutunun azaldığını ve en küçük değerinin ~3 nm olduğunu göstermişlerdir [12]. Rakhshani ve Azab optik soğurma spektroskopisi ve XRD çalışmalarından düzlemler arası mesafe ve yasak kuşak enerji aralığının, yaygı kalınlığı ile değişimini incelemiştir. Yaygı kalınlığının artması ile yasak kuşak enerji aralığı azalmaktadır ve ince yaygı [002] hegzagonal yapının düzlemler arası mesafesinin, külçe yapıdaki değerinden daha küçük olduğunu göstermişlerdir ve bunun nedenini çekme (tensile) gerilimi olarak açıklamışlardır [13].

CdSe nanokristaller ise; sıvı, plastik ya da cam içerisinde oluşturularak ilaç, biyoteknoloji ve doğrusal olmayan optik cihazların uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Külçe yapı içerisinde oluşturulan yarıiletken nanokristallerin büyüklüğü nanometre mertebesine indiğinde kristal malzeme yeni optik ve elektronik özellikler kazanır. Enerji düzeyleri atomdaki gibi kuantize olur ve seviyeler arası enerji farkı nanokristal boyutunun azalması ile genişler. Ancak güneş pili uygulamalarında CdSe ince yaygıların kullanımı çok yaygın değildir [14-17]. İnce yaygı güneş panellerinin büyük bir kısmı hidrojenleşmiş amorf (a-Si:H) ve mikro kristal (c-Si:H) silikon teknolojisine dayanmaktadır. Fakat, fotovoltaiik endüstride bir malzemenin kullanılabilmesi için üretim maliyetinin watt başına 1 €'nun altına düşürülmesi gerekmektedir. Si tabanlı ince yaygıların üretim fiyatları yüksektir. Piyasada istenilen yüksek güç oranlarının elde etmek için Cd chalcogens gibi öteki güneş pili malzemeleri araştırılmalıdır [18]. CdTe fotovoltaiik ince yaygı pil üretimi yapan firmalardan "First Solar" firması her yıl yaklaşık 1 GW üretimi ile bu konuda ön sıralarda yer almaktadır

[19]. Her yıl bu araşırmalara yatırım yapılmasına rağmen, güneş enerjisiği elektrik enerjisine dönüştürme verimi düşüktür. Diğer yandan, nano yapılı fotovoltaiğ güneş pillerinin güneş enerjisiği elektrik enerjisine dönüştürme verimi klasik Shockley ve Quisser limiti olan % 32’den daha büyüktür. Nano kristalin tanecik büyüklüğünün azalması ile yasak kuşak enerji aralığının maviye kayması olarak tanımlanan kuantum büyüklük etkisi CdSe nanoyapılarda incelenmiştir [20-22]. Ancak, dalga fonksiyonlarının örtüşmesi nedeniyle kuantum noktası içerisindeki uyarılmış elektron ve deliğin hızlı bozunması ve böylece CdSe ile daha geniş bir bant aralığına sahip yarıiletken olan TiO₂’nin bir araya getirilmesi ile, CdSe ve TiO₂ arasındaki elektron transferi yoluyla yüklerin rekombinasyonu gerçekleşmektedir [23]. CdSe nanokristallerin, güneş pillerine uygulanması daha önce yapılan araştırmalara meydan okumaktadır. CdSe ince yaygılar için CBD [24, 25], “spray pyrolysis” [26], fiziksel buharlaştırma yöntemi (PVD physical vapor deposition) [27], “electro-deposition” [28-30] ve pşkrtme (sputtering) [31] gibi çeşitli ince yaygı büyütme yöntemleri mevcuttur. Esparza-Ponce ve arkadaşları [24]; kimyasal banyo yöntemi ile hazırladıkları CdSe ince yaygıları SEM, XRD ve ABS spektroskopisi ile incelemişler ve elde ettikleri XRD sonuçlarını fit yaparak kristal büyüklüğünü 2R_{ort}=22 nm olarak hesaplamışlardır. Kle yapıdaki CdSe için ortalama eksiton Bohr yarıçapı a_b=2.8 nm’dir ve R_{ort}>>a_b=2.8 nm olduğundan dolayı yük taşıyıcılarının kuantum kuşatma etkisi zayıftır. Bu yüzden, büyüme zamanının artması ile gerilimden kaynaklı asimtotik soğurma kuyruğu 15 meV’dan az kaymaktadır. Simurda ve arkadaşları [25]; kimyasal banyo yöntemi ile büyüttükleri nanometre boyutunda tanecikli ince yaygı CdSe kristallerini, yüksek znrlkl geçirgenlik elektron mikroskopisi ve optik geçirgenlik spektroskopisi yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir.

1.2 Tezin Amacı

Kimyasal banyo yöntemi (CBD) ile büyütülen ince yaygı CdS yarıiletkenler ile ısı buharlaştırma yöntemi (PVD) ile vakum altında büyütülen ince yaygı CdSe yapıların optik ve yapısal özelliklerinin ortaya konularak, teknolojik uygulama sahasını genişletmek ve bunu yaparken optik yöntemlerle malzemenin tanımlanmasının katıhal fiziği öngörülerinden nasıl yararlanılabileceğini araştırmak tezin genel amacı olarak düşünülebilir.

1.3 Orijinal Katkı

CBD yöntemi ile büyütülen CdS ince yaygı ve PVD yöntemi ile büyütülen CdSe ince yaygıların optik ve yapısal özellikleri; optik soğurma, Raman, XRD, SEM ve AFM yöntemleri ile kuantum büyüklük etkisi, difüzyon büyüme, Mie saçılması, Urbach kuralı ve Grüneisen yaklaşımları altında incelenmiştir. Cd chalcogensler ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma olmasına rağmen bu çalışmalar çoğunlukla sıcaklık, pH, bileşenlerin konsantrasyon değişimleri ve süre ile optik özelliklerin nasıl değiştiğini araştıran çalışmalardır. Aşağıda iki farklı yöntem ile büyütülen ince yaygı CdS ve CdSe numunelerinin sonuçları görülmektedir.

1.3.1 CBD ile Büyütülen İnce Yaygı CdS Sonuçları

CBD yöntemi ile cam altlık üzerinde büyütülen ince yaygı CdS'lerin optik soğurma (ABS), XRD, Raman ve SEM ölçümleri ile analizleri yapılmıştır. ~60 °C banyo sıcaklığında CBD yöntemi ile ince yaygı CdS'ler, 10 dakikadan 200 dakikaya artan farklı sürelerde cam altlık üzerine büyütülmüştür. Artan süre ile birlikte optik soğurma kıyısının ~1 eV kırmızıya kaydığı ve Urbach kuyruk genişliğinin 520 MeV'dan 370 MeV'a azaldığı görülmüştür. Artan ısı işlen sıcaklığı ile yasak kuşak enerji aralığının arttığı ve yasak kuşak enerjisinin ~0.5 eV maviye kaydığı ve sülfür difüzyonu ile tane boyutunun 7.6 nm'den 2.2 nm'ye azaldığı görülmüştür. Kuantum büyüklük etkisi ve Arrhenius bağıntısı birleştirilerek ısı işlem ile gerçekleşen sülfür difüzyonu için aktivasyon enerjisi 46 kJ mol⁻¹ hesaplanmıştır.

CBD CdS ince yaygıların büyüme zamanlarına bağlı olarak gerilmenin değişimi Raman ve XRD spektroskopisi ile incelenmiştir. XRD piklerinin modellenmesi ile sıkıştırma gerilmesinin, yaygı kaplama süresi 10 dakikadan 150 dakikaya artarken 9.55×10^{-3} 'den 3.48×10^{-3} 'e azaldığı hesaplanmıştır ve Grüneisen modeli kullanılarak Raman spektrumlarında LO titreşimlerinin kaymaları ile hesaplanan gerilme değerinin, bu değerle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca optik soğurma ölçümlerinden yaygı kaplama süresi 10 dakikadan 150 dakikaya artarken tane yarıçapı 1.20 nm'den 3.60 nm'ye artmaktadır ve Raman ölçümlerinden hesaplanan tane yarıçapı değeri nm mertebesinde olup bu değerlerle uyum içerisindedir.

1.3.2 PVD ile Büyütülen İnce Yaygı CdSe Sonuçları

PVD yöntemi ile cam altlık üzerinde 50 nm'den 450 nm'ye değişen farklı kalınlıklarda büyütülen ince yaygı CdSe'lerin optik soğurma (ABS), XRD, Raman ve SEM ölçümleri ile analizleri yapılmıştır. Artan yaygı kalınlığı ile optik soğurma kuyruğunun daralarak ~500 meV kırmızıya kaydığı ve Urbach enerjisinin azaldığı görülmüştür. Yaygı kalınlığı 50 nm'den 450 nm'ye artarken, Urbach enerjisi, 430 meV'dan 200 meV'a azalmaktadır. Bu sonuçlar artan yaygı kalınlığı ile yapısal düzensizliğin azaldığını göstermektedir. XRD ölçümlerinden, hegzagonal (altıgen) yapı oluşumunu ve c eksenini yönünde büyüme olduğu anlaşılmaktadır. Yaygı kalınlığının artması ile optik soğurma kuyruğu kırmızıya kaymakta ve kalınlık ile birlikte tane büyüklüğü artmaktadır. Etkin kütle modeline dayanan kuşatma modeli ile tane büyüklüğünün 2-3 nm arasında değiştiği görülmüştür. Tane büyüklüğü göz önüne alınarak XRD piklerinin modellenmesi ile sıkıştırma gerilmesinin $\sim 3 \times 10^{-3}$ olarak hesaplanmıştır ve Grüneisen modeli kullanılarak Raman spektrumlarında LO titreşimlerinin kırmızıya kayması ile hesaplanan gerilme değerinin, bu değerle uyumlu olduğu görülmüştür. Bazı yüzeye ait SEM ölçümleri, yoğun olarak ~25 nm çapında ve az olarak dağılmış ~125 nm çapında taneciklerden oluşurken, diğer ölçümlerde ise pürüzsüz ve taneciksiz bir yapı görülmektedir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

Organik, kristal veya hibrid ince zar malzemeler; gaz, basınç ve sıcaklık algılayıcı dedektörler, holografik veri kaydetme, silinmeden saklama ve iki veya üç boyutlu görüntüleme, güneş pilleri vb gibi birçok alanda teknolojik uygulama potansiyeline sahiptir. İnce zar yarı-iletken ZnO etanol gazını hassas olarak algılayan bir dedektör görevi yapabilir. Organik ince zar transistör (OİFT) den oluşan algılayıcılar, gaz moleküllerinin OİFT ile bağ oluşturmaları sonucu ortaya çıkan değişikliği kolayca elektrik sinyaline dönüştürebilirler. OİFT lerin sıvı akışkan ortamlarda da çalışabilecekleri ve algılama işlevlerini sürdürebilecekleri gösterilmiştir. Bir dielektrik malzeme ve kararlı bir organik yarı-iletken den oluşan düşük gerilimde çalışan ve bu nedenle suyun hidrolizine neden olmayan OİFT in pH değişimlerini, su içindeki düşük yoğunluklu kimyasalları algılayabildiği anlaşılmıştır. Esas olarak organik ince-zar yarı-iletken malzemeden yapılmış insan derisi hassasiyetinde basınç algılayan esnek ve yapay elektronik cilt (e-cilt) önemli bir teknolojik araştırma konusudur. E-cilt'e, basınç algılamaya ek olarak, sıcaklık algılama ve bulunduğu üç boyutlu yüzeyin şeklini alabilme özelliklerinin eklenebileceği gösterilmiştir. İletişim teknolojilerindeki ilerlemeler bilginin uzun süreli ve bozulmadan düşük maliyetli olarak saklanmasına olan talebi her geçen gün arttırmaktadır. Bunun yanında, özellikle tarayıcı, bilgisayar yardımıyla tomografi ve manyetik rezonans görüntüleme gibi aygıtlar üç boyutlu bilgi içerir, hekim veya son kullanıcı 3 boyutlu bilginin ekran üzerinde düz görüntüsüne bakmak zorundadır. Ancak fotokırılcı ince zar polimerler bilgilerin üç boyutlu olarak görüntülenebilmesine izin verir. CdTe yarı-iletkeninin güneş pillerinde kullanılabilecek ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme bakımından en verimli malzeme olduğu anlaşılmıştır. İnce zar CdTe teknolojisi, elektrik enerjisini watt başına yaklaşık 1.5 TL nin altında bir maliyet ile üretebilme potansiyeline sahiptir. ANTEC Solar GmbH yılda

100 000 m² yüzey alanına ulaşan ince zar CdTe modüllerinin üretilmesi işini 2002 yılından beri sürdürmektedir. Güneş enerjisi, yeryüzünde şiddeti <1100 W/m² olan yenilenebilir çevre dostu bir enerjidir. CdTe ile bir pn kavşağı oluşturabilecek en uygun malzemelerden biri ince zar CdS yarı-iletken pencere malzemesidir. Ancak Türkiye’de üretilen toplam elektrik enerjisinin % 1’den çok daha azını güneş enerjisi oluşturduğu göz önüne alındığında bu alanda yapılan çalışmaların önemi anlaşılmaktadır. Bu nedenle güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme verimliliğinin artırılması ve düşük maliyetle malzeme üretiminin geliştirilmesi zorunlu görülmektedir. İnce yaygı malzemelerin üretilmesi, optik, elektronik ve yapısal özelliklerinin anlaşılmasının ve teknolojik uygulama potansiyelinin ortaya konulmasının, önemi ve yararı, yukarıda başlıklar halinde verilen birkaç teknolojik uygulama sahasından anlaşılmaktadır [1].

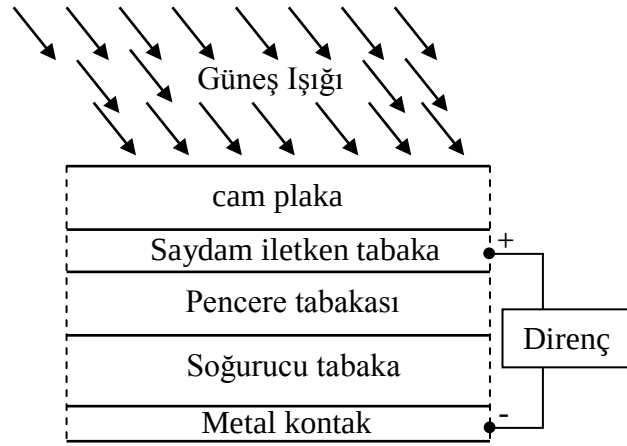
Grup II-VI ince yaygı yarı-iletken yapıların optik ve elektronik özellikleri, sıcaklık, kaplama hızı, basınç vb gibi kristal büyütme sırasında değişebilen koşullara, yaygı kalınlığına, kristalin örgü yapısına bağlı olarak değişir. Büyütülen yaygının elektronik özelliklerine bağlı olarak da optik özellikleri değişir. Yarı-iletken malzemenin yasak kuşak enerji aralığı E_g ile soğurma katsayısı α arasındaki gibi ilişki aşağıdaki gibidir [1].

$$\alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (2.1)$$

Burada, $n=1/2$ olduğunda kristal doğrudan geçişli ve $n=2$ olduğunda kristal doğrudan olmayan geçişli (veya fonon yardımıyla geçiş) bir kristal yapısına sahiptir. Doğrusal optik geçirgenlik ölçümleri; malzemenin, elektronik özellikleri hakkında önemli bilgiler verir. Büyütme sonrası ısıtma işlemi, sıcaklık ve süreye bağlı olarak da yasak kuşak enerji aralığını değiştirecektir. Kristal yapıyı oluşturan atom ve moleküllerin yayılımı ile örgü noktalarına yerleşmesi kristal kusurlarını azaltacağından, yasak kuşak enerjisi de buna bağlı olarak artacaktır. Nanometre mertebesinde ortaya çıkan kuantum büyüklük etkisi de malzemenin elektronik yapısını ve bu ise optik özelliklerini değiştirecektir. Kutu içinde parçacık modeli, yasak kuşak enerji aralığının, nanometre mertebesinde, yarı-iletkenin ışığı soğurmaya başladığı dalga boyunun karesine orantılı olduğunu gösterir ve buda deneysel sonuçlarla uyumludur. Kuantum büyüklük etkisi olarak adlandırılan bu durum ışık saçan etiketler (fluorescent labels), güneş pilleri ve opto-elektronik devre elemanı gibi birçok teknolojik uygulama potansiyeline sahiptir. İnce yaygı yarı-iletken büyütme bileşenleri; kristal yapı, enerji-

kuşak yapısı ve optik özellikler arasındaki ilişkiler, güneş pili uygulamaları başta olmak üzere, çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılmak üzere yoğun olarak araştırılmaktadır [1].

Külçe II-VI yarı-iletkenlerden CdS kristalinin LO titreşim kipi 305 cm^{-1} ve CdSe'ninki ise 209 cm^{-1} frekanslarındadır. Raman saçılması ölçümleri, yarı-iletkenin bileşimini tahribatsız olarak doğrudan belirlemek amacıyla kullanılmaktadır [1].

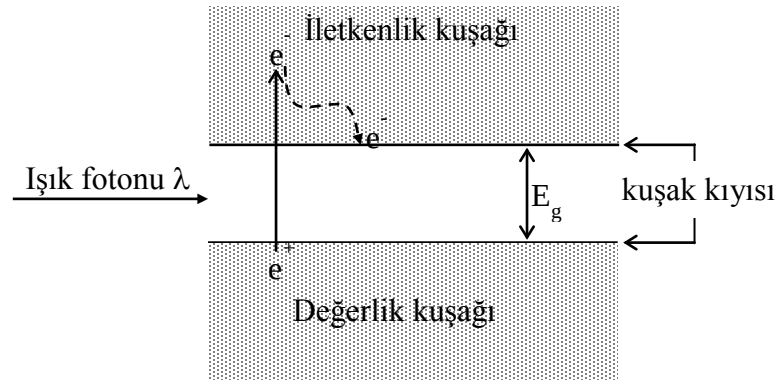


Şekil 2. 1 Güneş pilini oluşturan temel yapılar [1].

Bir güneş pilinin temel bileşenleri Şekil 2.1'de verilmiştir. Soğurucu tabakaya mümkün olduğu kadar fazla ışığın ulaşması ve bu tabakada güneş enerjisini taşıyan ışık fotonlarının elektron ve zıt yüklü delik çiftleri oluşturması istenir. Bu zıt yüklü elektrik yükleri soğurucu tabaka ile pencere tabakası arasında oluşacak pn kavşağının sağladığı bir iç potansiyel ile birbirinden ayrı tutulur ve böylece direnç üzerinden bir elektrik akımının geçmesi sağlanmış olur. Güneş pillerinde en yaygın olarak kullanılan soğurucu malzeme kristal silisyumdur (c-Si). Silisyum güneş pili için ideal bir malzeme olmamasına karşın kullanılmasının nedeni, silisyuma dayanan mikroelektronik teknolojisinin çok gelişmiş olmasıdır. Ancak kristal silisyumun (Si wafer) güneş pilinin yaklaşık yarısını oluşturması ve pahalı oluşu, daha ucuz malzemelerin araştırılması gereğini ortaya çıkarmıştır. 1980'lerde amorf silisyum hidrojen ikili bileşeni (a-Si:H) güneş pilleri için c-Si ile rekabet edebilecek bir malzeme olarak ortaya çıkmıştır. Bunun yanında ince yaygı teknolojisinin güneş pillerinin üretiminde kullanılmasının maliyeti büyük ölçüde azalttığı artık bilinmektedir. Güneş pillerinde kullanılacak en uygun pencere tabakalarından bir tanesinin CdS ve bu yarı-iletkenin üretilmesi için en uygun yöntemlerden birinde kimyasal banyo yöntemi (CBD; chemical bath deposition) olduğu söylenebilir. Bu yöntem, ucuz ve kolay oluşunun yanında, güneş pilleri için

gerekli geniş bir yüzeyin ince yaygı ile kaplanmasına izin verir. Ancak, CdS'in yasak kuşak enerji aralığı $E_g \approx 2.4$ eV ($\lambda_g \approx 516$ nm) olduğundan optik spektrumun mavi bölgesi için (< 517 nm) verimin düşmesine neden olur. İnce yaygıda kullanılan yarı-iletken malzemenin yasak kuşak enerji aralığının, nano yapının ortalama parçacık yarıçapını değiştirmek suretiyle uygun değerde tutulmasıyla, her biri farklı dalga boyuna sahip ışığı soğuran ince yaygı tabakaların ardışık olarak kullanılması mümkün olur. Böylece, nanoteknolojinin kullanılması ile yarıiletken malzemenin yasak kuşak enerji aralığı uygun değerlere getirilerek verimliliğin artması sağlanabilir [32].

Şekil 2.2'de bir yarı-iletken malzemenin yasak kuşak enerji yapısı şematik olarak verilmiştir. Güneş enerjisini taşıyan ışık fotonunun (λ dalga boylu) soğrulması ile iletkenlik kuşağına uyarılan elektron, enerjisinin bir kısmını ısı enerjisi olarak kaybederek iletkenlik kuşağı kuyusuna düşecektir. Bu durumda güneş enerjisinin bir kısmı malzeme içinde ısı enerjisi olarak kaybolacak ve güneş pillerinde güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşme verimi düşecektir. Bu kayıpları nanometre mertebesinde yarı-iletken malzemeler kullanarak büyük ölçüde azaltmak mümkündür. Yasak kuşak enerji aralığının enerjisini, nano malzemenin büyüklüğünü değiştirerek değiştirmek ve böylece yasak aralığın enerjisini, güneş enerjisi fotonun soğrulduktan sonra tam iletkenlik kuşağı kuyusuna uyarılmasını sağlayacak bir değere getirmek mümkündür. Bu şekilde bir kısım enerjinin ısı enerjisi olarak malzeme içinde kaybolması önlenecek ve dolayısıyla verim artacaktır [32].



Şekil 2. 2 Yarı-iletken bir malzemenin enerji-kuşak yapısı [32].

2.1 İnce Yaygı Kaplama Yöntemleri

Kimyasal banyo yöntemi (CBD-Chemical Bath Deposition) ile ince yaygı CdS ve fiziksel vakum buharlaştırma yöntemi (PVD-Physical Vapor Deposition) kullanılarak ince yaygı CdSe hazırlanmıştır. Kullanılan yöntemler hakkında ayrıntılı bilgi aşağıda verilmiştir.

2.1.1 CBD Yöntemi

Tez çalışmasında büyütülen ince yaygı CdS'ler kimyasal banyo yöntemi (CBD) ile hazırlanmıştır. CBD yönteminin kullanılmasının nedeni; maliyetinin düşük, kolay üretilabilir ve kontrol edilebilir olmasıdır [5-10]. CBD yöntemi ile hazırlanan ince yaygılar, çözelti sıcaklığı, ortamın pH'ı ve kaplanacak malzemelerin çözelti içerisindeki konsantrasyon oranlarının değişimleriyle kontrol edilebilir [5, 33]. Çözelti içerisindeki malzeme konsantrasyonlarının ve çözelti sıcaklığının artmasıyla, büyüme hızı ile orantılı olan kalınlık artmakta ancak amonyum konsantrasyonunun artması ile büyüme hızı azalmaktadır. Ayrıca yaygı yapısı altlık özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

Bu kaplama yönteminde Cd ve S kaynakları iki ayrı ortamda çözülür ve karıştırılır. Cd ve S iyonları reaksiyona girerek CdS molekülü oluşturur. CdS molekülü çözelti içerisine daldırılan lameller üzerinde ve çözelti içerisinde oluşarak ince yaygı yapısı oluşturur.

2.1.2 PVD Yöntemi

Fiziksel buharlaştırma yöntemi (PVD), ince yaygı kaplama oluşturmak için kullanılan en eski yöntemlerden biridir. İlk olarak 1857 yılında Faraday tarafından bir metal tel ısıtılarak vakum ortamında kaplama yapılmıştır. PVD yönteminde, malzeme yüksek sıcaklara ısıtılarak buharlaştırılır ve bir altlık üzerine yoğunlaşarak ince yaygı tabaka oluşur. Buharlaştırma sırasında vakum ortamı 10^{-5} - 10^{-8} torr arasındadır. Vakum ortamında (10^{-5} - 10^{-8} torr) büyütülen ince yaygıların kalitesi altlığın özelliklerine, altlık sıcaklığına, kaynağın kompozisyonuna ve vakumun kalitesine bağlı olarak değişmektedir. Yapılan çalışmalardan, altlık sıcaklığının artırılması ile ince yaygı kristal yapısının iyileştiği ve tane büyüklüğünün arttığı görülmüştür [14, 16, 17]. Kaplama yapılacak bazı malzemelerin erime sıcaklığının çok yüksek olmasından dolayı bu yöntem ile kaplama yapmak zor olabilmektedir.

2.2 Büyüme Mekanizması

İnce yaygı malzemeler alttaş üzerindeki yapısal düzensizliklerde gerçekleşir ise heterojen çekirdekleşme, saf sıvı içerisinde gerçekleşen ve yapısal düzensizliklerin olmadığı durumda ise homojen çekirdekleşme gerçekleşir ve büyüme başlar.

Su damlasının homojen çekirdekleşmesi büyüme mekanizmasının anlaşılabilmesi için en temel oluşumdur. Konsantrasyon değişimleri ile oluşan çekirdekleşme, Volmer-Weber tarafından ileri sürülmüş ve Becker-Doring tarafından geliştirilmiştir. Teoriye göre çekirdek oluşumunun Gibbs serbest enerjisi ve çekirdek yarıçapı arasında aşağıdaki gibi bir ilişki bulunmaktadır [34].

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) \Delta G_v \quad (2.1)$$

Burada ΔG çekirdek oluşumu için gerekli Gibbs serbest enerjisi, ΔG_v çekirdek oluşumu öncesi (sıvı faz) parçacıkların Gibbs serbest enerjisi ile çekirdek oluşumu sonrası (katı faz) parçacıkların Gibbs serbest enerjisi arasındaki fark, r kümeleşen parçacıkların yarıçapı, σ birim alandaki yüzey gerilimini ifade etmektedir. Eğer serbest enerji minimum ($d\Delta G / dr$) olur ise, kümeleşen parçacıklar kritik yarıçap değerine ulaşabilir ve bu yarıçap aşağıdaki gibi ifade edilir [34].

$$r_c = -2\sigma / \Delta G_v \quad (2.2)$$

Eğer moleküller kritik bir yarıçapa kadar büyür ise çekirdekleşme başlar ve büyüme gerçekleşir. Parçacıklar bu kritik yarıçapa ulaşamazlar ise, $r < r_c$ durumunda ΔG artmaya devam eder. Bu durumda kararsız yapıda olan parçacıkları tekrar bozunurlar. Oysa çekirdekleşme yarıçapına ulaşıldıktan sonra, $r > r_c$ olduğunda ΔG azalarak sıfır olur hatta negatif değerler alır. Bu durumda ise enerjisi azaldığı için daha kararlı yapıda olur ve büyüme devam eder [34].

Denge durumunda çekirdekleşen parçacıkların sayısı, ortamdaki parçacıkların konsantrasyonuna bağlı olup aşağıdaki gibi ifade edilir [34].

$$N_c = n e^{-\Delta G_c / kT} \quad (2.3)$$

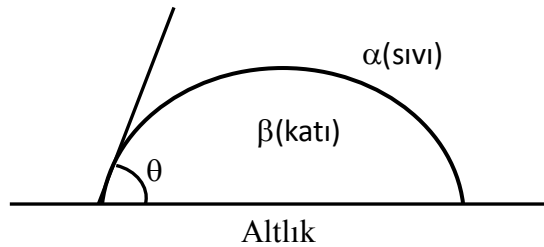
Burada, ΔG_c kritik yarıçap durumdaki Gibbs serbest enerjisi, n çekirdekleşmenin gerçekleşebileceği bütün durumların sayısı, k Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır.

Heterojen çekirdekleşme oluşumu ile homojen çekirdekleşme arasında aşağıdaki gibi bir ilişki bulunmaktadır [34].

$$\Delta G_{heterojen} = \Delta G_{homojen} * f(\theta) \quad (2.4)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (2.5)$$

Burada θ çekirdekleşen parçacık ile çekirdekleşen parçacığın yapıştığı yüzey arasındaki kontak açısı ve $f(\theta)$ kontak açı fonksiyonudur. Şekil 2.1’de herhangi bir düzensizlik üzerinde gerçekleşen heterojen çekirdekleşme görülmektedir. Heterojen çekirdekleşmenin gerçekleşebilmesi için gerekli olan Gibbs serbest enerjisi, homojen çekirdekleşmenin gerçekleşebilmesi için gerekli olan Gibbs serbest enerjisinden küçüktür. Bu nedenle heterojen çekirdekleşme oluşumu homojen çekirdekleşme oluşumundan daha kolaydır [34].



Şekil 2. 3 Heterojen çekirdekleşmede, parçacığın sıvı fazdan (α) katı faza (β) geçerken herhangi bir yüzey ile θ açısı yaparak büyümesi.

İnce yaygı büyütmek için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerden biri CBD diğeri PVD’dir. CBD yöntemi kullanılarak ince yaygı CdS cam altlık üzerinde büyütülmüştür. CBD ince yaygı büyütmede çekirdekleşmenin, hem sıvı içerisinde homojen, hemde cam üzerinde heterojen olduğu düşünülmektedir. CdS oluşumu esnasında ilk olarak karışım beyaz renkte olup kısa bir süre sonra sarı renge dönüşmektedir ve zamanla karışım renginin koyu portakal rengine dönüştüğü görülmüştür. Konsantrasyon değişimleri ile başlangıçta homojen görülen sarı renk ile birlikte heterojen çekirdekleşmenin cam üzerinde oluştuğu ve zamanla sıvı içerisinde homojen çekirdekleşme başlayarak, cam üzerinde tozumsu (tutuculuğu az olan) bir büyümenin gerçekleştiği görülmüştür. PVD yöntemi kullanılarak ince yaygı CdSe cam altlık üzerinde büyütülmüştür. PVD ince yaygı büyütme yönteminde ise çekirdekleşme cam üzerinde heterojen olarak gerçekleşir. Yapılan deneysel çalışmalardan heterojen

çekirdekleşme ile olan büyümenin homojen çekirdekleşmeye oranla altlık üzerine çok daha iyi tutunduğu görülmüştür.

2.3 Mie Saçılması

Işık(elektromanyetik dalga) madde ile etkileştiği zaman madde tarafından soğrulabilir, yansiyabilir, saçılabilir veya madde ile etkileşmeden geçebilir. Işığın madde ile etkileşmesi aşağıdaki denklem ile ifade edilir [35].

$$R + T + S + A = 1 \quad (2.6)$$

Burada R yansıma, T geçirgenlik, A soğurma ve S saçılmayı ifade etmektedir. Numune üzerine gelen ışığın yansıması soğurma ile birlikte ifade edilmektedir. Ancak numune cam üzerine kaplandığından dolayı camdan dik geliş açısı için gelen yansıma,

$$R = \frac{(n_0 - n_1)^2}{(n_0 + n_1)^2} \quad (2.7)$$

ifade edilmektedir. Burada n_0 ışığın geldiği ortamın kırılma indisi, n_1 camın kırılma indisidir.

Geçirgenlik ışığın bir ortamdan geçtikten sonraki şiddetinin, I , başlangıç şiddetine, I_0 olup,

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.8)$$

ifade edilir. Numune üzerine gelen dalga numuneden her yönde saçılır. Yapılan deneysel ölçümlerde numune üzerine gelen dalga ile aynı yönde saçılmaları ölçtüğümüz için bu yöndeki saçılmaları inceleyeceğiz. H.C. van de Hulst'un kitabından faydalanarak ince yaygı malzemenin soğurma katsayısı ile külçe yapı soğurma katsayısı arasındaki bağıntı ifade edilecektir.

İlk olarak numune üzerine gelen düzlem dalga madde ile etkileşir ve küresel bir dalga olarak her yöne saçılır. Numune üzerine gelen düzlen dalga genliği u_0 ve numuneden her yönde saçılan küresel dalga genliği u aşağıdaki gibi ifade edilir [36].

$$u_0 = \exp(-ikz + i\omega t) \quad (2.9)$$

$$u = S(0) \frac{\exp(-ikr + i\omega t)}{ikr} \quad (2.10)$$

Eşitlik (2.10) $\exp(ikz)$, $\exp(-ikz)$ ile çarpılır ve $r = z + \frac{x^2 + y^2}{2z}$ yazılarak düzenleme yapılırsa,

$$u = S(0) \frac{e^{-ikr+ikz}}{ikr} u_0 \quad (2.11)$$

elde edilir. Burada $S(0)$ ışığın geldiği yön ile aynı yönde saçılma oranını ifade eder. Gelen ve saçılan düzlem dalgaların genliklerinin toplam şiddeti,

$$|u_0 + u|^2 = u_0^2 \left| 1 + \frac{S(0) \cdot \exp\left(-ik\left(\frac{x^2 + y^2}{2z}\right)\right)}{ikz} \right|^2 \quad (2.12)$$

ifade edilir. Uzak mesafelerde ikinci terim $\ll 1$ olduğundan dolayı,

$$|u_0 + u|^2 = 1 + \frac{2}{kz} \operatorname{Re} \left\{ \frac{S(0)}{i} \exp\left(-ik(x^2 + y^2)/2z\right) \right\} \quad (2.13)$$

elde edilir. Eşitlik (2.13)'ün tümlevi alınırsa değerinin 1 olması gerekir. Gelen ve saçılan ışık şiddeti toplamı, ışığın malzeme tarafından soğrulmasından ve malzemeden saçılmasından ($C_{ext} = C_{gumuso} + C_{saçılma}$) dolayı azalır. Bu nedenle ikinci kısmı sönüm çarpanı olarak adlandırılır (C_{ext}) ve eşitlik (2.14) ile ifade edilir [36].

$$|u_0 + u|^2 = 1 - C_{ext} \quad (2.14)$$

x ve y eksenı boyunca toplam sönüm çarpanını ifade etmek için, x ve y üzerinden tümlev alınır.

$$\begin{aligned} C_{ext} &= -\frac{2}{kz} \iint \operatorname{Re} \left[\frac{S(0)}{i} e^{-ik(x^2 + y^2)/2z} \right] dx dy \\ &= -\frac{2S(0)}{ikz} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx^2/2z} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iky^2/2z} dy \end{aligned} \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.15) Fresnel integrali $\left(\int_0^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \right)$ olup çözüm yapılırsa eşitlik (2.16)

elde edilir.

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re } S(0) \quad (2.16)$$

Soğurma saçılma çarpanı $C_{soğurma}$, sönüm çarpanı C_{ext} ile aynı yapıdadır ve kırılma indisinin sanal kısmı soğurmaya karşılık gelmektedir. Bu nedenle $C_{soğurma}$ ile kutuplanabilirliğin sanal kısmı arasında eşitlik (2.17) gibi bir bağlantı olduğu kabul edilebilir.

$$C_{soğurma} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re} \{ S(0) \} \quad (2.17)$$

$S(0)$ saçılma çarpanı ile malzemenin kutuplanabilirliği α (polarizability) arasında aşağıdaki gibi bir ilişki olduğu görülür.

$$S(0) = ik^3 \alpha \quad (2.18)$$

$$\alpha = \alpha_{saçılma} + i\alpha_{soğurma} \quad (2.19)$$

$$S(0) = (i\alpha_{saçılma} - \alpha_{soğurma})k^3 \quad (2.20)$$

$$\text{Re } S(0) = -\alpha_{soğurma} k^3 \quad (2.21)$$

Eşitlik (2.21) eşitlik (2.17) içerisinde yazılırsa eşitlik (2.22) elde edilir.

$$C_{soğurma} = 4\pi k \text{Re} \{ -i\alpha \} \quad (2.22)$$

Burada k dalga vektörü, γ malzemenin kutuplanabilirliği (polarizability) aşağıdaki gibi ifade edilir [37].

$$\alpha = \left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_M}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_M} \right) a^3 \quad (2.23)$$

ε_c malzemenin elektrik geçirgenliği ($\varepsilon_c = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$), ε_M havanın elektrik geçirgenliği ve a parçacığın yarıçapıdır.

Numunenin soğurma katsayısı ile saçılma tesir kesiti (scattering cross-section) arasında aşağıdaki gibi bir ilişki bulunmaktadır.

$$\alpha = N \cdot C_{\text{soğurma}} \quad (2.24)$$

Eşitlik (2.23) eşitlik (2.22) içerisine yazılır ve elde edilen $C_{\text{soğurma}}$ eşitlik (2.24)'de yerine yazılırsa aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\alpha = N \cdot 4\pi k a^3 \frac{3\varepsilon_2 \varepsilon_M}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_M)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (2.25)$$

Burada $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $N = \frac{f_c}{\frac{4}{3}\pi a^3}$, $\alpha_{\text{kristal}} = \frac{4\pi\varepsilon_2}{n\lambda}$ [38] eşitlik (2.25)'de yerine yazılırsa, kristal

yapının soğurması ile ince yaygı malzemenin soğurması arasında aşağıdaki gibi bir ilişki bulunur ve buradan parçacıkların hacimsel oranı (f_c) belirlenir.

$$\alpha_{\text{malzeme}} = \frac{4.5\varepsilon_M}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_M)^2 + \varepsilon_2^2} f_c n \alpha_{\text{kristal}} \quad (2.26)$$

Burada α_{malzeme} malzemenin soğurma katsayısı, α_{kristal} kristal yapının soğurma katsayısı, f_c parçacıkların hacimsel oranıdır. Parçacıkların hacimsel oranlarını belirleyebilmek için malzemenin soğurmasını belirlemek gerekir. CBD yöntemi ile farklı kalınlıklarda hazırlanan ince yaygı CdS numuneler için, havanın kırılma indisi 1, malzemenin kırılma indisi $\varepsilon_1 = 8.7$, $\varepsilon_2 = 5.5$ [39], $\lambda = 488$ nm'de külçe CdS kristalinin soğurma katsayısı $\alpha = 8 \cdot 10^4$ cm⁻¹ [39] olduğu durumda ortalama hacimsel oran değeri ~2.15 ve PVD yöntemi ile farklı kalınlıklarda hazırlanan ince yaygı CdSe numuneler için, $\varepsilon_M = 1$, $\varepsilon_1 = 9.3$, $\varepsilon_2 = 6.1$ [39], $\lambda = 488$ nm'de külçe CdSe kristalinin soğurma katsayısı $\alpha = 1.64 \cdot 10^5$ cm⁻¹ [39] olduğu durumda ortalama hacimsel oran değeri ~1.75 olarak hesaplanmıştır.

2.4 Optik Soğurma

Yarıiletkenler, enerjileri yasak kuşak enerjisine eşit veya bu enerjiden büyük bir enerji ile uyarıldıkları zaman optik uyarım gerçekleşir. Optik soğurma klasik olarak açıklanabilir. Ancak daha doğru sonuç vermesi için kuantum mekaniksel olarak yarıiletkenlerin optik özelliklerinin incelenmesi gerekir.

Peyghambarian'dan [40] optik soğurma incelenecektir. Bir elektromanyetik alanda, elektrona etki eden Elektriksel ve Manyetik kuvvetin toplamı eşitlik (2.27) ile verilen Lorentz kuvveti ile tanımlanır [40].

$$\vec{F} = -e\vec{E} - e/c(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.27)$$

Burada, $\vec{E}$ dalgaının taşıdığı elektrik alan, $\vec{B}$ dalgaının taşıdığı manyetik alan, $\vec{v}$ elektronun hızı, e elektronun yükü ve c ışık hızıdır.

Lorentz kuvvetinin etkidiği durumda yarıiletken içinde bulunan bir elektronun Hamiltoniyeni (2.28) bağıntısında verilmiştir.

$$H = \frac{1}{2m_0} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + W(r) + e\phi \quad (2.28)$$

Bu bağıntıda, $\vec{p}$ elektronun momentumunu, m_0 elektronun etkin kütesini, $W(r)$ örgünün periyodik potansiyelini, $\vec{A}$ vektör potansiyeli, ϕ skaler poansiyeli ifade etmektedir. Eğer dışarıdan etki eden yük ya da akım yoksa $\phi = 0$ 'dır ve Hamiltonyen terimi düzenlenirse eşitlik (2.29) elde edilir.

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + W(r) - \frac{e}{m_0 c} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2m_0 c^2} \vec{A}^2 \quad (2.29)$$

Eşitlik (2.29)'da son terim bir önceki terime oranla çok küçüktür ve ihmal edilebilir ise hamiltonyen,

$$H \simeq \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + W(r) - \frac{e}{m_0 c} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (2.30)$$

elde edilir. Eşitlik (2.30) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H = H_0 + H_{etkileşme} \quad (2.31)$$

Burada birinci terim elektromanyetik alan olmadığı durumda, ikinci terim elektromanyetik alan ile etkileşme terimini ifade etmektedir. H_0 ve $H_{etkileşme}$ terimleri eşitlik (2.32) ve (2.33) ile ifade edilirler [40].

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + W(r) \quad (2.32)$$

$$H_{etkileşme} = -\frac{e}{m_0 c} \vec{A} \cdot \vec{p} = e \vec{r} \cdot \vec{E} \quad (2.33)$$

Geçiş olasılığını hesaplayabilmek için (2.30) hamiltonyeni için Schrödinger denklemi yazılır [40].

$$i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} = (H_0 + H_{etkileşme}) \psi' \quad (2.34)$$

H_0 hamiltonyeni için Schrödinger denkleminin çözümü ile elde edilen için dalga fonksiyonu,

$$\psi_n(r, t) = \phi_n(r) \exp(-i\omega_n t) \quad (2.35)$$

dir ve etki eden alandan dolayı dalga fonksiyonu, $H_{etkileşme}$ hamiltonyeni için Schrödinger denkleminin çözümü birinci dereceden zamana bağlı Pertürbasyon kullanılarak aşağıdaki gibi ifade edilir [40].

$$\psi'(r, t) = \sum_n a_n(t) \psi_n(r, t) = \sum_n a_n(t) \phi_n(r) \exp(-i\omega_n t) \quad (2.36)$$

Eşitlik (2.36) eşitlik (2.34)'de yerine yazılırsa eşitlik (2.37) elde edilir.

$$\begin{aligned} & \sum_n i\hbar \frac{da_n(t)}{dt} \phi_n(r) \exp(-i\omega_n t) + \sum_n a_n(t) \hbar \omega_n \phi_n(r) \exp(-i\omega_n t) \\ &= \sum_n a_n(t) (H_0 + H_{etkileşme}) \phi_n(r) \exp(-i\omega_n t) \end{aligned} \quad (2.37)$$

Eşitlik (2.37)'de denklemin her iki tarafı $\phi_m^*(r)$ ile çarpılır ve tüm uzay üzerinden tümlev alınır. Özfonksiyonların $(\phi_n(r))$ diklik şartından ve $H_0 \phi_n = \hbar \omega_n \phi_n$ olduğundan dolayı eşitlik (2.38) elde edilir.

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} \exp(-i\omega_m t) = \sum_n a_n(t) \exp(-i\omega_n t) \langle \phi_m | H_{etkileşme} | \phi_n \rangle \quad (2.38)$$

ve

$$\frac{da_m(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) \exp(-i(\omega_m - \omega_n)t) \langle \phi_m | H_{etkileşme} | \phi_n \rangle \quad (2.39)$$

dir. $t=0$ 'da elektron l seviyesinde ise $a_n(0) = \delta_{n,l} = \begin{cases} 0(n \neq l) \\ 1(n = l) \end{cases}$,dır ve eşitlik (2.39)

aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$\frac{da_m(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \exp(-i(\omega_m - \omega_l)t) \langle \phi_m | H_{etkile} | \phi \rangle \quad (2.40)$$

Elektronun herhangi bir l seviyesinden m seviyesine geçiş olasılığı, $m \neq l$ ise,

$$w_{ml} = |a_m|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt \langle \phi_m | H_{etkile} | \phi \rangle \exp(i\omega t) \right|^2 \quad (2.41)$$

ile ifade edilir. Etkileşme durumunda numune üzerine gelen dalganın düzlem dalga olduğu kabul edilirse Hamiltonyen terimi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\begin{aligned} H_{etkileşme} &= -E_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t) \vec{e}_q \cdot \vec{d} \\ &= -\frac{E_0}{2} (\exp(i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)) + \exp(-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t))) \vec{e}_q \cdot \vec{d} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Burada $\vec{e}_q$ elektrik alan yönündeki polarizyon alanının yönünü gösteren birim vektördür. $q = 2\pi / \lambda$ ve $\lambda \sim 500$ nm olduğundan dolayı $q \cdot r \ll 1$ 'dir ve $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) = 1 + i\vec{q} \cdot \vec{r} + \dots$ 'dir. Burada birinci terim dipol terimi ve sonraki terimler kuadropol terimi olarak adlandırılır. Görünür bölge için dipol terimi önemli iken, ultraviole bölge için ise kuadropol terimi önemlidir. Görünür bölgede çalışılacağından dolayı dipol terimi gözönüne alınır ve eşitlik (2.42) aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H_{etkileşme} = -\frac{E_0}{2} (\exp(-i\omega t) + \exp(i\omega t)) \vec{e}_q \cdot \vec{d} \quad (2.43)$$

Eşitlik (2.41)'de ifade edilen geçiş olasılığı eşitlik (2.43) kullanılarak düzenlenirse eşitlik (2.44) elde edilir.

$$\begin{aligned} w_{ml} &= |a_m|^2 = \left| \frac{E_0}{2\hbar} \int_0^t dt (\exp(i\omega_m t) + \exp(-i\omega_m t)) \exp(i\omega t) \langle \phi_m | \vec{e}_k \cdot \vec{d} | \phi_l \rangle \right|^2 \\ &= \left| \frac{\langle \phi_m | \vec{e}_k \cdot \vec{d} | \phi_l \rangle E_0}{2\hbar} \left[\frac{\exp i(\omega_m - \omega)t - 1}{i(\omega_m - \omega)t} + \frac{\exp i(\omega_m + \omega)t - 1}{i(\omega_m + \omega)t} \right] \right|^2 \end{aligned} \quad (2.44)$$

Eşitlik (2.44)'de birinci terim soğurmaya ikinci terim yayınımına karşılık gelmektedir. Bu nedenle soğurma için birinci terim gözönüne alınır ve,

$$w_{ml} = \left| \frac{\langle \phi_m | \vec{e}_k \cdot \vec{d} | \phi_l \rangle E_0}{2\hbar} \left[\frac{\exp i(\omega_{ml} - \omega)t - 1}{i(\omega_{ml} - \omega)t} \right] \right|^2 \quad (2.45)$$

elde edilir. Eşitlik (2.45)'de eşitlik (2.46)'daki düzenlemeler yapılırsa eşitlik (2.47) elde edilir.

$$\exp(ix) - 1 = \exp(ix/2) (\exp(ix/2) - \exp(-ix/2)) = 2i \exp(ix/2) \sin(x/2) \quad (2.46)$$

$$w_{ml} = \left| \frac{\langle \phi_m | \vec{e}_k \cdot \vec{d} | \phi_l \rangle E_0}{2\hbar} \right|^2 \left[\frac{\sin^2[(\omega_{ml} - \omega)t/2]}{(\omega_{ml} - \omega)^2} \right] \quad (2.47)$$

Fermi Altın kuralı gereğince, değerlik kuşağından iletkenlik kuşağına geçen elektronların sayısı ile w_{ml} geçiş olasılığı çarpılır ve birim hacimdeki geçiş olasılığı eşitlik (2.48) ile ifade edilir. Birim hacimde bulunan durum yoğunluklarının sayısı ($g(k)dk = \frac{2}{8\pi^3} dk$) olup, buradaki 2 çarpanı spinden kaynaklanmaktadır. Eşitlik (2.47)

ifadesi durum yoğunluğu ile çarpılır, $dk = 4\pi k^2 dk$ ve $\frac{\sin^2[(\omega_{ml} - \omega)t/2]}{(\omega_{ml} - \omega)^2} \simeq \frac{\pi t}{2} \delta(\omega_{ml} - \omega)$ düzenlemesi yapılırsa eşitlik (2.48) elde edilir.

$$w_{ml} = \frac{2}{8\pi^3} \left| \frac{\langle \phi_m | \vec{e}_q \cdot \vec{d} | \phi_l \rangle E_0}{\hbar} \right|^2 \frac{\pi t}{2} \int_0^{+\infty} 4\pi k^2 dk \delta(\omega_{ml} - \omega) \quad (2.48)$$

Birim zamanda birim alandaki geçiş olasılığı $\delta(\hbar\omega_{ml} - \hbar\omega) = \frac{1}{\hbar} \delta(\omega_{ml} - \omega)$ yerine yazılarak [40],

$$\frac{w_{ml}}{t} = \frac{2}{8\pi^3} \left| \frac{\langle \phi_m | \vec{e}_q \cdot \vec{d} | \phi_l \rangle E_0}{\hbar} \right|^2 \frac{\hbar\pi}{2} \int_0^{+\infty} 4\pi k^2 dk \delta(\hbar\omega_{ml} - \hbar\omega) \quad (2.49)$$

elde edilir. Burada E_0 uygulanan elektrik alanının genliğidir.

Soğurma katsayı, elektronların birim zamanda birim hacimde l seviyesinden m seviyesine geçme olasılığının (w_{ml}), birim zamanda birim hacimde soğurulan foton

enerjisiyle ($\hbar\omega$) çarpımının, birim zamanda birim hacime gelen ortalama enerjiye oranı olup aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\alpha = \frac{w_{ml}}{t} \frac{\hbar\omega}{S} \quad (2.50)$$

Burada S Poynting vektörünün değeri olup, ortalama Poynting vektörünü $\bar{S} = \frac{\bar{E}^2}{c\mu_0}$ 'dir.

Burada $c = \frac{c_0}{n_b}$, $c_0 = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}$ ve $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ olup $k=1$ ise Poynting vektörünün değeri

$$S = \frac{n_b c}{8\pi} |E_0|^2, \text{ dir [40].}$$

Eşitlik (2.49) eşitlik (2.50) içerisine yazılır ise,

$$\alpha = \frac{\omega}{\pi n_b c} \left| \left\langle \phi_m \left| \vec{e}_q \cdot \vec{d} \right| \phi_l \right\rangle \right|^2 \int_0^{+\infty} 4\pi k^2 dk \delta(\hbar\omega_{ml} - \hbar\omega) \quad (2.51)$$

elde edilir. Eğer yarıiletken de iletim kuşağının en küçük değeri ile değerlik kuşağının en büyük değeri aynı k değerine karşılık gelirse yarıiletken direk geçişli olarak adlandırılır. Şekil 2.4'de direk geçişli yarıiletkenin yasak kuşak enerji değişim grafiği görülmektedir. Burada değerlik kuşağının enerjisi $\epsilon_l = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_d}$, iletim kuşağının enerjisi

$$\epsilon_m = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \text{ dir. Momentum ve enerji korunumundan } \hbar\omega = \epsilon_m - \epsilon_l = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} \text{ ve}$$

m_r elektron ve deliklerin etkin kütlesi olup aralarında $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_d}$ ilişkisi

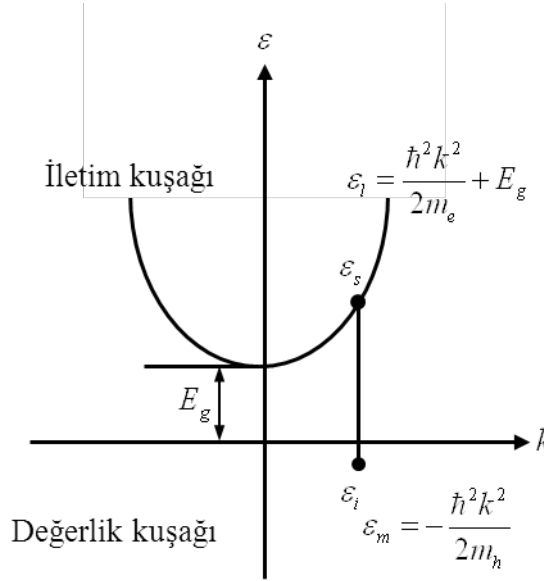
bulunmaktadır. Eşitlik (2.51) $d(\hbar\omega_{ml})$ ile çarpılır ve bölünürse,

$$\alpha = \frac{\omega}{\pi n_b c} \left| \left\langle \phi_m \left| \vec{e}_q \cdot \vec{d} \right| \phi_l \right\rangle \right|^2 \int_0^{+\infty} d(\hbar\omega_{ml}) \frac{4\pi k^2 dk}{d(\hbar\omega_{ml})} \delta(\hbar\omega_{ml} - \hbar\omega) \quad (2.52)$$

elde edilir. $\frac{1}{4\pi k^2} \frac{d\hbar\omega_{ml}}{dk} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\hbar^2}{2m_r} \right)^{3/2} (\hbar\omega_{ml} - E_g)^{-1/2}$ olup eşitlik (2.52)'de yerine yazılırsa, direk geçişli yarıiletken de soğurma,

$$\alpha = \frac{2\omega}{\pi n_b c} \left| \left\langle \phi_m \left| \vec{e}_q \cdot \vec{d} \right| \phi_l \right\rangle \right|^2 \int_0^{+\infty} d(\hbar\omega_{ml}) 2\pi \left(\frac{2m_r}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\hbar\omega_{ml} - E_g)^{1/2} \delta(\hbar\omega_{ml} - \hbar\omega) \quad (2.53)$$

ifadesi ile belirlenir. Eşitlik (2.53), iletim kuşağından (m), değerlik kuşağına (l) soğurma katsayısını ifade etmektedir.



Şekil 2. 4 Direk geçişli yarıiletkenin iletkenlik ve değerlik kuşağı grafiği [40].

2.5 Kuantum Büyüklük Etkisi

Yarıiletken nanokristallerde kuantum kuşatma etkisi nanokristal yarıçapı külçe yarıiletkenin Bohr yarıçapı ile kıyaslanabilir olduğunda ortaya çıkar. Yarıiletken nanokristalin yarıçapı külçe yarıiletkenin Bohr yarıçapından büyük olduğu durum ($R > a_{\text{Bohr}}$) zayıf kuşatma, nanokristalin yarıçapı külçe yarıiletkenin Bohr yarıçapından küçük olduğu durum ($R < a_{\text{Bohr}}$) kuvvetli kuşatma olarak adlandırılır.

Kuvvetli kuşatma durumunda bulunan bir elektron-delik çiftinin hamiltoniyen operatörü eşitlik (2.54) ile verilir [41].

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + U(p) \quad (2.54)$$

Eşitlik (2.54)'de birinci terim elektron kinetik enerjisini, ikinci terim delik kinetik enerjisini, üçüncü terim elektron ve delik arasındaki Coulomb çekim potansiyel enerjisini ve son terim polarizasyon terimidir. Bu hamiltonyen ifadesinin çözümü sonucunda kuvvetli kuşatma durumundaki bir parçacığın 1s-1s geçiş enerjisi (birinci eksiton tepesinin) hesaplanabilir ve hesap sonucunda eşitlik (2.55) elde edilir [42].

$$E_{1,0}(R) = E_g^{kölçe} + \frac{\hbar^2}{2R^2} \left[\frac{x_{1,0}^2}{m_e} + \frac{x_{1,0}^2}{m_h} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon R} + U(p) \quad (2.55)$$

Burada, $E_g^{kölçe}$ külçe yarı iletkenin yasak kuşak enerji değeri, ikinci terim elektron ve deliklerin kinetik enerjisi, üçüncü terim Coulomb potansiyel enerjisi, $U(p)$ yüklü parçacıkların dipol etkileşme enerjisi, R ortalama tane yarıçapı, $x_{1,0} = \pi$ küresel Bessel fonksiyonunun birinci kökü, $m_{e(h)}$ elektronların (deliklerin) etkin kütlesi, ϵ malzemenin dielektrik geçirgenlik sabitidir.

2.6 Yayınım Kontrollü Büyüme

Fick'in 2. yasasına göre bir ortam içerisindeki moleküllerin konsantrasyon değişimi ile difüzyon katsayısı arasında aşağıdaki gibi bir ilişki bulunmaktadır.

$$\frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (2.56)$$

Burada ρ parçacıkların konsantrasyonu, D difüzyon katsayısı, t zaman ve x konumu ifade etmektedir. Konsantrasyon zamanla ve konumla değişmektedir ($\rho(x,t)$). Eşitlik (2.56)'yı çözebilmek için $\rho(x,t)$ 'nin Fourier dönüşümü yapılır ve aşağıdaki ifade elde edilir [43].

$$F(k,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x,t) \exp(-ikx) dx \quad (2.57)$$

Eşitlik (2.56) $\frac{\exp(-ikx)}{\sqrt{2\pi}}$ ile çarpılıp tümlev alınırsa eşitlik (2.58) elde edilir.

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} \right) \exp(-ikx) dx - \frac{1}{D\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} \right) \exp(-ikx) dx = 0 \quad (2.58)$$

Eşitlik (2.58)'de birinci terim $F(\rho'(x)) = ikF(\rho(x))$, $F(\rho'(x)^2) = -k^2 F(\rho(x))$ bağıntıları kullanılarak eşitlik (2.59) ve ikinci terim (2.60)'daki gibi ifade edilir.

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} \right) \exp(-ikx) dx = -k^2 F(k,t) \quad (2.59)$$

$$\frac{1}{D\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} \right) \exp(-ikx) dx = \frac{1}{D} \frac{dF(k,t)}{dt} \quad (2.60)$$

Buradan Fick'in ikinci denklemi (eşitlik 2.56) k uzayında eşitlik (2.61) gibi ifade edilir.

$$-k^2 F(k,t) - \frac{1}{D} \frac{dF(k,t)}{dt} = 0 \quad (2.61)$$

Eşitlik (2.61)'in çözümü eşitlik (2.62)'deki gibidir.

$$F(k,t) = B \exp(-Dk^2 t) \quad (2.62)$$

Sınır koşulları; $\rho(x,0) = \frac{M}{A} \delta(x-x_0)$ kullanılarak $x = x_0$ 'da $\frac{M}{A}$, $x \neq x_0$ 'da 0'dır.

Burada M başlangıç durumunda parçacıkların kütesini ve A parçacıkların geçtiği kesit alanını ve $\frac{M}{A}$ birim uzunluktaki parçacık yoğunluğunu ifade etmektedir. Fourier dönüşümü yapılır ve tümlev alınırsa, k uzayında sınır koşulu Fourier dönüşümü

yapılarak $F(k,0) = \frac{M}{A\sqrt{2\pi}} \exp(-ikx_0)$ 'dır ve sınır koşulu eşitlik (2.62)'de yerine

yazılırsa $B = \frac{M}{A\sqrt{2\pi}} \exp(-ikx_0)$ elde edilir ve eşitlik (2.62)'de sabitler yerine yazılır ise

eşitlik (2.63) elde edilir.

$$F(k,t) = \frac{M}{A\sqrt{2\pi}} \exp(-ikx_0) \exp(-Dk^2 t) \quad (2.63)$$

Denklemin çözümünü x uzayında ifade etmek için, ters Fourier dönüşümü yapılırsa eşitlik (2.63) aşağıdaki gibi olur.

$$\begin{aligned} \rho(x,t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x,t) \exp(ikx) dk \\ &= \frac{M}{A(2\pi)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ikx_0) \exp(-Dk^2 t) \exp(ikx) dk \end{aligned} \quad (2.64)$$

Eşitlik (2.64)'deki, $-Dk^2 t + ik(x-x_0)$ ifadesi aşağıdaki gibi düzenlenirse,

$$-Dk^2 t + ik(x-x_0) = - \left[k\sqrt{Dt} + \frac{(x-x_0)}{2i\sqrt{Dt}} \right]^2 - \frac{(x-x_0)^2}{4Dt} \quad (2.65)$$

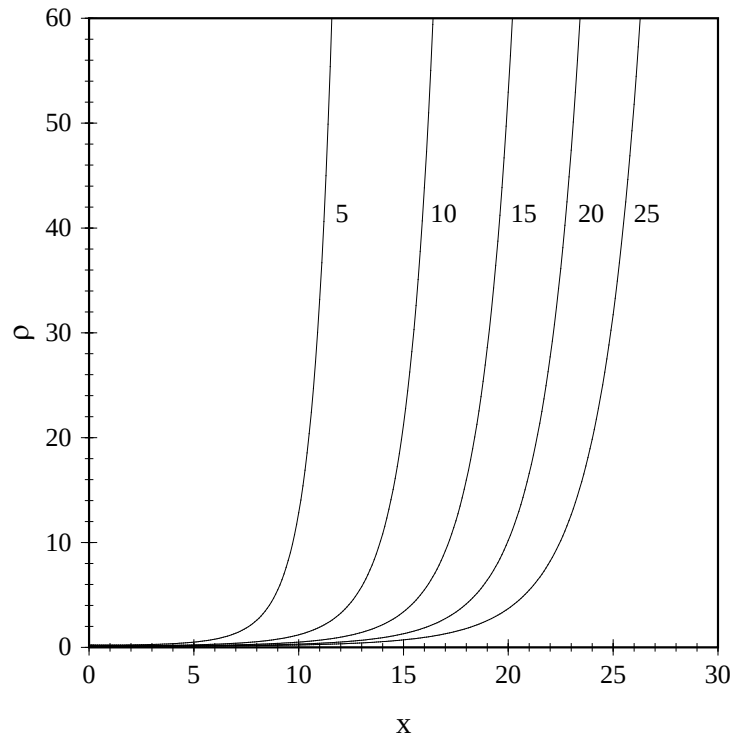
elde edilir ve $k\sqrt{Dt} + \frac{(x-x_0)}{2i\sqrt{Dt}} = u$ dönüşümü yapılırsa, eşitlik (2.66) elde edilir.

$$\begin{aligned}\rho(x,t) &= \frac{M}{2\pi A} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x-x_0)}{4Dt}\right) \exp(-u^2) \frac{du}{\sqrt{Dt}} \\ &= \frac{M}{2\pi A\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)}{4Dt}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u^2) du\end{aligned}\quad (2.66)$$

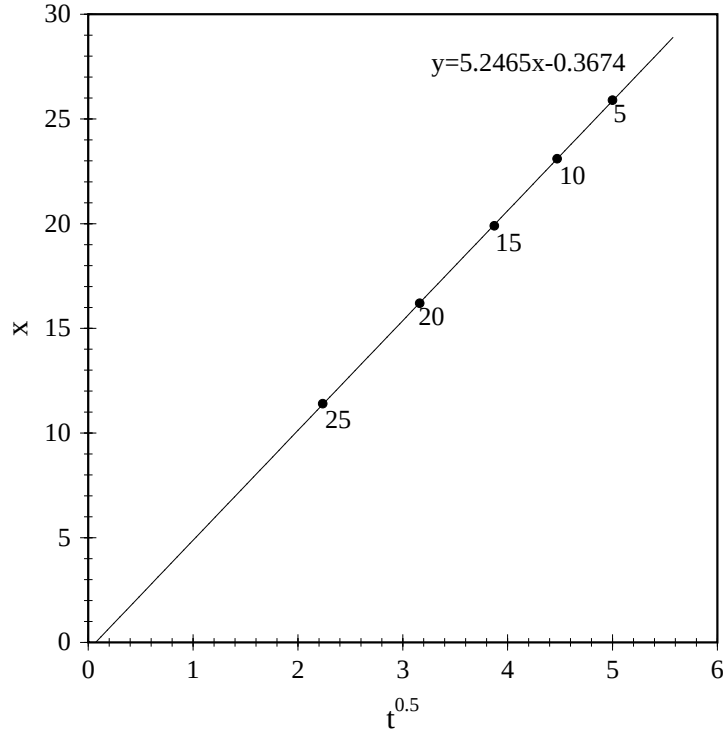
Eşitlik (2.66)'nın çözümü sonucu eşitlik (2.67) elde edilir.

$$\rho(x,t) = \frac{M}{2A\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-(x-x_0)^2 / 4Dt\right] \quad (2.67)$$

elde edilir. Şekil 2.5'de eşitlik (2.67) kullanılarak, tüm sabitlerin bir olduğu durum için değişen t (5, 10, 15, 20, 25) ile konuma bağlı olarak parçacık konsantrasyonunun (ρ) değişimi görülmektedir. Her bir t zamanı için sabit bir ρ değerine karşılık gelen x değerleri belirlenir ve Şekil 2.6'da görüldüğü gibi x 'in $t^{0.5}$ ile değişim grafiği çizilir. Buradan parçacık boyutunun zamanın kare kökü ile orantılı olarak değiştiği görülür.



Şekil 2. 5 $t=5, 10, 15, 20, 25$ ve diğer tüm katsayılar bir olduğu durumda eşitlik (2.67)'e göre x ile ρ 'nun değişimi.



Şekil 2. 6 Sabit $\rho=50$ değerine karşılık gelen x değerlerinin $t^{0.5}$ ile değişimi.

Yayınım kontrollü büyümeye göre, bir parçacık etrafında yarı statik difüzyon için ortalama yarıçap değeri yukarıda ifade edildiği üzere eşitlik (2.68) şeklinde değişmektedir [44].

$$R^2 = R_0^2 + CDt \quad (2.68)$$

Sabit basınçta difüzyon katsayısı, sıcaklık ile Arrhenius bağıntısına göre aşağıdaki gibi değişmektedir.

$$D = D_0 e^{-Q/R'T} \quad (2.69)$$

burada D_0 sıklık faktörü, Q molar aktivasyon enerjisi, R' evrensel gaz sabiti ve T ısıtım işlem sıcaklığıdır. Eşitlik (2.55)'in ilk iki terimi hesaba katılır ve eşitlik (2.68) ve (2.69) kullanılarak,

$$\ln \left\{ \frac{\hbar^2}{2(E_{1,0} - E_g^{kulçe})} \left[\frac{x_{1,0}^2}{m_e} + \frac{x_{1,0}^2}{m_h} \right] - R_0^2 \right\} = -\frac{Q(kJ)}{8.314 T(K)} + \ln(CD_0 t) \quad (2.70)$$

denklemini elde edilir ve molar aktivasyon enerjisi Q hesaplanır.

2.7 Urbach Modeli

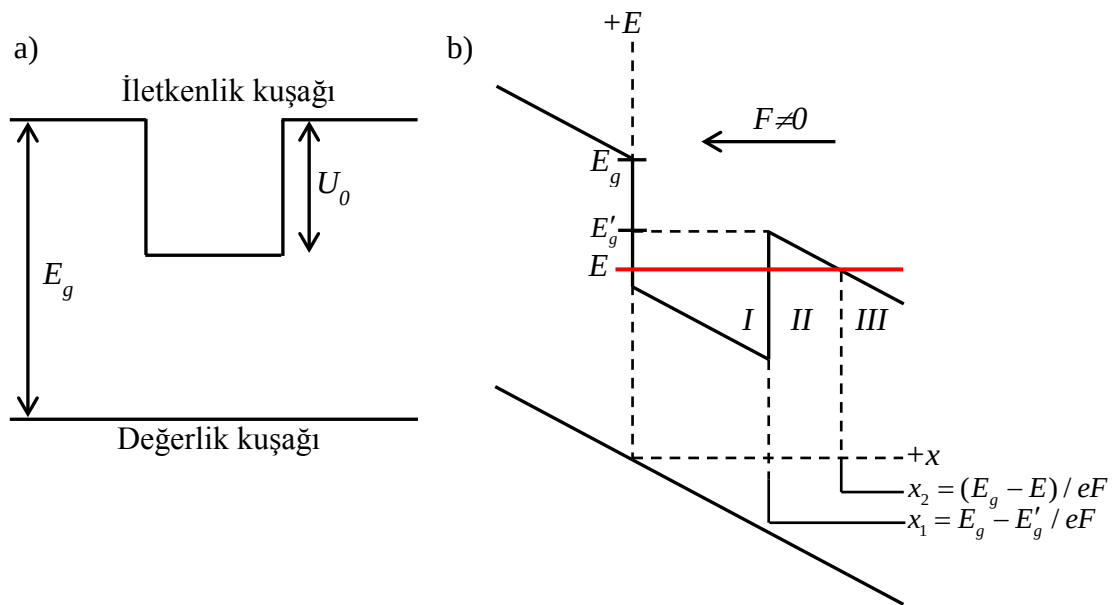
İlk olarak 1953 yılında AgBr’de optik soğurma kıyısından (E_g) daha düşük enerjilerde gözlemlenen [45] Urbach kuyruğu, Urbach kuralı ile açıklanmaktadır. Urbach kuyruk genişliği yani Urbach enerjisi (E_u) Kurik [46] tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$OD = OD_0 \exp \left[\frac{h\nu - E_g}{E_u} \right] \quad (2.71)$$

Burada OD soğurma oranı olup, $\ln OD$ 'nin $h\nu$ 'ye bağlı grafiğinin eğiminden, Urbach enerjisi (E_u) hesaplanabilir. Cody modeline [47] göre Urbach enerjisi E_u , sıcaklığa ve düzensizlik parametresi ile değişmektedir ve aşağıdaki gibi ifade edilir [13].

$$E_u = \frac{E_p}{2\sigma_0} \left[X + \coth \left(\frac{E_p}{2k_B T} \right) \right] \quad (2.72)$$

Burada E_p fonon enerjisi, σ_0 malzemeye bağlı bir parametre [13] ve X yapısal düzensizlik terimidir.



Şekil 2. 7 Elektrik alan olmadığı durumda (a) ve elektrik alan varlığında (b) şematik olarak enerji kuşak yapısı [48].

Şekil 2.7’de elektrik alan olmadığı durumda (a) ve elektrik alan varlığında (b) yasak kuşak enerjisinin değişimi görülmektedir. Değerlik kuşağından uyarılan yükler için potansiyel kuyusu bir tuzak düzeyi oluşturur ve klasik olarak uyarılan yüklerin II. bölgeye (Şekil 2.7 (b)) geçebilme olasılığı yoktur. Ancak yüklü parçacıklar kuantum

mekaniksel olarak, elektrik alan varlığında tünelleme yolu ile II. bölgeye geçebilmektedir. Kusurlardan kaynaklanan durgun mikro-elektrik alanların varlığında, potansiyel enerjinin konumla yavaşça değişmesinden ve dalda boyu ile karşılaştırıldığında yavaşça değişmesinden dolayı Urbach yapısını açıklayabilmek için, Schrödinger denklemi Wentzel Kramers ve Brillouin (WKB) yaklaşımı [49, 50] altında çözülür. Yüklü parçacıkların dalga fonksiyonu WKB yaklaşımı yapılarak, değiştirilmiş düzlem dalga fonksiyonu ile ifade edilmektedir.

$$\varphi(x) = A(x)e^{iS(x)} \quad (2.73)$$

Liboff'dan görüldüğü gibi $S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \frac{1}{2}\hbar^2 S_2(x) + \dots$ WKB açılımıdır. WKB açılımı eşitlik (2.73)'de yerine yazılır ve ilk terim göz önüne alınarak Schrödinger denkleminde yerine yazılır.

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) \varphi(x) &= E \varphi(x) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) A e^{iS_0} &= E \left(A e^{iS_0} \right) \end{aligned} \quad (2.74)$$

Eşitlik (2.74)'de dalga fonksiyonunun ikinci türevi olduğundan dolayı dalga fonksiyonunun türevi alınır.

$$\frac{d\varphi}{dx} = (A' + AiS_0') e^{iS_0} \quad (2.75)$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = (A'' + A'iS_0' + AiS_0'') e^{iS_0} + (A' + AiS_0') iS_0' e^{iS_0} \quad (2.76)$$

Schrödinger denklemi eşitlik (2.77) şeklinde ifade edilir.

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{2m(E-U)}{\hbar^2} \varphi = -k^2 \varphi \quad (2.77)$$

Eşitlik (2.76) eşitlik (2.77)'de yazılırsa eşitlik (2.78) elde edilir.

$$A'' + 2A'iS_0' + AiS_0'' - AS_0'^2 = -k^2 A \quad (2.78)$$

Buradan, denklemin gerçek ve sanal kısımların birbirine eşit olmalıdır. Gerçek kısımların eşitliğinden,

$$A'' - AS_0'^2 = -k^2 A \quad (2.79)$$

olur ve genliğin yavaş değiştiği kabul edilirse, $A'' = 0$ olur,

$$S_0'^2 = k^2 \Rightarrow \frac{dS_0}{dx} = \pm k \Rightarrow S_0(x) = \int \pm k dx \quad (2.80)$$

Eşitlik (2.78)'in sanal kısımları da eşit olması gerektiğinden,

$$2AS_0' + AS_0'^2 = 0 \Rightarrow (A^2 S_0') = 0 \Rightarrow A^2 S_0' = C^2 \Rightarrow A = \frac{C}{\sqrt{k}} \quad (2.81)$$

Belirlenir. Burada C sabit bir sayıdır ve eşitlik (2.80) ve eşitlik (2.81) kullanılarak dalga fonksiyonu,

$$\varphi(x) = \frac{C}{\sqrt{k}} e^{\pm \int i k dx} \quad (2.82)$$

elde edilir. Şekil (2.7b)' de görülen III. bölge için dalga fonksiyonu yukarıda görüldüğü üzere aşağıdaki gibi yazılır [49].

$$\varphi_{III}(x) = \frac{C}{\sqrt{k_3}} \exp\left(i \int_{x_2}^x k_3 dx\right) \quad (2.83)$$

Burada C sabit, $k_3 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - U)}$ ve $E > U = -eFx + E_g$ dir. Eşitlik (2.83)

$$\varphi_{III}(x) = \frac{C}{\sqrt{k_3}} \left\{ \cos\left(\int_{x_2}^x k_3 dx\right) + i \sin\left(\int_{x_2}^x k_3 dx\right) \right\} \quad \text{olarak yazılır ve bağlantı formülleri}$$

kullanılarak II. bölgedeki dalga fonksiyonları aşağıdaki gibi ifade edilir [49].

$$\varphi_{II}(X) = \frac{C}{2\sqrt{k_2}} \exp\left(-\int_X^{x_2} k_2 dx\right) - \frac{iC}{\sqrt{k_2}} \exp\left(\int_X^{x_2} k_2 dx\right) \quad (2.84)$$

Aşağıdaki düzenlemeler yapılırsa,

$$\int_{x_1}^{x_2} k_2 dx = \int_{x_1}^x k_2 dx + \int_x^{x_2} k_2 dx \quad (2.85)$$

$$r = \exp \int_{x_1}^{x_2} k_2 dx \quad (2.86)$$

Eşitlik (2.84) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\varphi_{II}(X) = \frac{C}{2r\sqrt{k_2}} \exp\left(\int_{x_1}^x k_2 dx\right) - \frac{iCr}{\sqrt{k_2}} \exp\left(-\int_{x_1}^x k_2 dx\right) \quad (2.87)$$

Burada $k_2 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U - E)}$ ve $U = -eFx + E_g > E$ 'dir. Bağlantı formülleri kullanılarak I. bölgedeki dalga fonksiyonları aşağıdaki gibi ifade edilir [49].

$$\begin{aligned} \varphi_I(X) &= -\frac{C}{2r\sqrt{k_1}} \sin\left(\int_x^{x_1} k_1 dx\right) - \frac{i2Cr}{\sqrt{k_1}} \cos\left(\int_x^{x_1} k_1 dx\right) \\ &= \frac{Ci}{2r\sqrt{k_1}} \frac{\exp(iz) - \exp(-iz)}{2} - \frac{i2Cr}{\sqrt{k_1}} \frac{\exp(iz) + \exp(-iz)}{2} \\ &= \frac{\exp(iz)Ci}{\sqrt{k_1}} \left(\frac{1}{4r} - r\right) - \frac{\exp(-iz)iC}{\sqrt{k_1}} \left(\frac{1}{4r} + r\right) \end{aligned} \quad (2.88)$$

Eşitlik (2.88)'in düzenlenmesi ile görüldüğü gibi ikinci kısmı gelen dalgayı ifade eder

ve $\varphi_I(X) = -\frac{\exp(-iz)iC}{\sqrt{k_1}} \left(\frac{1}{4r} + r\right)$ 'dir. Burada $k_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - U)}$,

$E > U = -eFx + E_g - U_0$ ve $z = \int_x^{x_1} k_1 dx$ 'dir.

I. bölgeden III. bölgeye geçiş olasılığı (T), III. bölgedeki akım yoğunluğunu I. bölgedeki akım yoğunluğuna oranıdır ve eşitlik (2.89) ile ifade edilir.

$$T = \left| \frac{J_{geçen}}{J_{gelen}} \right| = \left| \frac{J_{III}}{J_I} \right| \quad (2.89)$$

$$J = \frac{\hbar}{2m_i} \left(\varphi^* \frac{d\varphi}{dx} - \varphi \frac{d\varphi^*}{dx} \right) \quad (2.90)$$

$$T = \frac{1}{\left(\frac{1}{4r} + r\right)^2} = \frac{1}{\frac{1}{r^2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{16r^2}} \quad (2.91)$$

Eşitlik (2.91)'de paydadaki ilk terimden sonraki terimler ihmal edilir ve geçiş olasılığı (T) aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$T = \frac{1}{r^2} = \frac{1}{\left[\exp \left(\int_{x_1}^{x_2} k_2 dx \right) \right]^2} \quad (2.92)$$

dir. Kaymış yasak kuşak enerjisi E_g' 'nin altındaki enerjilerde ($E = h\nu$) bir foton soğurulabilir. Dow ve Redfield [51]'in çalışmalarından, geçiş olasılığının soğurma katsayısı ile orantılı olduğu ($\alpha \approx T$) kabul edilmiştir. Geçiş olasılığının tümlev sınırları

$x_1 = \frac{E_g - E_g'}{eF}$, den $x_2 = \frac{E_g - E}{eF}$, ye değişmektedir ve tümlevin sınırları yazılarak geçiş olasılığı hesaplanır ve soğurma katsayısı aşağıdaki gibi belirlenir.

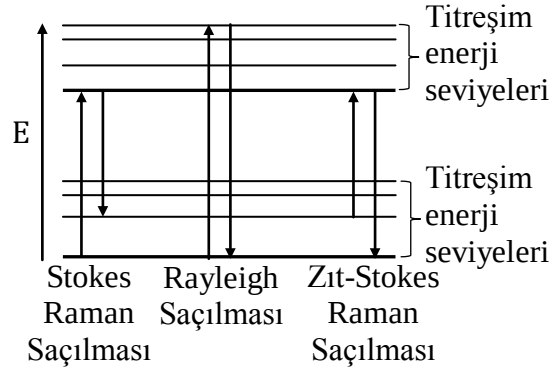
$$\alpha(E, F) = C_1 \exp \left[-\frac{C_2 (E_g' - E)^{3/2}}{F} \right] \quad (2.93)$$

Burada C_1 sabit, $C_2 = \frac{3}{4e} \sqrt{2\mu / \hbar^2}$ ve E foton enerjisine karşılık gelmektedir. Buradan

Urbach enerjisinin mikro elektrik alanlar (F) ile bağlantılı olduğu gösterilmiştir. Oluşan elektrik alanların nedeni kusurlar, optik fononlar ya da düzensizlikler olabilir.

2.8 Raman Saçılması

Işık malzeme ile etkileşir ise, malzeme içerisindeki moleküller tarafından soğurulabilir, saçılabilir ya da moleküller ile etkileşmeden malzemenin içinden geçebilir. Eğer gelen ışığın enerjisi molekülün taban enerji durumu ile uyarılmış enerji durumu arasındaki enerji farkına karşılık gelir ise molekül uyarılmış enerji durumuna geçer. Gelen ışık enerjisinin bir kısmı molekülleri uyarılmış enerji düzeyine geçirmek için kullanılırken geri kalan enerji ise malzemenin içinden geçebilir. Raman spektroskopisinde ışık malzeme içerisindeki atom veya moleküller ile etkileşir ve frekansı değişmiş olarak malzemeden saçılır. Frekansı değişmiş olarak malzemeden saçılan ışık Raman Saçılması olarak adlandırılır. Gerçekleşen saçılmanın büyük bir kısmı gelen ışık ile aynı frekansta gerçekleşirken çok küçük bir kısmı frekansı azalarak ya da artarak malzemeden saçılır. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, aynı frekansta gerçekleşen saçılmalar Rayleigh saçılması, frekansı azalarak gerçekleşen saçılmalar Stokes saçılması ve frekansı artarak gerçekleşen saçılmalar Zıt-Stokes saçılması olarak adlandırılır.



Şekil 2. 8 Rezonans Raman saçılmasının basit olarak gösterimi [52].

Yarıiletken nanokristallerin Raman kaymaları külçe yarıiletkenlerden farklı olabilir. Bu farklılığın nedeni; fonon kuşatma etkisi, yüzey gerilmeleri ve yapısal kusurlar olabilir [51]. Parçacık boyutunun artması ile gerilmeler azalmaktadır ve Raman sinyali maviye kaymaktadır [54, 55].

2.9 Kristal Yapı

Kristal üzerine düşen ışınlar kristal düzlemleri tarafından kırınıma uğrar, kırınıma uğrayan ışık kristal yapı hakkında bilgi verir. Kristal yapı büyümesi altıgen ya da kübik olabilir. Altıgen yapı için, XRD ölçümünde kırınıma uğrayan piklerinin konumu ile kristal düzlemleri arasındaki mesafe ve Bragg yasası arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

$$\frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.94)$$

Kübik yapı için ise aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$\frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.95)$$

a, b, c kristal eksenleri, h, k, l ters örgü vektörleri, α, β, γ kristal düzlemleri arasındaki açı, d_{hkl} düzlemler arası mesafe, θ_{hkl} hkl düzlemlerinden yansıma açısı ve λ kullanılan X ışığının dalga boyu olup, $CuK_\alpha(\lambda) = 1.5406 \text{ \AA}$ 'dir.

XRD kırınım pikleri, deney aletlerindeki hatalardan, kristal tane büyüklüğünden ve gerilmeden dolayı genişler.

Bragg yasasının türevi alınarak doğal çizgi genişlemesi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\Delta(2\theta_{hkl})_{line} = \frac{2}{\lambda} \tan \theta_{hkl} \sin \theta_{hkl} \Delta d_{hkl} \quad (2.96)$$

Δd_{hkl} 'ye gerilim ve ısısal titreşimlerden katkı gelmektedir. Isısal titreşim genliği denklem (2.97) ile verilir [53].

$$\Delta d_{hkl} = \frac{2Zk_B T}{\mu \nu \omega (R_{ort})} \quad (2.97)$$

Burada Z atom numarası, μ indirgenmiş kütle, ν ışık hızı, ω büyüklüğe bağlı titreşim frekansıdır. Isısal titreşimlerden kaynaklı çizgi genişlemesi ihmal edilebilir ve çizgi genişlemesinin asıl nedeni gerilmeden kaynaklanmaktadır. XRD kırınım piklerinin yarı yükseklikteki tam genişlikleri aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$[\Delta(2\theta_{hkl})]^n = [\Delta(2\theta_{hkl})_{büyükölük}]^n + [\Delta(2\theta_{hkl})_{gerilme}]^n + [\Delta(2\theta_{hkl})_{deneysel}]^n \quad (2.98)$$

Burada genişleme $n=1$ ise Gaussian fonksiyonu, $n=2$ ise Cauchy fonksiyonu ile gösterilir [56, 57]. Debye-Scherrer denklemi ile büyüklük genişlemesi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\Delta(2\theta_{hkl})_{büyükölük} = \frac{0.89\lambda}{2R_{ort} \cos \theta_{hkl}} \quad (2.99)$$

Burada R_{ort} ortalama tane büyüklüğüdür. Gerilmeden kaynaklı genişleme ve gerilme katsayısı sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilirler.

$$\Delta(2\theta_{hkl})_{gerilme(strain)} = 2\epsilon \tan \theta_{hkl} \quad (2.100)$$

$$\epsilon = -\frac{d_{hkl} - d_{hkl}^{kölçe}}{d_{hkl}^{kölçe}} \quad (2.101)$$

Burada ϵ gerilme katsayısı, $d_{hkl}^{kölçe}$ külçe yapının düzlemler arası mesafesi ve d_{hkl} ince yaygın malzemenin düzlemler arası mesafesidir.

XRD deseninin azami şiddet değeri Warren çalışmalarında tanımlanan yöntemler kullanılarak eşitlik (2.102) ile hesaplanabilir [56].

$$I_{azami}^{hkl} = \frac{m_{hkl} LP F_{hkl}^2}{1000} \quad (2.102)$$

Burada m_{hkl} aynı özelliğe sahip farklı hkl düzlemlerinden gelen yozluk çarpanı (multiplicity), LP Lorentz saçılma çarpanı olup açığa bağlı olarak saçılma şiddetini ifade eder ve eşitlik (2.103) [56] ile ifade edilir.

$$LP = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.103)$$

F_{hkl} saçılma yapı çarpanı olup eşitlik (2.104) ile ifade edilir [56].

$$F_{hkl} = \sum_{i=1} f_i \exp(2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)) \quad (2.104)$$

Burada f_i atomik saçılma çarpanıdır. Atomik saçılma çarpanı, herbir molekülden açığa bağlı olarak saçılan şiddet çarpanıdır ve eşitlik (2.105) ile ifade edilir.

$$f_i(\sin \theta / \lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \sin^2 \theta / \lambda^2) + c \quad (2.105)$$

Burada a_i ve b_i moleküle bağlı saçılma sabitlerdir. Çizelge 2.1'de Cd, S ve Se'e ait değerler görülmektedir. Kübik yapıda 1.atom konumu (0, 0, 0) ve ikinci atom konumu ise (1/4, 1/4, 1/4)'dir [56]. Altıgen yapıda 1.atom konumu (0, 0, 0) ve (2/3, 1/3, 1/2), ikinci atom konumu ise (0, 0, 3/8) ve (2/3, 1/3, 7/8)'dir [58].

Çizelge 2. 1 Cd, S ve Se atomlarına ait XRD saçılma çarpanı katsayıları [59].

Atom	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	c
Cd	19.22140	0.59460	17.64440	6.90890	4.46100	24.70080	1.60290	87.48250	5.06950
S	6.90530	1.46790	5.20340	22.21510	1.43790	0.25360	1.58630	56.17200	0.86690
Se	17.00060	2.40980	5.81960	0.27260	3.97310	15.23720	4.35430	43.81630	2.84090

F_{hkl}^2 saçılma yapı çarpanı şiddet terimidir ve kübik yapı için eşitlik (2.106) ile ifade edilir [56].

$$\begin{aligned}
h+k+l &= 4n & F_{hkl}^2 &= 16(f_a + f_b)^2 \\
h+k+l &= (2n+1)2 & F_{hkl}^2 &= 16(f_a - f_b)^2 \\
hkl : \text{hepsi tek ise} & & F_{hkl}^2 &= 16(f_a^2 + f_b^2) \\
hkl : \text{karışık ise} & & F_{hkl}^2 &= 0
\end{aligned} \tag{2.106}$$

Burada a ve b atomları ifade etmektedir. Altıgen yapı için F_{hkl}^2 saçılma yapı çarpanı şiddet terimi eşitlik (2.107) ile ifade edilir [60].

$$F_{hkl}^2 = (f_a^2 + f_b^2 + 2f_a f_b \cos(2\pi ul)) \begin{cases} 1 & h+2k=3n \mp 1 & l & \text{çift} \\ 3 & h+2k=3n \mp 1 & l & \text{tek} \\ 4 & h+2k=3n & l & \text{çift} \\ 0 & h+2k=3n & l & \text{tek} \end{cases} \tag{2.107}$$

2.10 XRD Modellemesi

XRD kırınım pikleri, büyüklüğe bağlı kırınım şiddet dağılımı ile modellenebilir.

$$I(2\theta) = I_{bk} + \sum_{2\theta_{hkl}} I_{azami}^{hkl} \sum_R f(2\theta_{hkl}, R) P(R) \tag{2.108}$$

Burada $f(2\theta_{hkl}, R)$ XRD piklerinin büyüklüğe bağlı Gaussian dağılım fonksiyonu, $P(R)$ tane büyüklük dağılımı için Gaussian dağılım fonksiyonudur ve aşağıdaki gibi ifade edilirler.

$$f(2\theta_{hkl}, R) P(R) = \frac{1}{\sigma_\theta \sqrt{2\pi}} e^{-(2\theta - 2\theta_{hkl})^2 / 2\sigma_\theta^2} \times \frac{1}{\sigma_R \sqrt{2\pi}} e^{-(R - R_{ort1})^2 / 2\sigma_R^2} \tag{2.109}$$

Termodinamik teoride düzgün dağılım göstermeyen durumlar için farklı tane büyüklüklerinin dağılımları için Gaussian dağılım fonksiyonu kullanılabilir [61]. Cam içerisinde II-VI grubu nano kristallerin, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi (HRTEM) ölçümlerinden, tane büyüklük ve büyüklük dağılımları Gaussian dağılım fonksiyonu ile ifade edilmiştir [62]. Tane büyüklük dağılımı σ_R ile yarı yükseklikteki tam genişlik ΔR ve X ışınları kırınım piklerinin dağılımı σ_θ ile yarı yükseklikteki tam genişlikleri $\Delta(2\theta_{hkl})$ arasındaki ifade aşağıdaki gibidir.

$$\sigma_R = \frac{\Delta R}{2\sqrt{\ln 2}}$$

$$\sigma_\theta = \frac{\Delta(2\theta_{hkl})}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (2.110)$$

XRD kırınım pikleri eşitlik (2.108) ile modellenerek; tane yarıçapı, tane büyüklüklerinin dağılımı ve gerilme değerleri belirlenir.

2.11 Williamson-Hall (WH) Analizi

XRD kırınım pikleri asıl olarak gerilim ve tane büyüklüğünden dolayı genişlerler. Willianson-Hall analizi ile bu iki katkı birbirinden ayrılır. Bölüm 2.9 ve 2.10'da [56, 57, 63] kullanılan yöntemler dışında WH analizi kullanılarak karşılaştırma yapılacaktır. XRD kırınım piklerinin tane büyüklüğünden ve gerilmeden kaynaklı yarı yükseklikteki tam genişliklerinin karelerinin toplamı eşitlik (2.99) ve (2.100)'ün eşitlik (2.98)'de yerine yazılmasıyla aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$[\Delta(2\theta_{hkl})]^2 = \left[\frac{0.89\lambda}{2R_{ort} \cos \theta_{hkl}} \right]^2 + [2\epsilon \tan \theta_{hkl}]^2 \quad (2.111)$$

Bragg yasasının türeni alınır ve denklemin her iki tarafı $[\cos \theta_{hkl} / \lambda]^2$ ile çarpılırsa [64] aşağıdaki denklem elde edilir.

$$[\Delta K]^2 = \left[\frac{0.89\lambda}{2R_{ort}} \right]^2 + [\epsilon K]^2 \quad (2.112)$$

Burada ϵ gerilme katsayısı, $K = 1/d$ ters örgü uzayında dalga sayısıdır. XRD kırınım pikleri, kırınım şiddetinin açığa bağlı grafiği şeklinde ifade edilirler. İlk olarak XRD kırınım piklerinin ters örgü uzayının şiddete bağlı grafiği elde edilir ve her bir kırınım tepesine Lorentzian dağılım fonksiyonu ile fit yapılarak yarı yükseklikteki tam genişlik değerleri bulunur. $[\Delta K]^2$ 'nin K^2 'ye bağlı grafiği çizilir ve eşitlik (2.112) ile fit yapılarak en iyi fit değerleri bulunarak, gerilim ve ortalama yarıçap değerleri belirlenir.

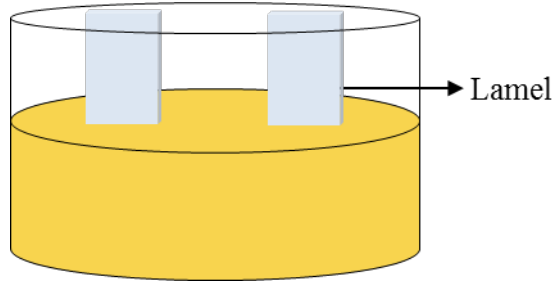
DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1 Numune Hazırlığı

Kimyasal banyo yöntemi (CBD) ile cam üzerinde ince yaygı CdS büyötmek için, ilk olarak cam lameller temizlendi. Bunun için lameller % 5'lik HCl çözeltisi içerisinde yarım saat bekletildi ve ardından aseton ve distile su ile yıkanarak 100 °C sıcaklıktaki etüvde beş dakika kurutuldu. Kaplama yapabilmek için, 0.1 M $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (cadmium sülfat-cadmium sulfate), ve 1 M $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (tiyoüre-thiourea) ayrı ayrı kaplarda 30 ml distile su içerisinde karıştırılarak çözöldü. Elde edilen çözelti bir araya getirildi ve karışımın rengi beyaz oluncaya kadar % 1.25'lik NH_4OH (ammonium hydroxide) eklendi ve elde edilen karışımın pH değeri ~11.6 olarak ölçöldü [5]. Beher içerisine konulan karışım manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek manyetik karıştırıcı hızı 250 rpm ve sıcaklığı 250 °C olarak ayarlandı. Karışımın sıcaklığını sıvı içerisinde kontrol etmek için, sıvı içerisine ısı çift daldırıldı. Şekil 3.1'de göröldüğü gibi hazırlanan sıvı içerisine iki adet cam lamel daldırılmasıyla CdS'in cam üzerinde büyümeye başladığı göröldü. Sıvının rengi başlangıçta açık sarı olup 8-10 dakika sonra portakal rengine dönüşmektedir. Elde edilen karışımın başlangıç sıcaklığı 23 °C olup, sıcaklığı dakikada yaklaşık olarak 2 °C artarak 60 °C'ye çıkmakta ve sabitlenmektedir. Lamellerin sıvı içerisine daldırılma sürelerine bağılı olarak farklı kalınlıklarda numuneler hazırlanmıştır. Lameller sıvı içerisinde 10, 16, 22, 28, 34, 40, 60, 90, 150 ve 200 dakika bekletilerek farklı kalınlıklarda numuneler elde edilmiştir. Lameller karışım hazırlandığı anda sıvı içerisine daldırılmakta ve manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek ısıtılmaya başlanmaktadır. Sadece 10 dakikalık numune için sıcaklık 55 °C'ye çıktığı anda süre 10 dakika olduğı için numune alınmıştır. Diğör tüm numunelerde sıcaklık 60 °C'ye çıkmış

ve sabitlenmiştir. Ayrıca lameller üzerinde $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 'lik bölge işaretlenmiş ve tüm ölçümler bu bölgeden yapılmıştır.

Kısa süre kaplama yapılan numunelerin heterojen çekirdekleşme ile lamel üzerinde oluştuğu, uzun süreli kaplamalarda ise kaplamanın başlangıçta lamel üzerinde heterojen sonrasında ise sıvı içerisinde homojen olarak oluştuğu ve lamele yapıştığı düşünülmektedir. Heterojen çekirdekleşme ile oluşan yapılar homojen çekirdekleşme ile oluşan yapılara oranla daha tutucudur ve kalınlık arttıkça tozumsu ve tutuculuğu az olan parçacıklar numune üzerinde birikmektedir.



Şekil 3. 1 CBD yöntemi ile ince yaygı hazırlama deney düzeneği.

PVD yöntemi ile cam üzerinde ince yaygı CdSe büyütmek için, VAKSIS PVD HANDY / 25-TE marka kaplama cihazı ve Sigma-Aldrich marka % 99.99 saflıkta CdSe kimyasal toz malzeme kullanılmıştır. İlk olarak cam lameller % 1.85'lik HCl çözeltisi içerisinde beş dakika bekletildi ve sırası ile methanol ve distile su ile yıkandıktan sonra mercek temizleme bezi ile silindi. Temizlenen cam lamel 1.5 cm çaplı metal maske ile birlikte kaplama alanına ve CdSe toz malzeme kaplama cihazındaki Mo kaşık içerisine yerleştirildi. Vakum düzeyi 10^{-5} torr düzeyine indikten sonra Mo kaşık üzerinden yüksek akım geçirildi ve kaplama hızı saniyede 1-2 Å olduktan sonra, 50 nm'den 450 nm'ye değişen farklı kalınlıklarda kaplamalar yapıldı. Kaplama kalınlığı vakum sistemi içerisinde bulunan kuartz sensör yardımı ile ölçüldü.

3.2 Optik Geçirgenlik Deney Düzeneği

Deney düzeneğinin hassasiyetini ifade edebilmek için, ışık kaynağından çıkan ışınların numune üzerindeki spot çapı ile Airy spot çapının karşılaştırılabilir düzeyde olması gerekmektedir. Eğer numune düzlemindeki spot çapı Airy spot çapından küçük ise sisten kırınım limitli (diffraction-limited), büyük ise kırınım limitli değildir. Numune düzlemi üzerindeki spot çapı Airy spot çapından küçük ya da yakın bir çapa sahip ise

deney düzeneği kusursuzdur denilebilir. Airy spotunun çapı eşitlik (3.1) ile belirlenir [65].

$$\text{Airy spotunun çapı} = 2.44 \times \lambda \times f / \# \quad (3.1)$$

Burada λ dalga boyu, $f / \#$ merceğin f sayısıdır. Numune düzlemi üzerindeki spot çapı eşitlik (3.2) ile belirlenir [65].

$$\text{Spot çapı} = \frac{1}{2} LA_m \times \tan U_m \quad (3.2)$$

Burada LA_m yakın eksenel ışınların odağı ile yakın eksenel odağa uzak gelen ışınların odak noktaları arasındaki farkdır ve aşağıdaki denklem ile belirlenir [65].

$$LA_m = \frac{4\lambda}{n \sin^2 U_m} \quad (3.3)$$

λ ışığın dalga boyu, n ışığı odaklamak için kullanılan merceğin kırılma indisi ve $\sin U_m = \text{mercek yarıçapı} (D / 2) / \text{merceğin eğrilik yarıçapı} (R)$ 'dır.

$\lambda = 587.56$ nm, merceğin çapı ($D = 2.54$ cm), merceğin eğrilik yarıçapı ($R = 12.8476$ cm) ve $n = 1.5$ olduğu durumda, Airy spot çapı ≈ 7.03 μm ve numune düzlemi üzerinde merceğin tarafından oluşturulan spot çapı ≈ 8.78 μm olarak hesaplanmıştır.

Işık kaynağından çıkan ışık demeti, bir merceğin yardımıyla numune düzlemine odaklanır ve merceğin üzerinde birim alana düşen ışık şiddeti eşitlik (3.4) ile hesaplanır [65].

$$H = \pi \sin^2 \theta_m \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda) N(\lambda) d\lambda \quad (3.4)$$

Burada, H dalga boyuna bağlı olarak birim alandaki spektral yayılım şiddetidir. $\sin \theta_m$ ise merceğin yarıçapının, kaynak merceğin arası mesafesine (S) oranı olup aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\sin \theta_m = \frac{D / 2}{S} \quad (3.5)$$

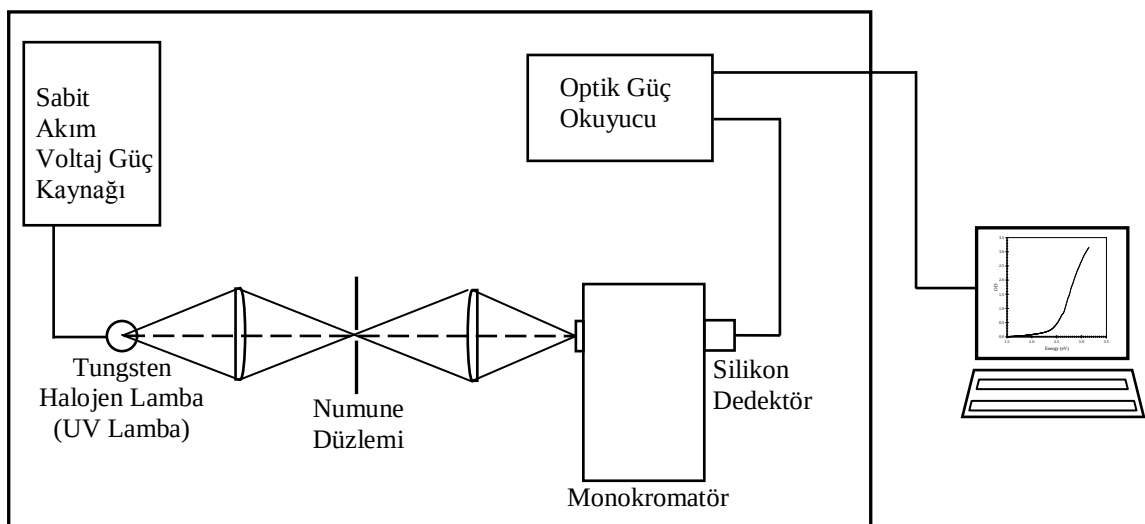
Spektral yayılım şiddetini hesaplayabilmek ölçümlerde kullanılan Newport marka tungsten halojen (UV) lambanın dalga boyuna bağlı olarak spektral yayılımının 300-

2400 nm aralığında tümlevi alınmıştır $\left(N' = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N(\lambda) d\lambda \right)$ ve 300-2400 nm aralığında eğrinin altında kalan alan N' tümlevine karşılık gelip değeri $\approx 14209.75 \text{ mW/m}^2$ dir. Mercek çapı $D = 2.54 \text{ cm}$, kaynak-mercek arası mesafe 36.5 cm olduğunda $\theta_m \cong 1.80^\circ$ ve Schott firmasının BK7 camı için geçirgenlik spektrumundan 300-2400 nm aralığı için $T(\lambda) = 0.92$ 'dir. Değerler yerine yazılırsa birim alandaki spektral yayınım şiddeti $H \cong 40.28 \text{ mW/m}^2$ ve mercek üzerine gelen şiddetin tamamı numune üzerine aktarılmaktadır ve numune üzerindeki şiddet eşitlik (3.6) ile ifade edilir [65].

$$P = H \times A \quad (3.6)$$

Burada A merceğin alanı olup, $P = 1.21 \text{ }\mu\text{W}$ 'dır.

İnce yaygı numunelerin optik geçirgenlik ölçümleri Şekil 3.2'de gösterilen optik geçirgenlik deney düzenekleri kurularak ölçülmüştür. ABS ölçümleri sırasında numuneyi uyarmak için tungsten halojen ya da morötesi (UV) ışık kullanılmıştır. Lambadan çıkan ışınlar bir mercek yardımı ile numune üzerine odaklanıp, numuneden çıkan ışınlar başka bir mercek yardımıyla monokromatör giriş penceresine odaklanmaktadır. Monokromatör çıkışında bulunan silikon dedektör sayesinde detektöre ulaşan ışık şiddeti ölçülür. Ölçümler Oriel Cornerstone 74000 model 1/8 m monokromatör ve Oriel marka Si dedektör kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3. 2 Tungsten Halojen lamba (UV) soğurma deney düzeneği.

Numune düzlemi boşken monokromatöre gelen ışık şiddetinin ölçülmesi ile halojen tungsten (UV) lambanın ışık şiddeti (referans ışık şiddeti) dalgaboyuna bağlı olarak elde edilir ve numune düzlemine numune yerleştirilerek numuneden geçen ışık şiddetinin (numune ışık şiddeti) ölçülmesi ile numune ışık şiddeti dalgaboyuna bağlı olarak elde edilir. Lambert-Beer yasası kullanılarak kalınlığı bilinen bir malzemenin soğurma katsayısı eşitlik (3.7) ile, eğer kalınlığı bilinmiyor ise numunenin ışığı soğurma oranı (OD) eşitlik (3.8) ile belirlenir.

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.7)$$

$$OD(\lambda) = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.8)$$

Eşitlik (3.7)'de I_0 tungsten halojen (UV) lambanın ışık şiddeti (referans ışık şiddeti), I numuneden geçen tungsten halojen (UV) lambanın ışık şiddeti (numune ışık şiddeti), d numunenin kalınlığı, $\alpha(\lambda)$ numunenin ışığı soğurma katsayısı ve OD numunenin ışığı soğurma oranıdır.

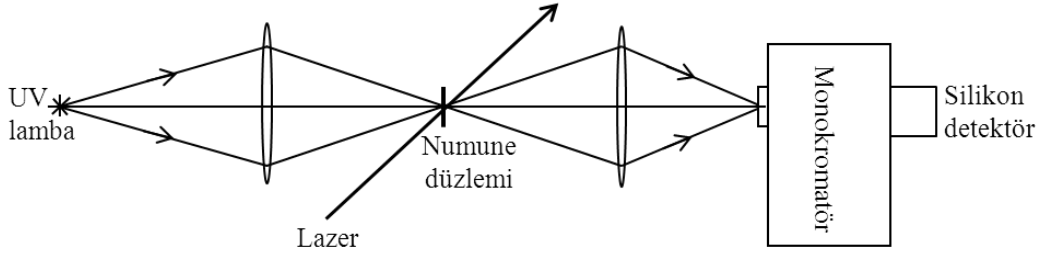
3.3 Foto Soğurma (Pump-Probe) Ölçüm Deney Düzeneği

İnce yaygı numunelerin foto soğurma ölçümleri Şekil 3.3'de görülen foto soğurma deney düzeneği kurularak ölçülmüştür. Foto soğurma ölçümlerinde, numuneler argon iyon Ar^+ lazerinin 488 nm, 514.5 nm ve He-Cd lazerinin 441.6 nm dalga boyları ile uyarılmıştır. Numunelerin uyarılmasında, Ar^+ lazerin gücü 488 nm'de 31.5 ve 63 mW ve 514,5 nm'de 31.5 ve 63 mW ve He-Cd lazerin 441.6 nm'de 35 mW çıkış güçleri kullanılmıştır.

Numune düzlemi boşken monokromatöre gelen ışık şiddetinin ölçülmesi ile referans ışık şiddeti ve numune düzlemine numune yerleştirilerek ışık şiddetinin ölçülmesi ile numune ışık şiddeti elde edilir. Ardından lazer ile birlikte numuneden geçen foto soğurma numune ışık şiddeti ölçülür. Eşitlik (3.9) kullanılarak numunenin soğurma oranında, foto soğurma etkisi ile meydana gelen değişim incelenir.

$$\begin{aligned} -\Delta OD(\lambda) &= -(OD_{tungsten} - OD_{tungsten+lazer}) \\ -\Delta OD(\lambda) &= -\ln \left(\frac{I_{tungsten}(\lambda)}{I_{tungsten+lazer}(\lambda)} \right) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Burada $OD_{tungsten}$ malzemenin tungsten halojen lamba ile uyarılması sonucu, $OD_{tungsten+lazer}$ malzemenin tungsten halojen lamba ile birlikte lazer kullanılarak uyarılması uyarılması ile dalga boyuna bağlı olarak elde edilen soğurma oranıdır.



Şekil 3. 3 Foto soğurma (Pump-probe) ölçüm deney düzeneği.

3.4 XRD Ölçümleri

İnce yaygı CdS ve CdSe numunelerin XRD ölçümleri Panalytical MPD marka kırınım ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan X ışınının dalga boyu $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 'dür.

3.5 Raman Ölçümleri

İnce yaygı CdS ve CdSe numunelerin Resonant Raman ölçümleri, Renishaw marka ölçüm cihazı kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Sistem içerisinde Rayleigh saçılmalarını önleyen filtre ile 250 mm odak uzaklıklı Via marka spektrometre kullanılarak Raman ölçümleri lazer dalga boyunun 100 cm^{-1} 'den itibaren ölçülebilmektedir. Raman ölçümlerinde numune; 532 nm dalga boyunda, 3 mW gücünde $1 \text{ }\mu\text{m}$ spot çapında cw laser kullanılarak uyarılmıştır. Laser demeti $50\times$ konfokal Raman mikroskobu kullanılarak numune üzerine odaklanmıştır. Sistemin ölçüm alınan bölgedeki hassasiyeti $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

3.6 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Ölçümleri

Katı numunelerde yüzey hakkında bilgi edinmek için yüksek enerjili elektron demeti numune üzerine gönderilerek tüm yüzey boyunca tarama yapılır ve yüzeyden farklı frekanslarda saçılan fotonlar dedekte edilir. Bu dedekte edilen fotonlar; geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, x-ışını ve diğer enerjideki fotonlardır. Bunlardan geri saçılmış elektronlar ve ikincil elektronlar taramalı elektron mikroskobunun temelini oluşturur. Numune iki boyutta taranır ve yüzey görüntüsü oluşturulur [66].

İnce yaygı CdS ve CdSe numunelerin SEM ölçümleri, JEOL/35M-6335F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.

3.7 AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) Ölçümleri

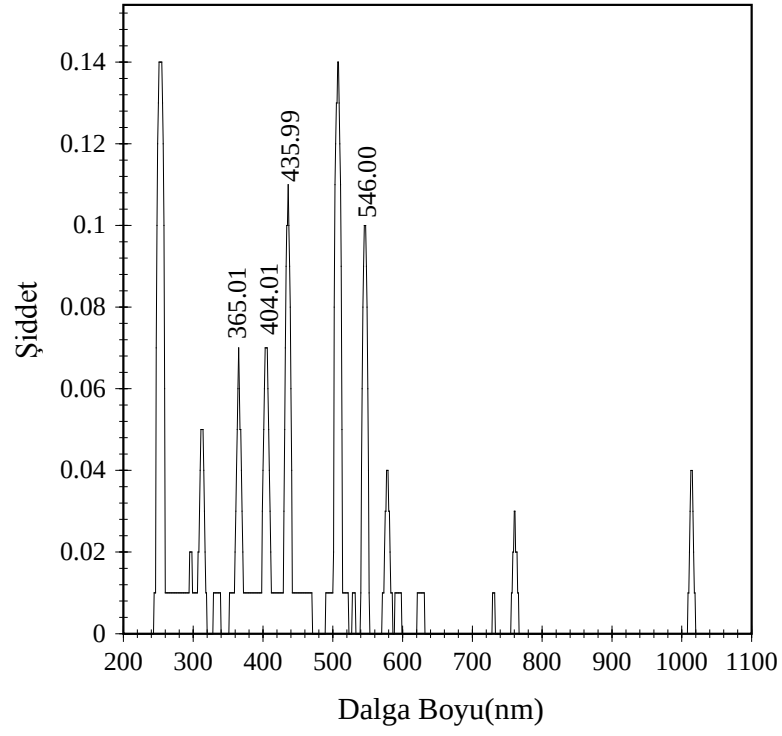
Taramalı prob mikroskobu nispeten daha yeni ve geleneksel mikroskoplardan oldukça farklıdır: oldukça keskin ve hassas olan prob çalışılacak numunenin oldukça yakınına getirilir ve yanal olarak bu prob tüm numune yüzeyini tarar. Prob ve numune arasında fiziksel bir etkileşim tespit edilir ve numunenin elde edilen 2 boyutlu resmi kaydedilir. Piezo-aktüatörlerin kullanımı XY-düzleminde ve Z yüksekliğinde nanometre altı çözünürlük sağlamaktadır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

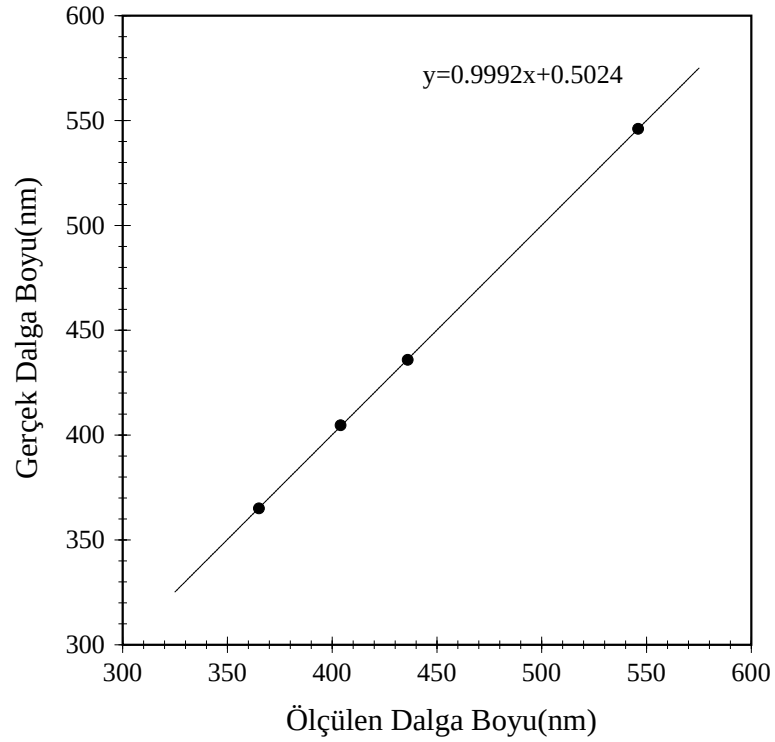
4.1 Optik Soğurma Ölçümleri

4.1.1 Optik Soğurma Deney Düzeneginin Kalibrasyonu

Optik soğurma ölçümlerinde kullanılan monokromatörün kalibrasyonu için monokromatör giriş penceresinin önüne, Oriel marka 6035 model kalem tipi civa-argon (Hg-Ar) kalibrasyon lambası yerleştirilerek lambanın ışık şiddeti dalga boyuna bağlı olarak elde edilmiştir. Şekil 4.1’de Oriel 6035 kalem tipi Hg-Ar kalibrasyon lambasının, Oriel Cornerstone 74000 model 1/8m monokromatör kullanılarak ölçülen şiddet değişimi dalgaboyuna bağlı olarak görülmektedir. Grafik üzerinde ölçülen tepe değerleri ile kalibrasyon lambasının katalog değerleri arasında çizilen grafikten (Şekil 4.2) monokromatörün kalibrasyonu yapılmıştır.



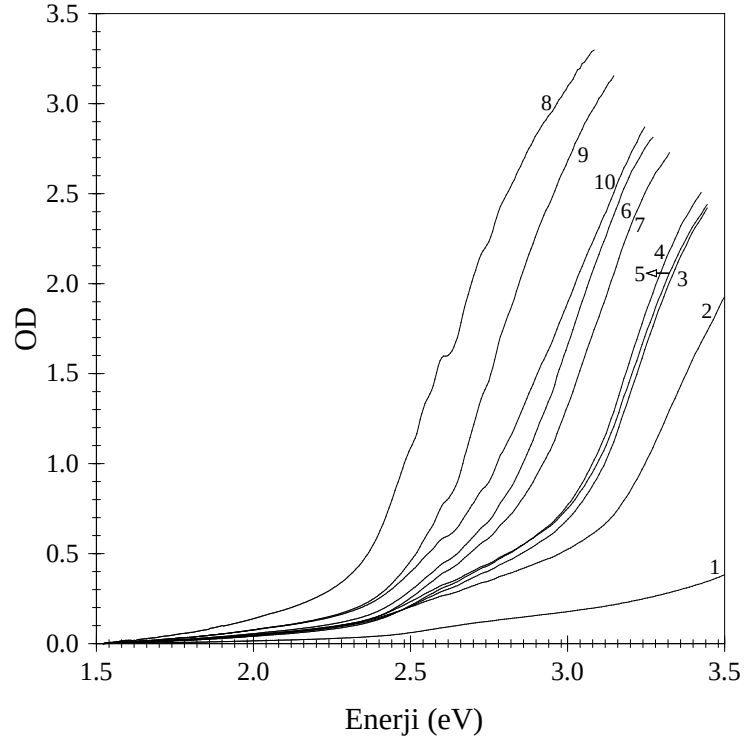
Şekil 4. 1 Oriel 6035 kalem tipi Hg-Ar kalibrasyon lambasının, Oriel Cornerstone 74000 model 1/8m monokromatör kullanılarak ölçülen dalgaboyu şiddet grafiği.



Şekil 4. 2 Oriel 6035 kalem tipi Hg-Ar kalibrasyon lambasının, ölçülen dalga boyu ile gerçek dalga boyu değeri arasında çizilen kalibrasyon grafiği.

4.1.2 CdS Numunelerinin Optik Soğurma Ölçümleri

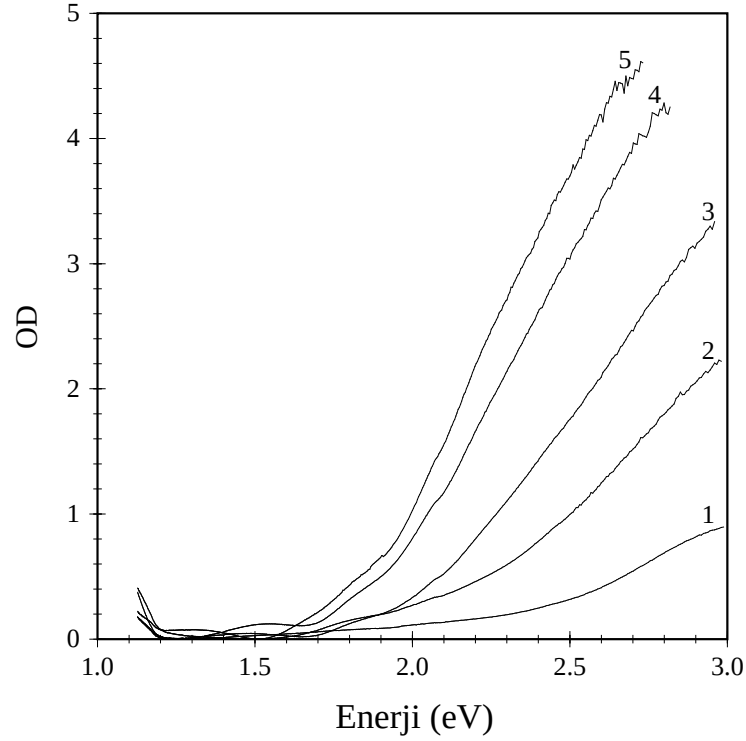
Kimyasal banyo yöntemi (CBD) kullanılarak büyütülen kadmiyum sülfür (CdS) numunelerin, oda sıcaklığında morötesi ışık kullanılarak optik soğurma (ABS) ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.3’de, büyütülen ince yaygı CdS numunelerin optik soğurma grafikleri görülmektedir. Artan numune kalınlığı ile her bir enerjideki optik soğurma katsayısı artmakta ve optik soğurma kuyruğu daralmaktadır.



Şekil 4. 3 Farklı kalınlıklarda CBD yöntemi ile hazırlanan ince yaygı numunelerin OD-enerji grafiği: 1→10, 2→16, 3→22, 4→28, 5→34, 6→40, 7→60, 8→90, 9→150 ve 10→200 dakika kaplama süresi [67].

4.1.3 CdSe Numunelerinin Optik Soğurma Ölçümleri

Fiziksel buharlaştırma yöntemi (PVD) kullanılarak büyütülen kadmiyum selen (CdSe) numunelerinin, oda sıcaklığında tungsten halojen lamba kullanılarak optik soğurma (ABS) ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.4’de, büyütülen ince yaygı CdSe numunelerin optik soğurma grafikleri görülmektedir. Artan numune kalınlığı ile her bir enerjideki optik soğurma katsayısı artarken kuyruk genişliği azalarak kırmızıya kaymaktadır.

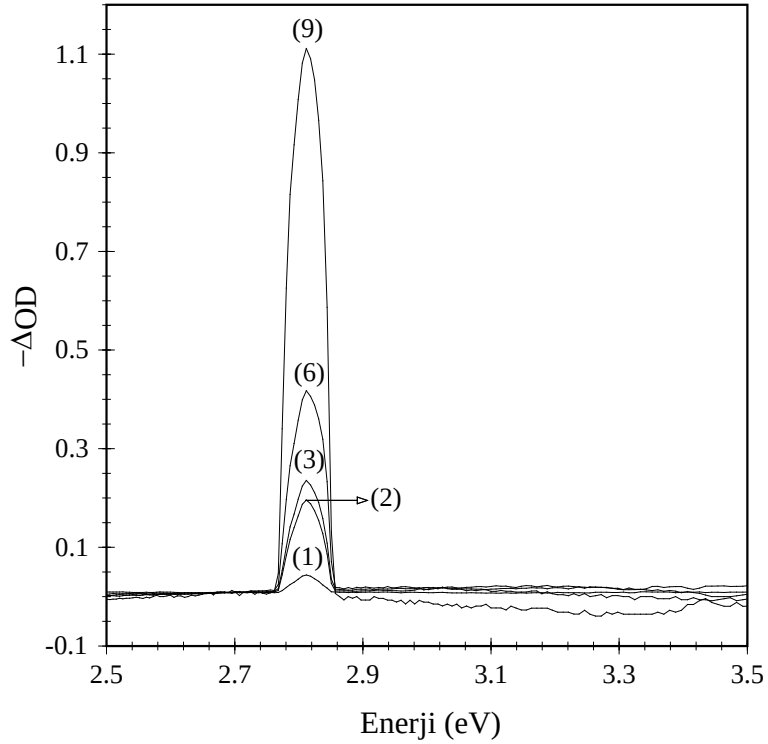


Şekil 4. 4 Farklı kalınlıklarda PVD yöntemi ile hazırlanan ince yaygı numunelerin OD-enerji grafiği: 1→50 nm, 2→150 nm, 3→250 nm, 4→350 nm, 5→450 nm yaygı kalınlığı [68].

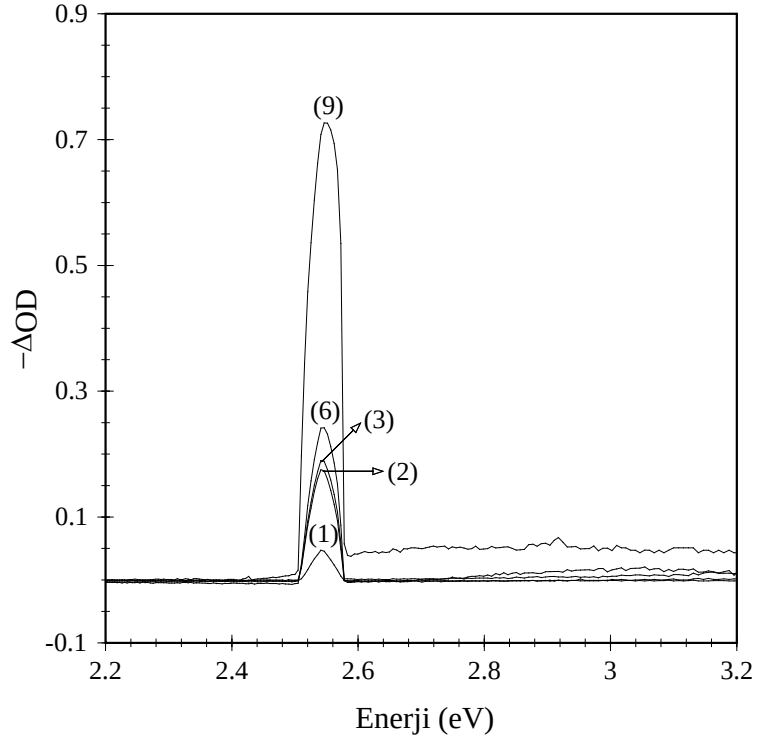
4.2 Pump-Probe Ölçümleri

4.2.1 CdS Numunelerinin Foto Soğurma (Pump-Probe) Ölçümleri

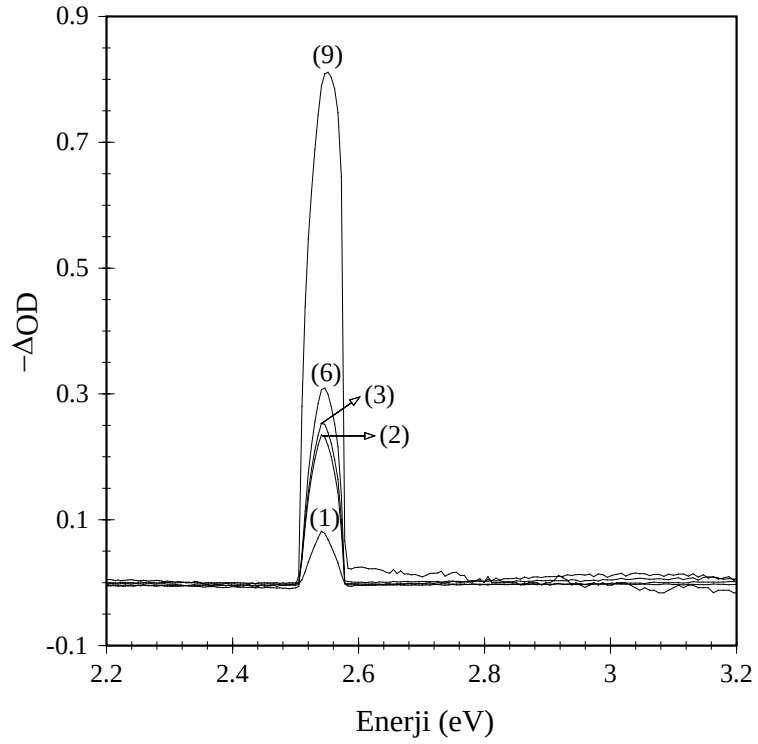
Kimyasal banyo yöntemi (CBD) kullanılarak büyütülen kadmiyum sülfür (CdS) numunelerin, oda sıcaklığında foto soğurma ölçüm sonuçları Şekil 4.5-4.9'da görülmektedir. Şekil 4.5'de 441.6 nm dalga boyunda 35 mW gücünde He-Cd lazeri, Şekil 4.6'da 488 nm dalga boyunda 31.5 mW gücünde Ar⁺ lazeri, Şekil 4.7'de 488 nm dalga boyunda 63 mW gücünde Ar⁺ lazeri, Şekil 4.8'de 514.5 nm dalga boyunda 31.5 mW gücünde Ar⁺ lazeri, Şekil 4.9'da 514.5 nm dalga boyunda 63 mW gücünde Ar⁺ lazeri ve ışık kaynağı olarak tungsten halojen lamba kullanılmıştır. Ölçümlerden tek bir tepe (lob) oluştuğu ve kalınlık arttıkça foto soğurma şiddetinin arttığı görülmüştür.



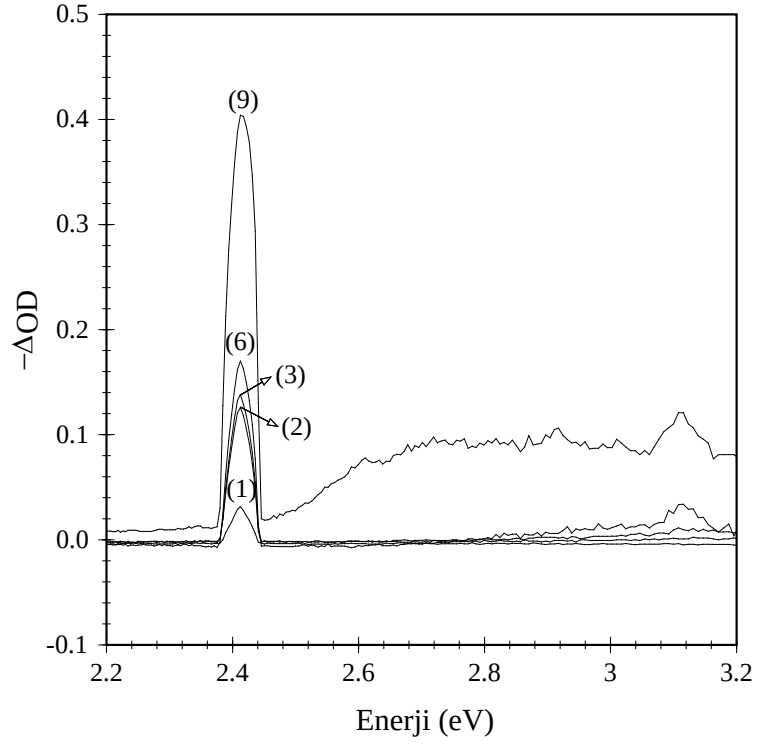
Şekil 4. 5 Farklı kalınlıklarda (1→10, 2→16, 3→22, 6→40, 9→150 dakika) CBD CdS ince yaygı numunelerin, He-Cd lazerin 441.6 nm dalga boyunda 35 mW gücünde dalga boyu ile uyarılması ile elde edilen foto soğurma ölçüm sonucu [69].



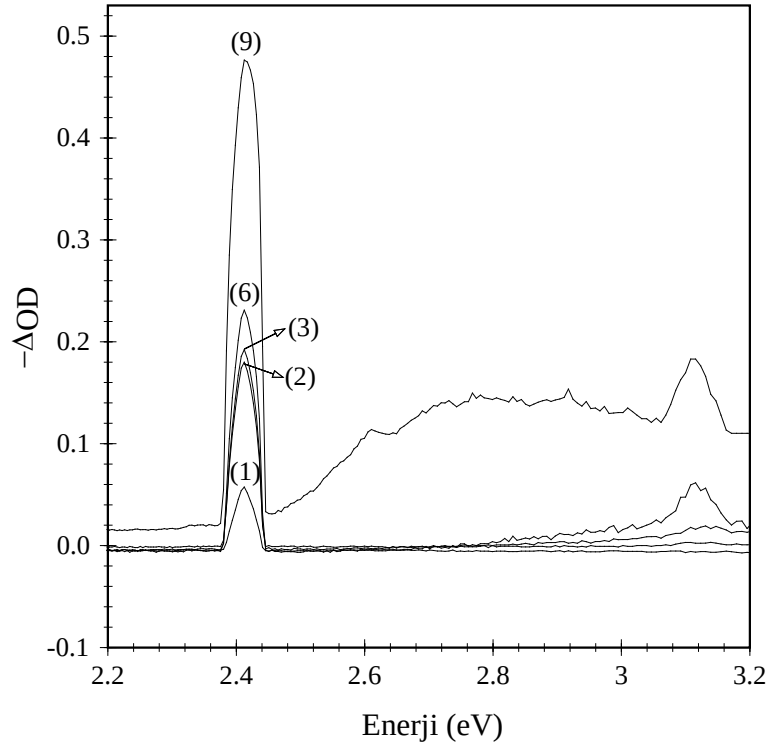
Şekil 4. 6 Farklı kalınlıklarda (1→10, 2→16, 3→22, 6→40, 9→150 dakika) CBD CdS ince yaygı numunelerin, Ar^+ lazerin 488 nm dalga boyunda 31.5 mW gücünde dalga boyu ile uyarılması ile elde edilen foto soğurma ölçüm sonucu [69].



Şekil 4. 7 Farklı kalınlıklarda (1→10, 2→16, 3→22, 6→40, 9→150 dakika) CBD CdS ince yaygı numunelerin, Ar^+ lazerin 488 nm dalga boyunda 63 mW gücünde dalga boyu ile uyarılması ile elde edilen foto soğurma ölçüm sonucu [69].



Şekil 4. 8 Farklı kalınlıklarda (1→10, 2→16, 3→22, 6→40, 9→150 dakika) CBD CdS ince yaygı numunelerin, Ar^+ lazerin 514.5 nm dalga boyunda 31.5 mW gücünde dalga boyu ile uyarılması ile elde edilen foto soğurma ölçüm sonucu [69].

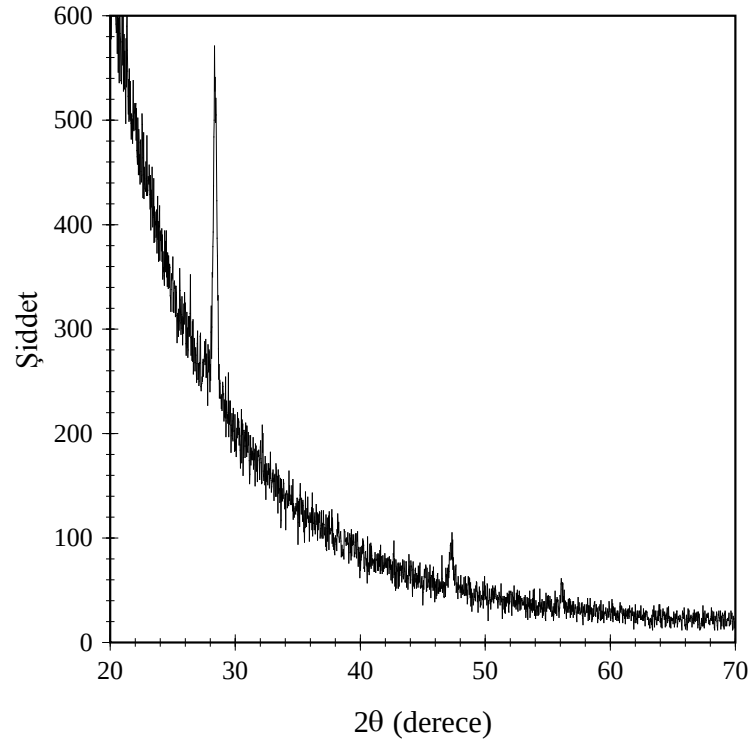


Şekil 4. 9 Farklı kalınlıklarda (1→10, 2→16, 3→22, 6→40, 9→150 dakika) CBD CdS ince yaygı numunelerin, Ar^+ lazerin 514.5 nm dalga boyunda 63 mW gücünde dalga boyu ile uyarılması ile elde edilen foto soğurma ölçüm sonucu [69].

4.3 XRD Ölçümleri

4.3.1 Kalibrasyon Numunesi Si ait XRD Ölçümü

Şekil 4.10’da kalibrasyon numunesi Si ait XRD ölçüm sonucu görülmektedir. Grafiğe Gaussian fit yapılarak Si’a ait XRD tepesinin yarı yükseklikteki tam genişliği 2 mrad olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 10 Si ait XRD ölçüm sonucu.

4.3.2 CdS Numunelerinin XRD Ölçümleri

Kimyasal banyo yöntemi ile farklı kaplama sürelerinde hazırlanan CdS numunelerinin XRD desenlerinde (Şekil 4.11-15); $2\theta = 26.5^\circ$, 43.9° , 51.9° ve 54.7° ’deki tepe konumları sırasıyla H[002]/C[111], H[110]/C[220], H[112]/C[311] ve H[004]/C[222] düzlemlerine karşılık gelmektedirler. CBD yöntemi ile cam üzerinde büyütülen ince yaygı CdS’ler banyo sıcaklığı ve uygulanan ısı işlem ile kübik yada altıgen yapıda olabilirler. Yaygı büyüme sürecinin başlangıcında 25.3° ve 28.2° ’deki omuzumsu yapılar sırasıyla altıgen (H) [110], [101] düzlemlerine ve 65.6° ’deki geniş tepe kübik (C) [322] düzlemlerine karşılık gelmektedir. 150 dakika süre ile kaplanan yaygıda 25° ve 35° arasında 26.6° ’da tek bir tepe oluşmaktadır.

CdS ile çalışan araştırmacıların raporlarına göre $\sim 25^\circ$ ’deki tepenin H [100] düzlemine [13, 67-69], $\sim 26.5^\circ$ ’deki tepenin H [002] / C [111] düzlemine [13, 71-74], bazılarında ise C [111] düzlemine [75-77] çok azda olsa bazı çalışmalarda ise H [002] düzlemine [74], $\sim 28^\circ$ ’deki tepenin H [101] düzlemine [13, 72-74], $\sim 38^\circ$ ’deki tepenin C [112] düzlemine [71], $\sim 44^\circ$ ’deki tepenin H [110] düzlemine [71, 73, 78] yada H [110] / C [220] düzlemine [13] yada C [220] düzlemine [75-77], $\sim 52^\circ$ ’deki tepenin H [112] / C [311] düzlemine [71] yada H [112] düzlemine [13, 72, 73] yada C [311] düzlemine [75-77], $\sim 55^\circ$ ’deki tepenin H [004] / C [222] düzlemine [13] karşılık geldikleri görülmektedir. Buradan ince yaygı CBD CdS ‘lerin altıgen ve kübik yapıdan oluştuğu anlaşılmaktadır. Yaygı kalınlığının artması ile XRD desenlerinde, H [110] ve [101] düzlemlerinin kaybolduğu ve 26.5° civarında C [111] kübik düzleminin oluştuğu görülmüştür. Bu sonuçlardan, yaygı kalınlığının artması kübik yapı oluşumunun arttığı görülmektedir.

Hangi açılarda hangi düzlemlerin oluşması gerektiği, kübik yapı için eşitlik (2.95) ve hegzagonal yapı için ise eşitlik (2.94) kullanılarak belirlenmiştir. Bu düzlemlerin azami şiddet (I_{azami}^{hkl}) değeri eşitlik (2.102) kullanılarak hesaplanmıştır ve hesaplanan değerler Çizelge 4.1-4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4. 1 Kübik yapı CdS için saçılma çarpanı, azami şiddet değeri (I_{azami}^{hkl}) ve kullanılan sabit değerleri.

hkl	$2\theta^*$	m_{hkl}^{**}	f_{Cd}	f_S	F_{hkl}^2	F_{hkl}^2	LP	I_{azami}^{hkl}
111	26.51	8	41.99	9.56	$16(f_{Cd}^2 + f_S^2)$	29677.00	35.21	8358.18
112	37.83	24	38.31	8.85	0	35586.23	16.33	13947.81
220	43.97	12	36.41	8.53	$16(f_{Cd} + f_S)^2$	32304.04	11.68	4528.26
311	52.08	24	34.06	8.16	$16(f_{Cd}^2 + f_S^2)$	19623.19	7.96	3747.71
222	54.58	8	33.38	8.06	$16(f_{Cd} - f_S)^2$	10251.88	7.15	586.49
322	66.15	24	30.53	7.65	0	0.00	4.66	0.00

* 2θ değerlerinin hesaplanmasında külçe yapı örgü sabitleri kullanılmıştır ve $a_{kübik}=5.818$ Å [landolt] ve $\lambda=1.5406$ Å'dür.

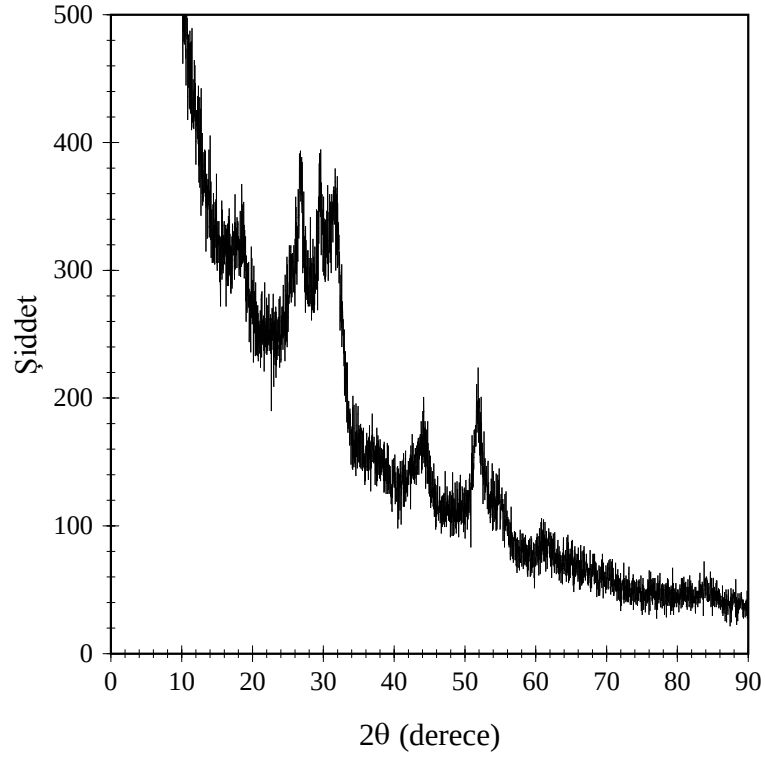
** m_{hkl} değerleri referans [56]'e göre belirlenmiştir

Çizelge 4. 2 Altıgen yapı CdS için saçılma çarpanı, azami şiddet değeri (I_{azami}^{hkl}) ve kullanılan sabit değerleri.

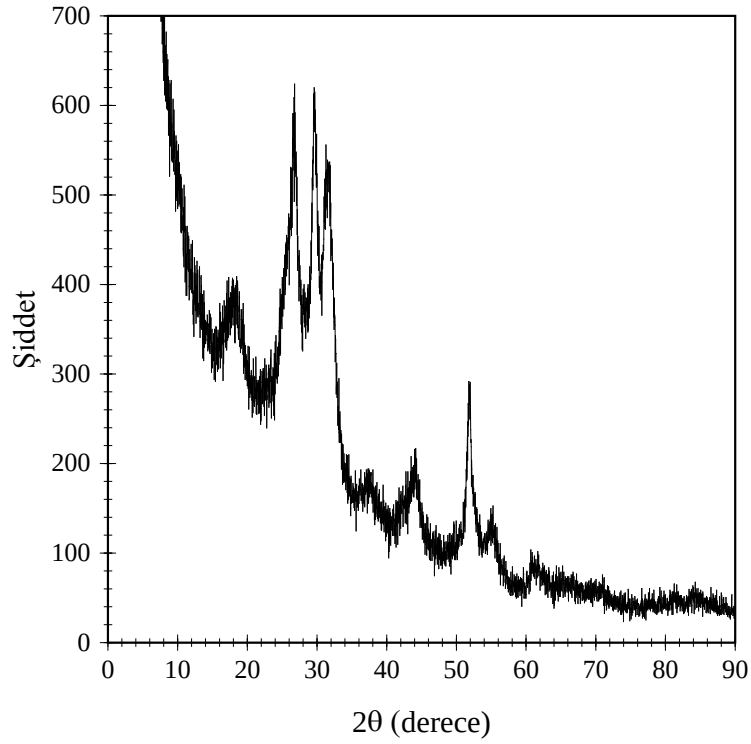
hkl	$2\theta^*$	m_{hkl}^{**}	f_{Cd}	f_S	F_{hkl}^2	F_{hkl}^2	LP	I_{azami}^{hkl}
100	24.84	6	42.54	9.67	$(f_{Cd}^2 + f_S^2 + 2f_{Cd}f_S)$	2725.78	40.38	660.388
002	26.53	2	41.99	9.56	$(4f_{Cd}^2 + 4f_S^2)$	7416.30	35.13	521.12
101	28.21	12	41.43	9.44	$(3f_{Cd}^2 + 3f_S^2 - 4.24f_{Cd}f_S)$	3757.58	30.83	1390.32
110	43.74	6	36.48	8.54	$(f_{Cd}^2 + f_S^2 + 8f_{Cd}f_S)$	8105.52	11.82	574.93
112	51.89	12	34.11	8.167	$(4f_{Cd}^2 + 4f_S^2)$	4920.69	8.02	473.82
004	54.64	2	33.36	8.06	$(4f_{Cd}^2 + 4f_S^2 - 8f_{Cd}f_S)$	2560.38	7.13	36.53

* 2θ değerlerinin hesaplanmasında külçe yapı örgü sabitleri kullanılmıştır ve $a_{altıgen}=4.1348$ Å, $c_{altıgen}=6.7490$ Å [landolt] ve $\lambda=1.5406$ Å'dür.

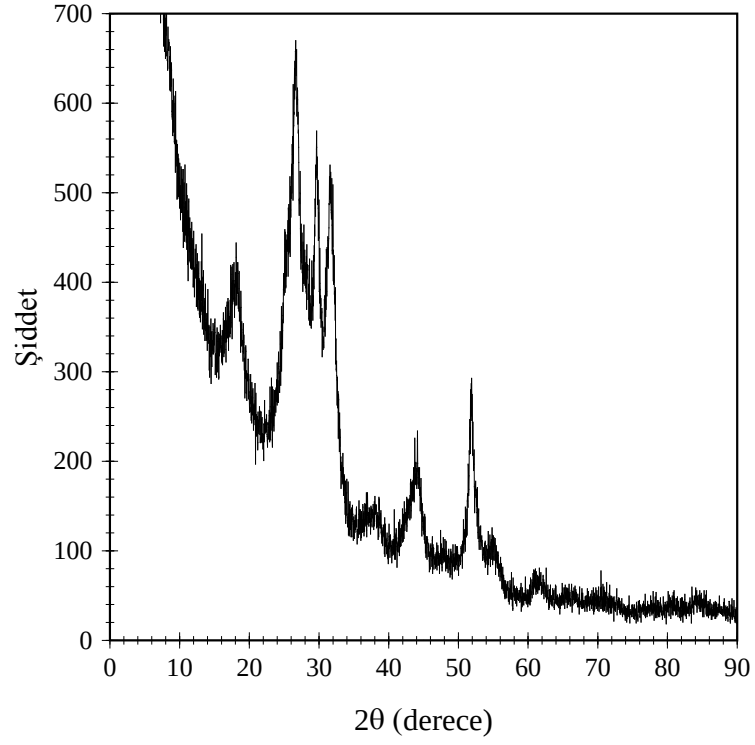
** m_{hkl} değerleri referans [56]'e göre belirlenmiştir.



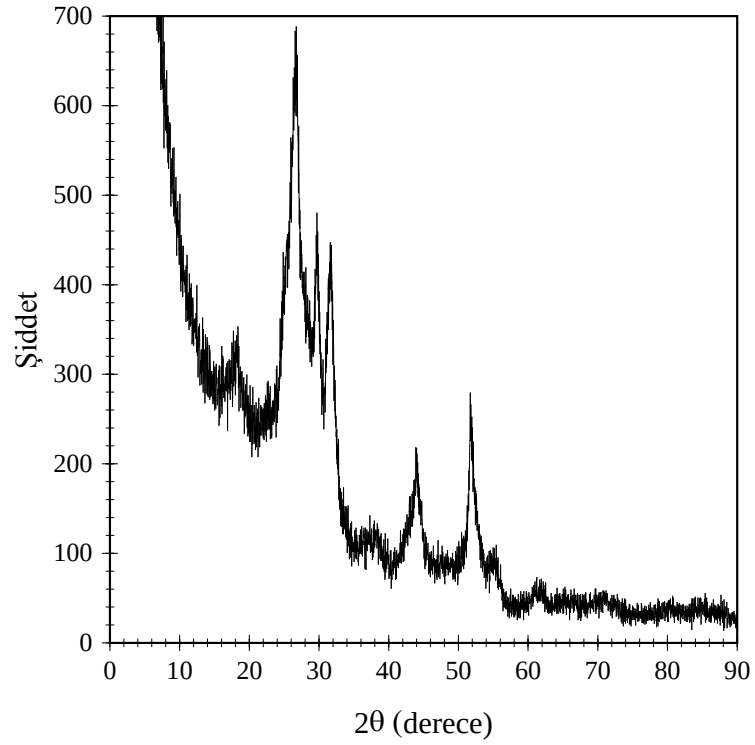
Şekil 4. 11 Cam lamel üzerinde 10 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait XRD ölçüm sonucu.



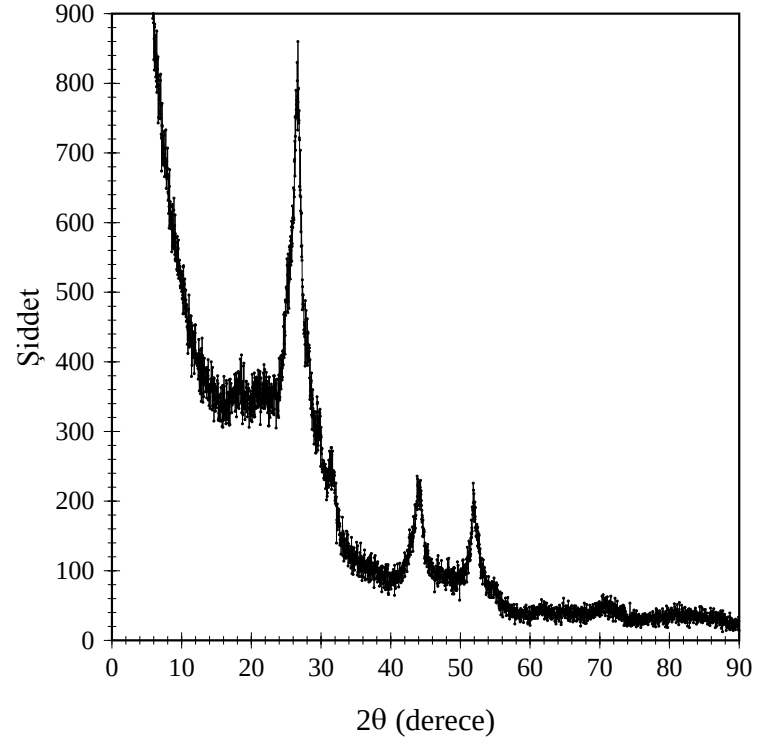
Şekil 4. 12 Cam lamel üzerinde 16 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait XRD ölçümü sonucu.



Şekil 4. 13 Cam lamel üzerinde 22 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait XRD ölçümü sonucu.



Şekil 4. 14 Cam lamel üzerinde 40 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait XRD ölçümü sonucu.



Şekil 4. 15 Cam lamel üzerinde 150 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait XRD ölçümü sonucu.

4.3.3 CdSe Numunelerinin XRD Ölçümleri

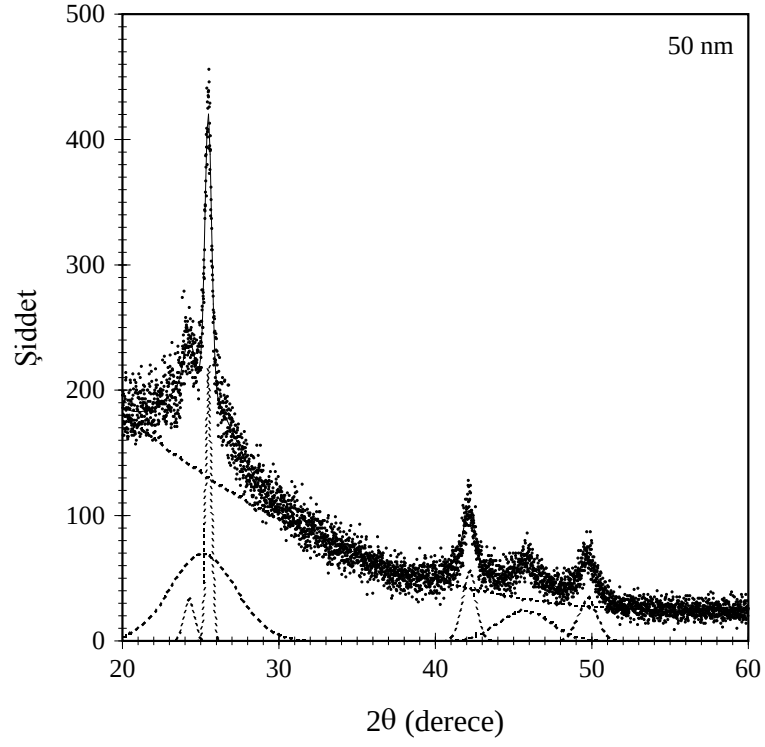
Şekil 4.16-18’de sırası ile 50 nm, 250 nm ve 450 nm kalınlıklı numunelere ait XRD spektrumları görülmektedir. Kalınlık ile XRD piklerinin şiddetinin arttığı ve FWHM’nin azaldığı görülmektedir. CdSe ince yaygı yapılar için $2\theta = \sim 25, 42, 46$ ve 50° konumlarında tepeler görülmüştür. Daha önceki çalışmalardan $\sim 25^\circ$ ’deki tepenin H [002] düzlemine [24, 16, 14, 70], $\sim 42^\circ$ ’deki tepenin H [110] düzlemine [79, 14], $\sim 46^\circ$ ’deki tepenin H [103] düzlemine [24, 70] ve $\sim 50^\circ$ ’deki tepenin H [112] düzlemine [14, 70] karşılık geldikleri görülmektedir. Buradan XRD spektrumları altıgen CdSe oluşumunu göstermektedir. Altıgen yapı için eşitlik (2.95) kullanılarak düzlemlere karşılık gelen açılar değeri belirlenmiştir ve bu düzlemlerin azami şiddet (I_{azami}^{hkl}) değeri eşitlik (2.102) kullanılarak hesaplanmıştır ve hesaplanan değerler Çizelge 4.3’de hesaplanan değerler görülmektedir.

Çizelge 4. 3 Altıgen yapı CdSe için eşitlik (102) kullanılarak hesaplanan azami şiddet (I_{azami}^{hkl}) ve kullanılan sabit değerleri.

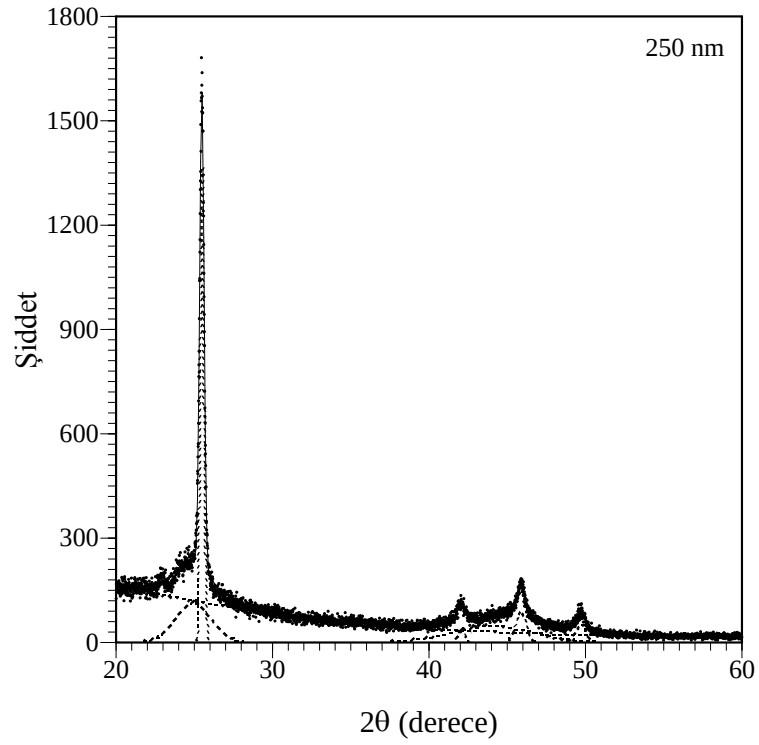
hkl	$2\theta^*$	m_{hkl}^{**}	f_{Cd}	f_s	F_{hkl}^2	F_{hkl}^2	LP	I_{azami}^{hkl}
002	25.39	2	42.36	29.52	$(4f_{Cd}^2 + 4f_{Se}^2)$	10661.97	38.55	822.13
110	41.99	6	37.01	25.65	$(4f_{Cd}^2 + 4f_{Se}^2 + 8f_{Cd}f_{Se})$	15705.45	12.95	1220.64
103	45.80	12	35.86	24.91	$(3f_{Cd}^2 + 3f_{Se}^2 + 4.24f_{Cd}f_{Se})$	9507.60	10.65	1215.33
112	49.71	12	34.72	24.20	$(4f_{Cd}^2 + 4f_{Se}^2)$	7164.43	8.85	760.64

* 2θ değerlerinin hesaplanmasında külçe yapı örgü sabitleri kullanılmıştır ve $a_{altıgen}=4.2999$ Å, $c_{altıgen}=7.0109$ Å [39] ve $\lambda=1.5406$ Å’dür.

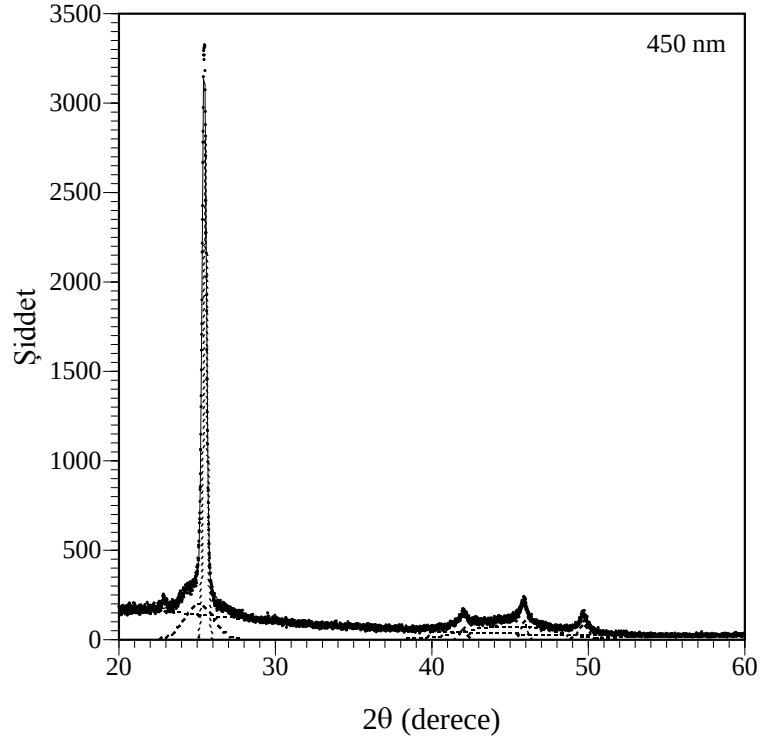
** m_{hkl} değerleri referans [56]’e göre belirlenmiştir.



Şekil 4. 16 Cam lamel üzerinde büyütülen 50 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe'e ait XRD ölçümü ve modelleme (noktalı) sonuçları [68].



Şekil 4. 17 Cam lamel üzerinde büyütülen 250 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe'e ait XRD ölçümü ve modelleme (noktalı) sonuçları [68].

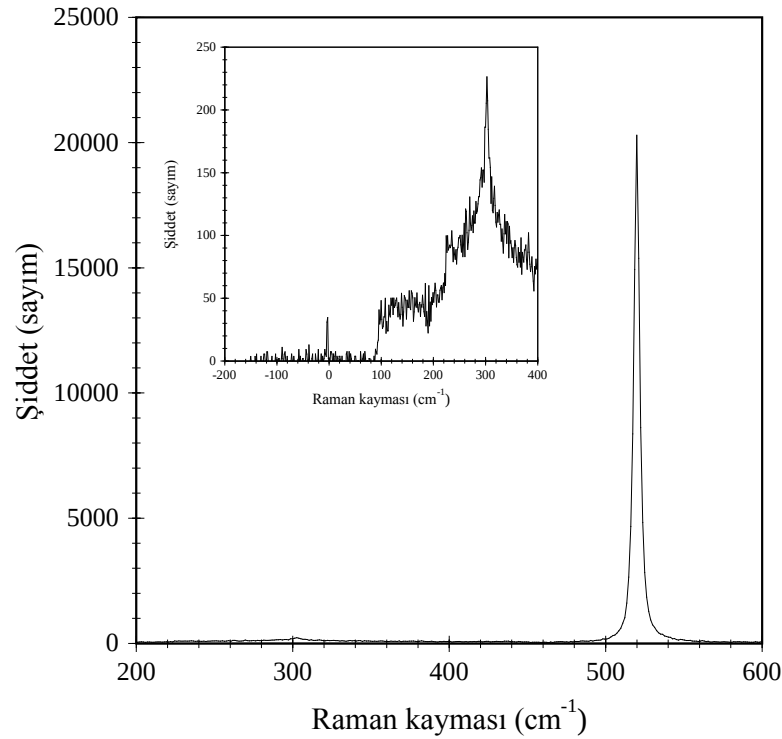


Şekil 4. 18 Cam lamel üzerinde büyütülen 450 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe'e ait XRD ölçümü ve modelleme (noktalı) sonuçları [68].

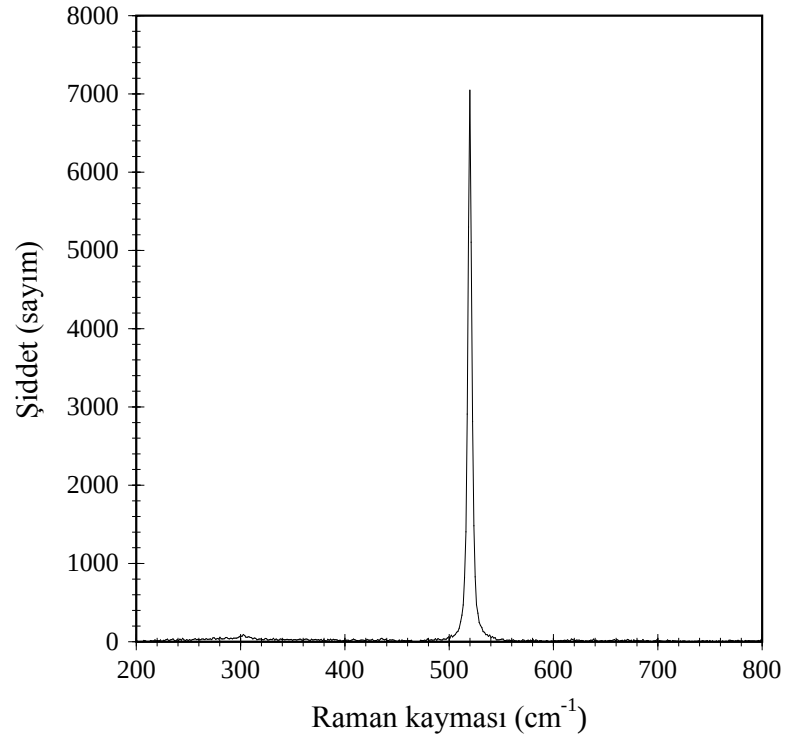
4.4 Raman Ölçümleri

4.4.1 Kalibrasyon Numunesi Si ait Raman Ölçümleri

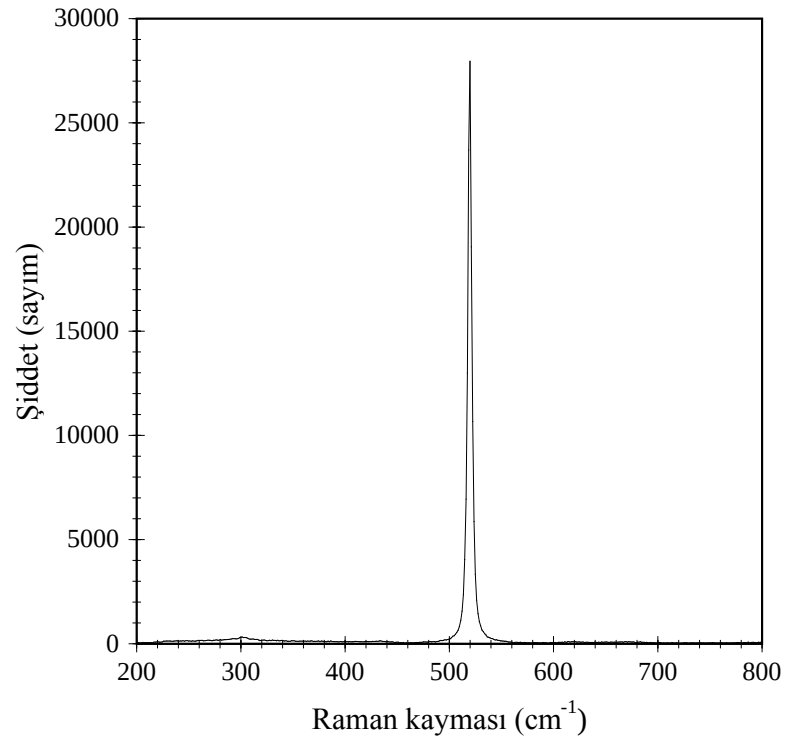
Si numunesi kullanılarak Raman ölçümlerinin yapıldığı deney setinin kalibrasyonu yapılmıştır. Şekil 4.19-22 grafiklerinde Si'a ait Raman spektrumları görülmektedir. Raman spektrumlarına fit yapılarak tepe konumları belirlenmiştir. Si'un 520 cm^{-1} 'de olması gereken tepe ölçümlerde hata payı dâhilindedir. Ancak Şekil 4.19'a fit yapıldığında 303 cm^{-1} 'de olması gereken raman tepesinin, 302.234 cm^{-1} 'de olduğu ve Şekil 4.22'ye fit yapıldığında ise 301.535 cm^{-1} 'de olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.22'de lazer dalga boyu konumu ölçülmüştür ve 0 'da olması gereken tepenin -2.472 cm^{-1} 'de olduğu görülmektedir. Buradan lazere yaklaştıkça hatanın arttığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.22'deki lazer ve Si tepelerinin konumları belirlenerek Şekil 4.23'de görülen kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir ve $\sim 2.6\text{ cm}^{-1}$ 'lik bir kayma olduğu belirlenmiştir.



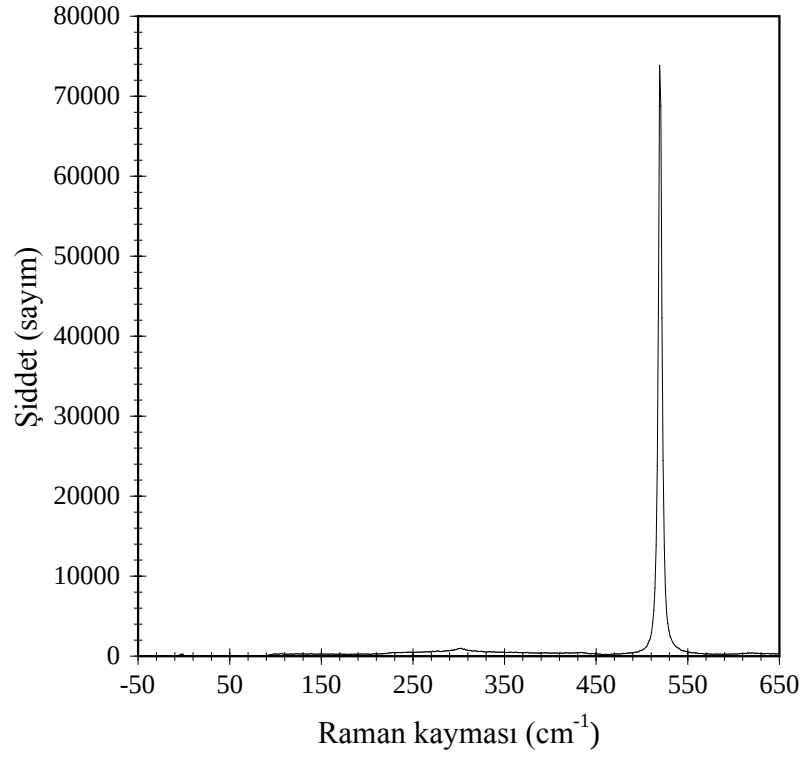
Şekil 4. 19 Spektrograf giriş penceresi $65\text{ }\mu\text{m}$ olduğu durumda, deney sistemi içerisinde bulunan Si kalibrasyonuna ait Raman spektrumu.



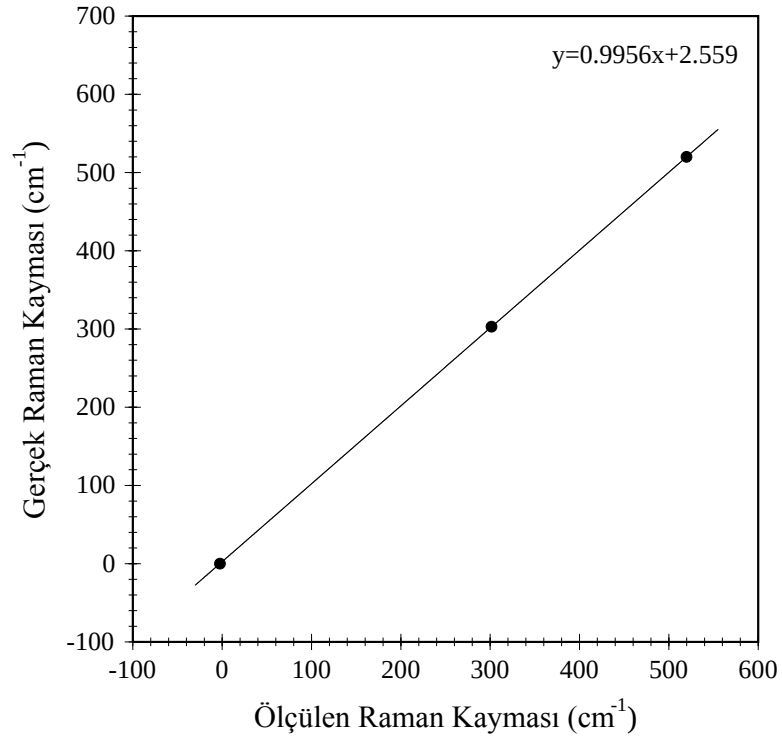
Şekil 4. 20 Spektrograf giriş penceresi 20 µm olduğu durumda Si'a ait Raman spektrumu.



Şekil 4. 21 Spektrograf giriş penceresi 65 µm olduğu durumda Si'a ait Raman spektrumu.



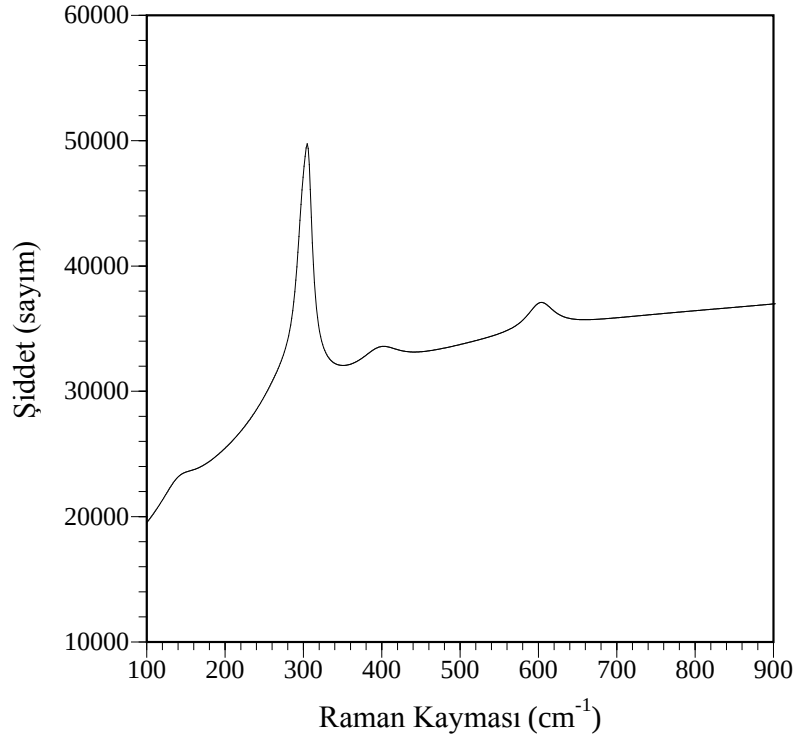
Şekil 4. 22 Spektrograf giriş penceresi 65 μm olduğu durumda Si ile birlikte 532 nm dalga boyunda lazere ait Raman spektrumu.



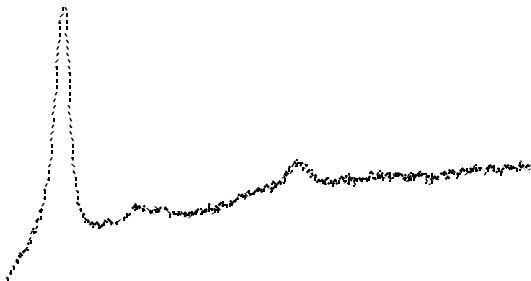
Şekil 4. 23 Spektrograf giriş penceresi 65 μm olduğu durumda Si ile birlikte 532 nm dalga boylu lazer kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği.

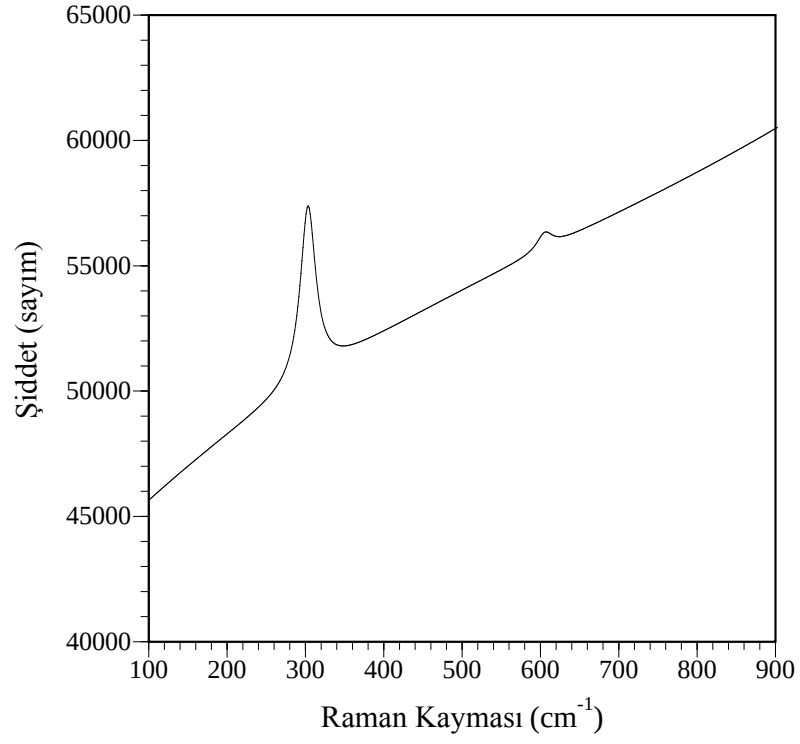
4.4.2 CdS Numunelerinin Raman Ölçümleri

İnce yaygı CdS numunelerinin Raman ölçümlerinden, 298-305 cm^{-1} civarında kübik ve altıgen fononların boyuna optik fonon (LO) kipi, 592-600 cm^{-1} civarında harmonikleri ve 400 cm^{-1} civarında camdan geldiği düşünülen, geniş Si-O kipi görülmektedir (Şekil 4.24-4.28) [80].

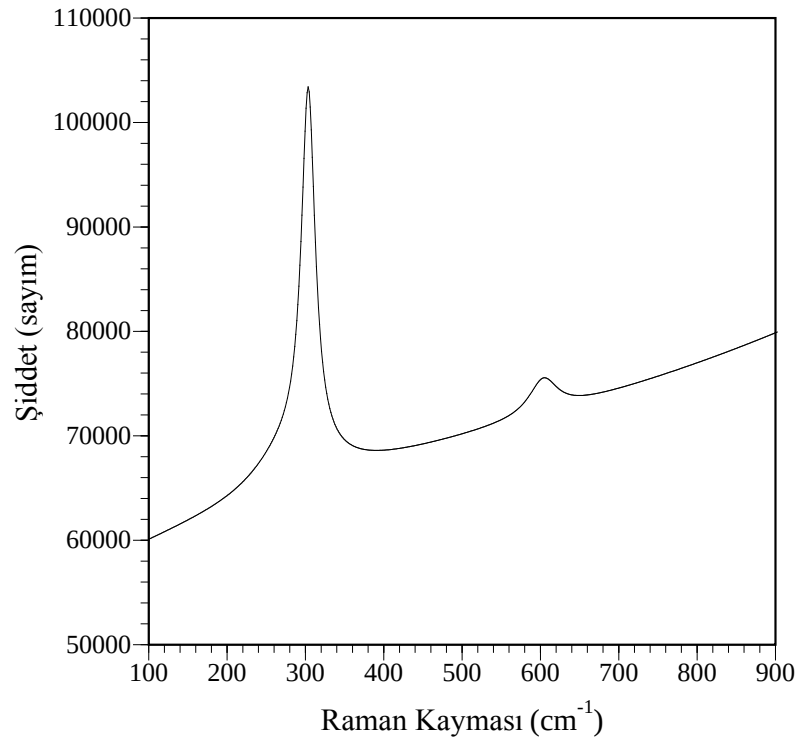


Şekil 4. 24 Cam lamel üzerinde 10 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu.

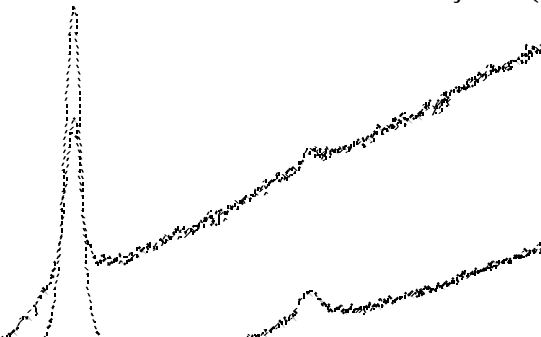


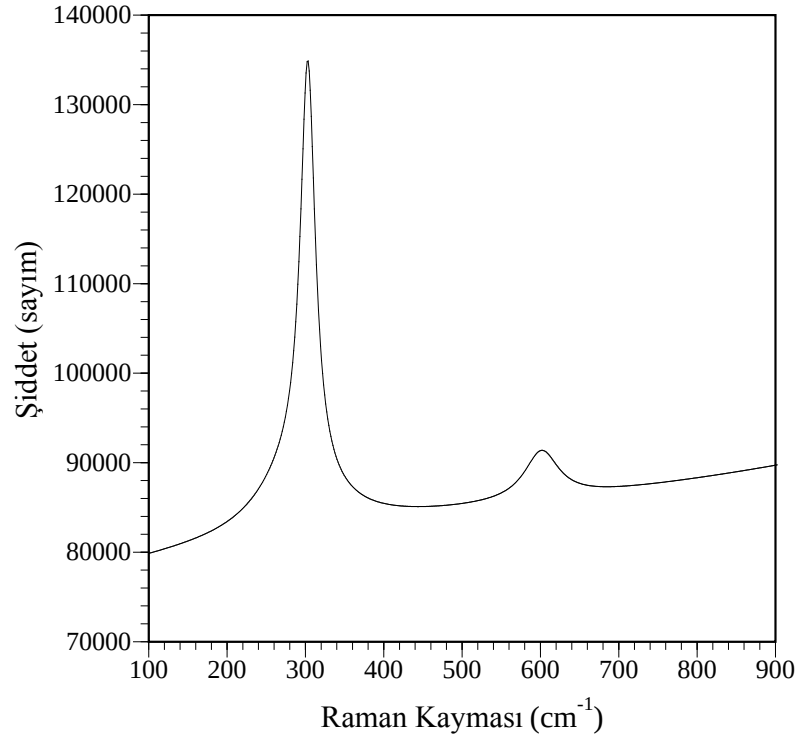


Şekil 4. 25 Cam lamel üzerinde 16 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu.

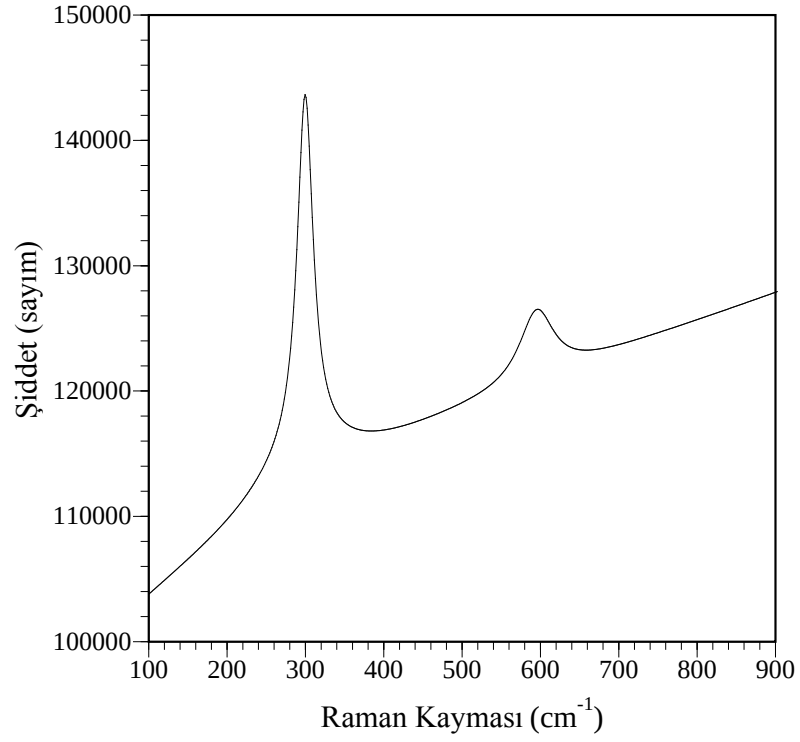


Şekil 4. 26 Cam lamel üzerinde 22 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu.

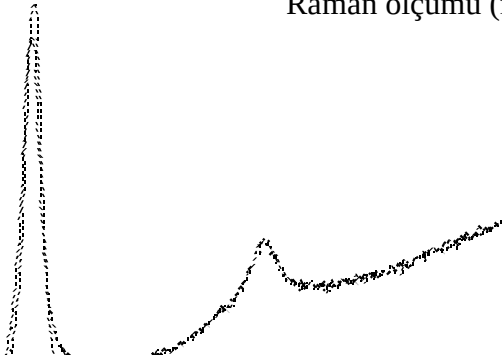




Şekil 4. 27 Cam lamel üzerinde 40 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu.

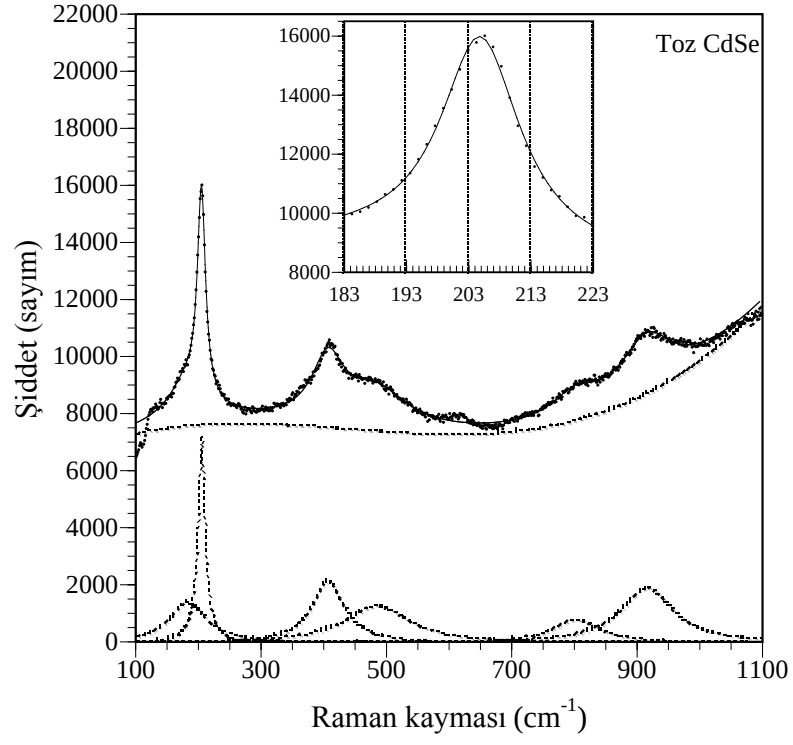


Şekil 4. 28 Cam lamel üzerinde 150 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'e ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu.

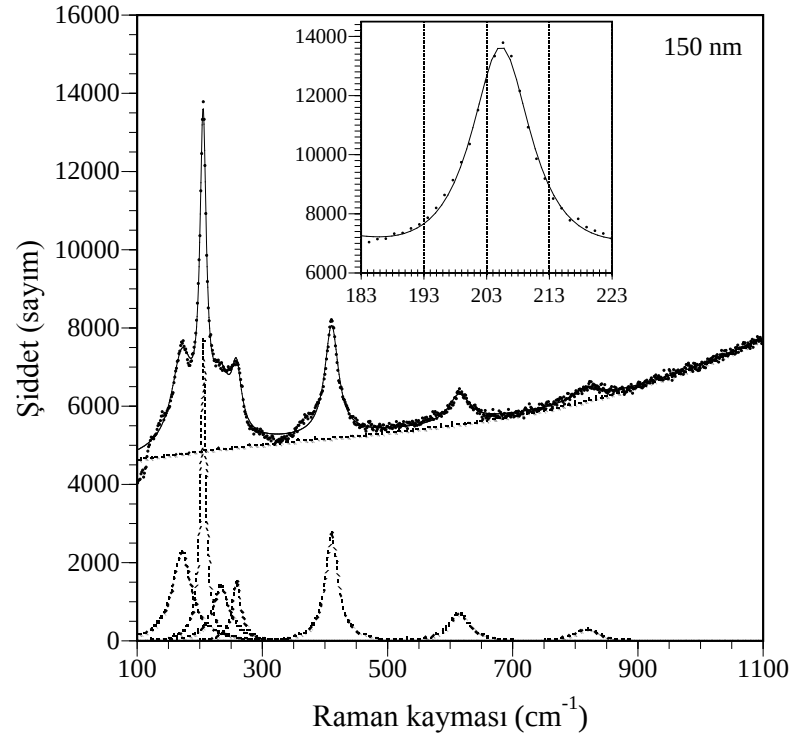


4.4.3 CdSe Numunelerinin Raman Ölçümleri

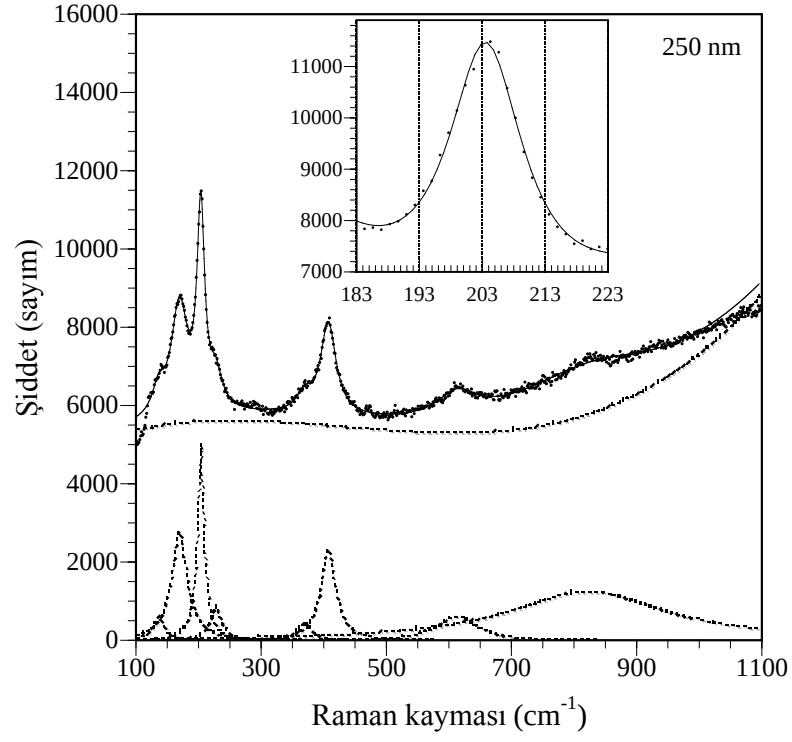
Şekil 4.29-32’de sırasıyla toz, 150 nm, 250 nm ve 350 nm kalınlıklı PVD ince yaygı CdSe numunelerine ait Raman ölçüm sonuçları görülmektedir. Ölçüm yapılan dört numuneye ait spektrumlarda, boyuna optik fononlardan (LO) dolayı $\sim 205 \text{ cm}^{-1}$ ’de şiddetli bir sinyal ve $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$ - $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$ ’de harmonikleri olan zayıflamış sinyaller görülmektedir. Şiddetli tepe civarında $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ ’de enine optik fononlardan (TO) dolayı bir sinyal görülmektedir [81, 82]. 150 nm kalınlıklı ince yaygıda görülen $\sim 256 \text{ cm}^{-1}$ ’deki tepe tanımlanamamıştır.



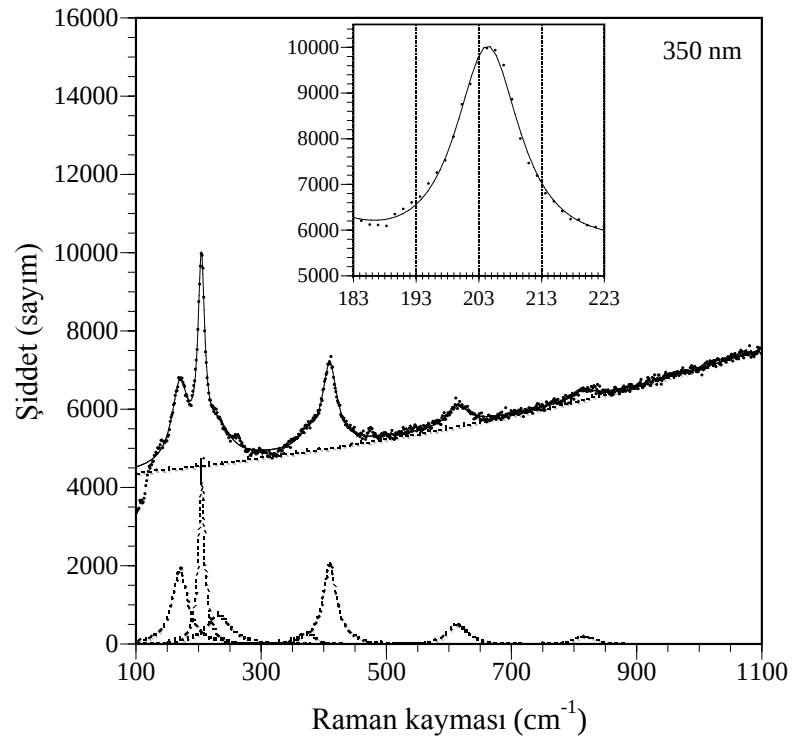
Şekil 4. 29 CdSe toz numuneye ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu [68].



Şekil 4. 30 150 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu [68].



Şekil 4. 31 250 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu [68].

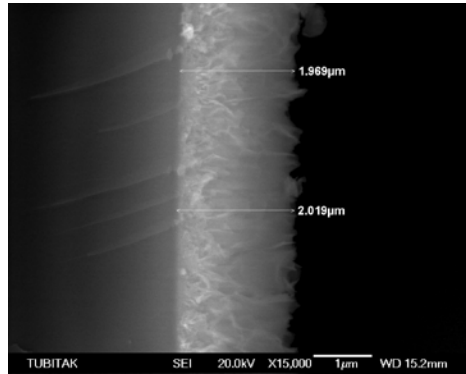
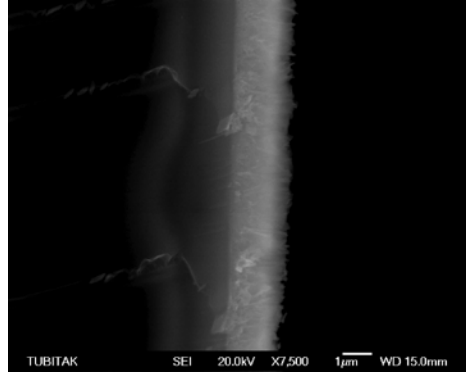
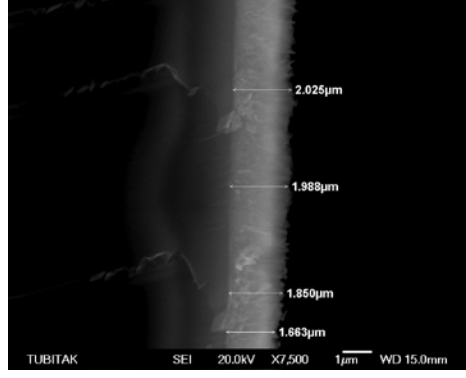


Şekil 4. 32 350 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait Raman ölçümü (noktalı) ve modelleme sonucu [68].

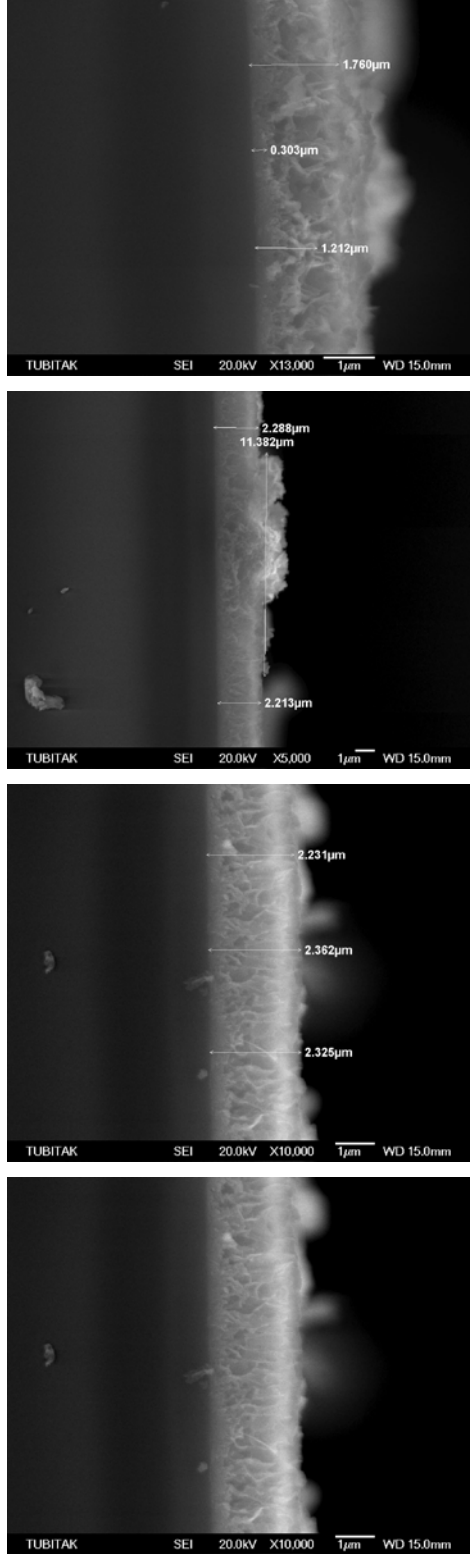
4.5 SEM Ölçümleri

4.5.1 CdS Numunelerinin SEM Ölçümleri

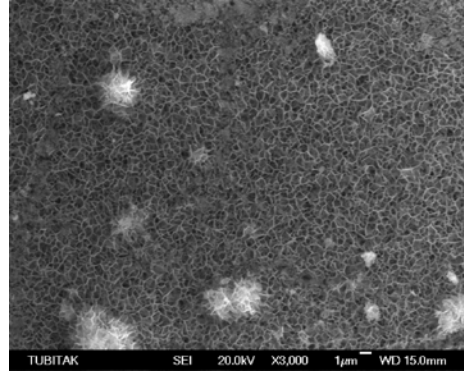
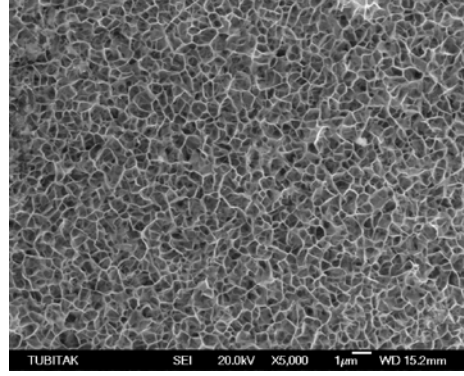
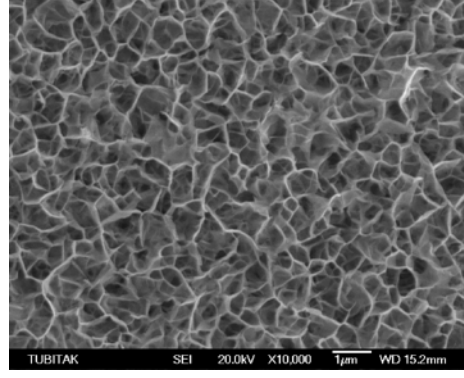
Şekil 4.33 ve 4.34’de 10 ve 40 dakikalık kaplama sürelerinde hazırlanan ince yaygı CdS numunelerin kesitten alınan SEM ölçümleri, Şekil 4.35 ve 4.36’de bu numunelerin yüzeyinden alınan SEM ölçümleri görülmektedir. 10 dakika süre ile kaplanan numune için kalınlığın $\sim 2.0 \mu\text{m}$, 40 dakika süre ile kaplanan numune için yaygı kalınlığının $\sim 2.3 \mu\text{m}$ olduğu ve kaplama yüzeyinin düzensiz, pürüzlü ve yapraksı yapıda olduğu görülmüştür. Buradan tozumsu ve tutuculuğu az olan yapı oluşumu ve bu nedenle oldukça pürüzlü bir yapı görülmektedir.



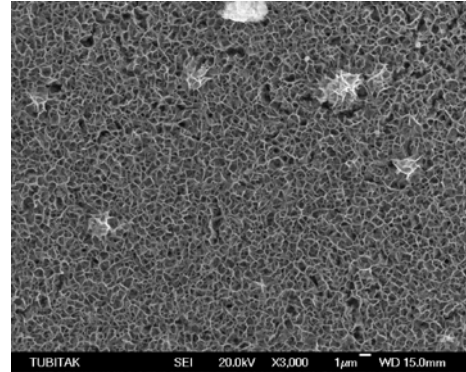
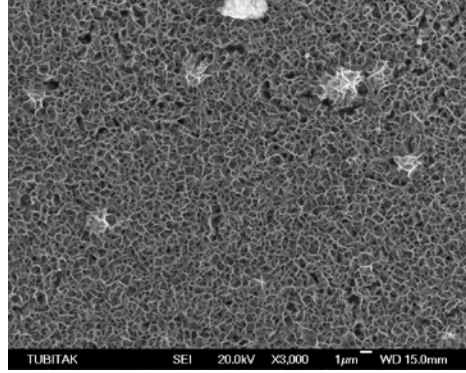
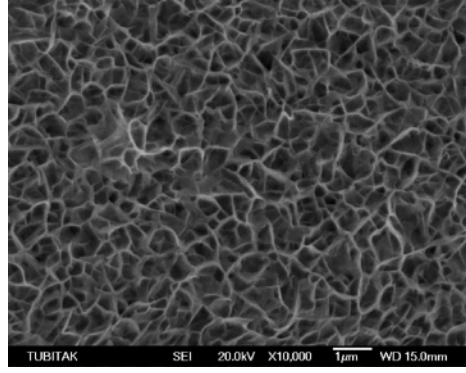
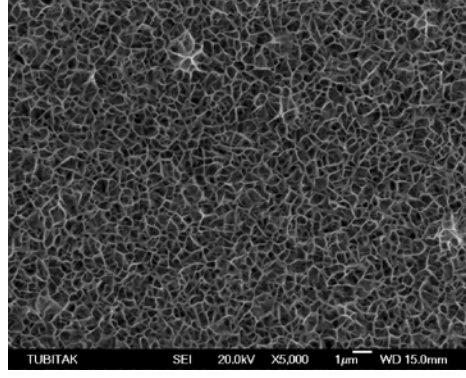
Şekil 4. 33 10 dakika süre ile cam lamel üzerinde büyütülen ince yaygı CdS numunesine ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 7500x, 7500x ve 15000x.



Şekil 4. 34 40 dakika süre ile cam lamel üzerinde büyütülen ince yaygı CdS numunesine ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 13000x, 5000x, 10000x ve 10000x.



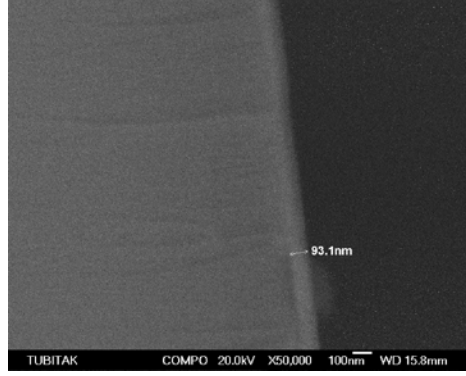
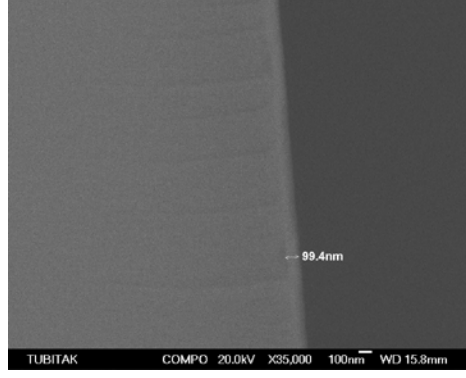
Şekil 4. 35 10 dakika süre ile cam lamel üzerinde büyütülen ince yaygı CdS numunesine ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 10000x, 5000x ve 3000x.



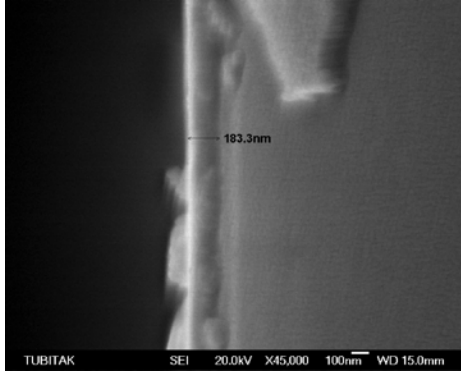
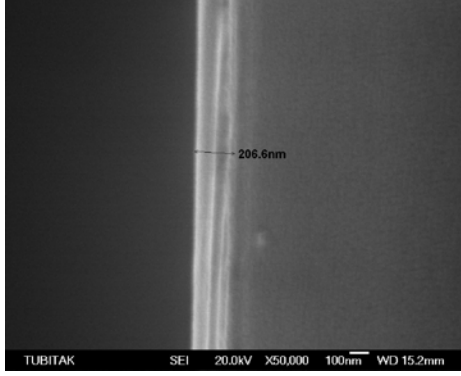
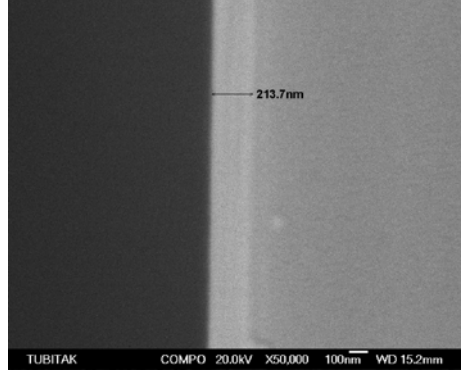
Şekil 4. 36 40 dakika süre ile cam lamel üzerinde büyütülen ince yaygı CdS numunesine ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 5000x, 10000x, 3000 ve 3000x.

4.5.2 CdSe Numunelerinin SEM Ölçümleri

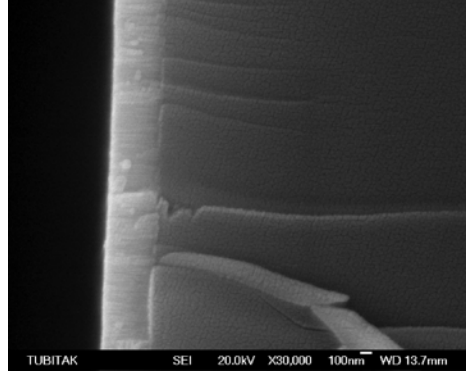
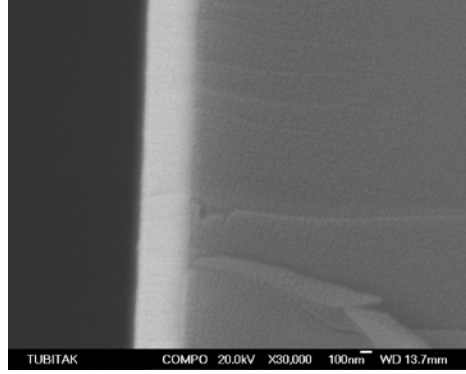
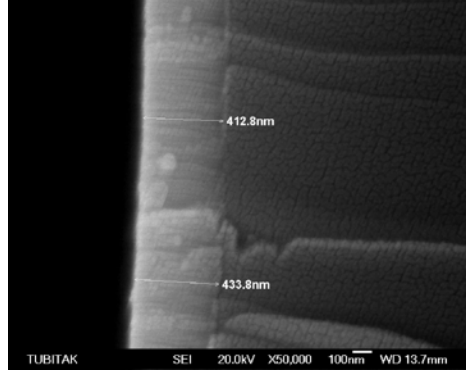
Şekil 4.37-4.40’da dört farklı kalınlık için kesitten alınan SEM ölçümleri görülmektedir. SEM ölçüm sonuçlarından, PVD cihazı içerisinde kalınlık ölçmek için kullanılan kuartz sensörün, yaklaşık 40 nm eksik ölçtüğünü göstermiştir. Şekil 4.41-4.45’de sırasıyla beş farklı kalınlık için yüzeyden alınan SEM ölçümleri görülmektedir. Şekil 4.41’de görüldüğü gibi 50 nm kalınlıklı CdSe numunesinin SEM ölçümleri, yoğun olarak ~25 nm çapında ve az olarak dağılmış ~125 nm çapında taneciklerden oluşurken, diğer farklı kalınlıklı CdSe numunelerinin ölçümleri ise pürüzsüz ve taneciksiz bir yapı görülmektedir (Şekil 4.42-4.45). Bu taneciklerin nedeni bilinmemektedir. SEM ölçümlerinde iletkenliği sağlamak için yüzey Au ile kaplanır ve Au ile CdSe’in tanecikli yapıları örtüşüyor olabileceği düşünülmektedir.



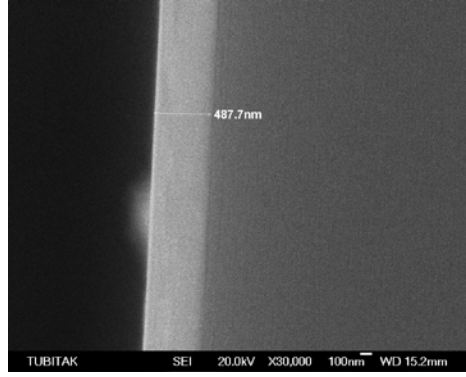
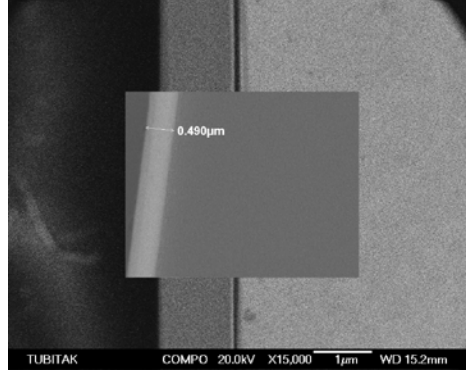
Şekil 4. 37 50 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 35000x ve 50000x.



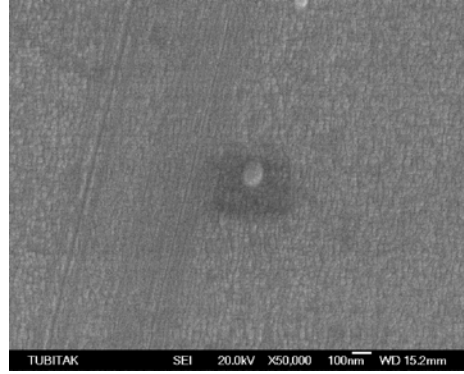
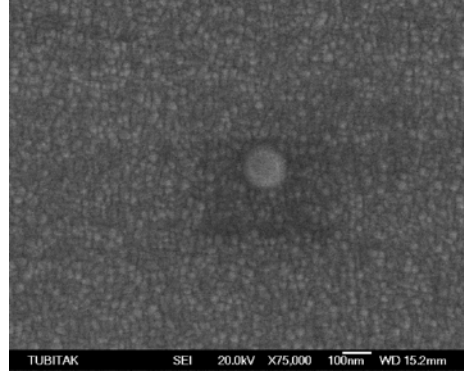
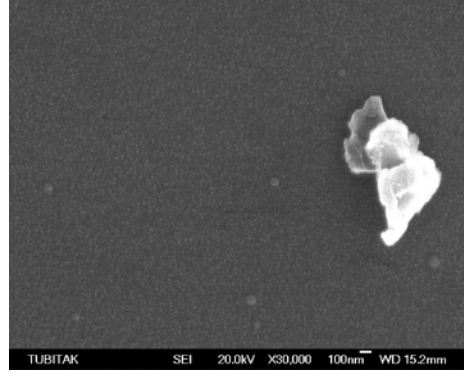
Şekil 4. 38 150 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 50000x, 50000x ve 45000x.



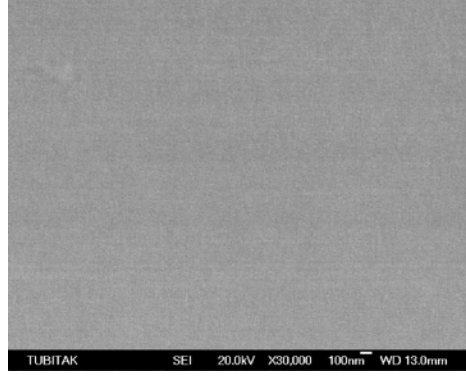
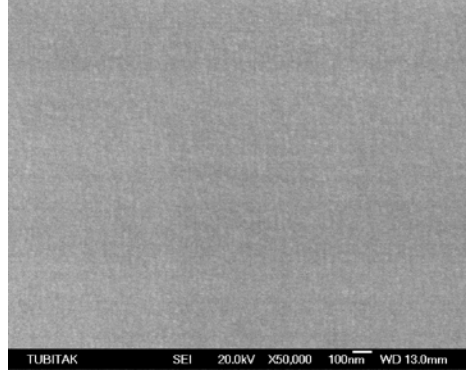
Şekil 4. 39 350 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 50000x, 30000x ve 30000x.



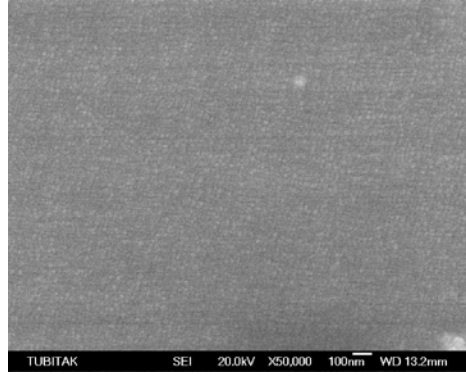
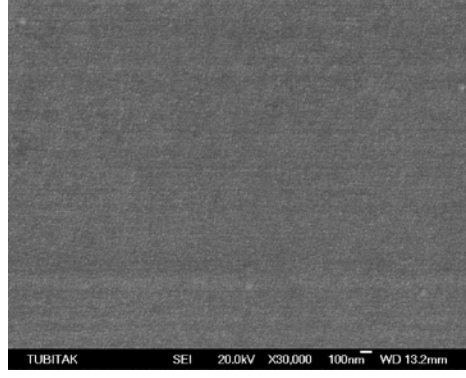
Şekil 4. 40 450 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait kesitten görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 15000x ve 30000x.



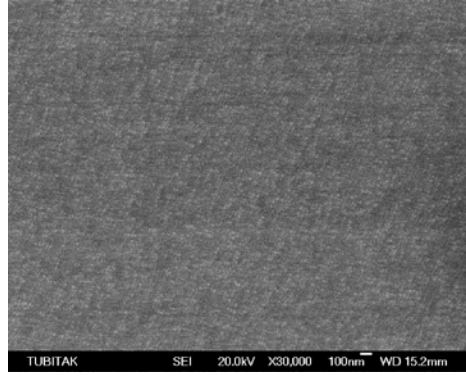
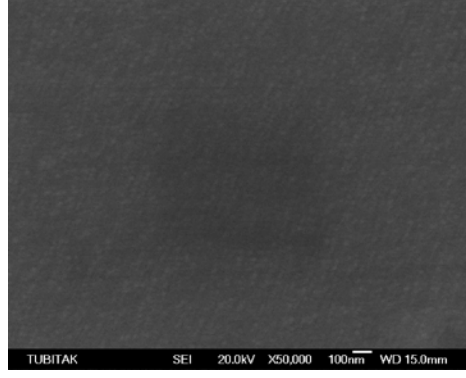
Şekil 4. 41 50 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 30000x, 75000x ve 50000x.



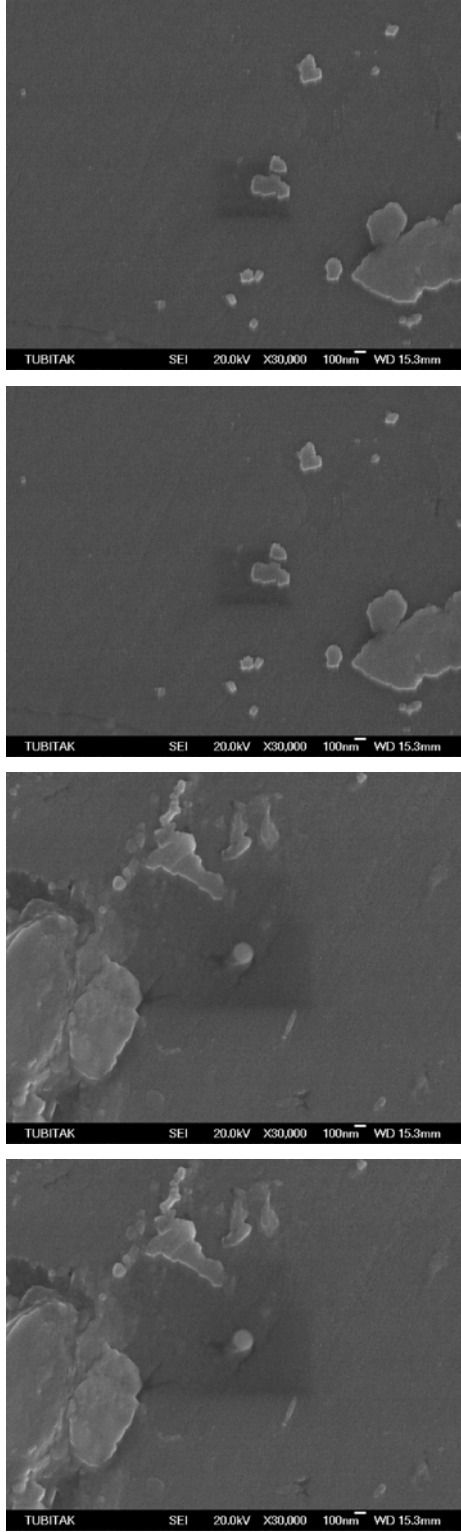
Şekil 4. 42 150 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 50000x ve 30000x.



Şekil 4. 43 250 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 30000x ve 50000x.



Şekil 4. 44 350 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. Yukarıdan aşağıya sırasıyla, SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 50000x ve 30000x.

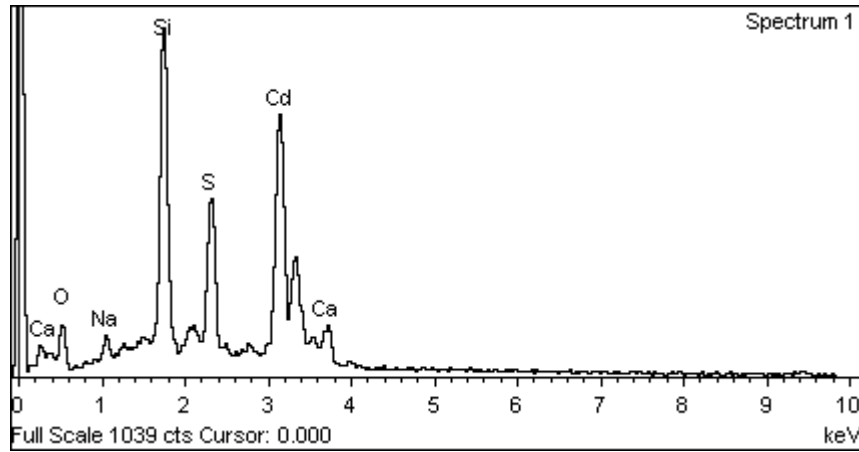
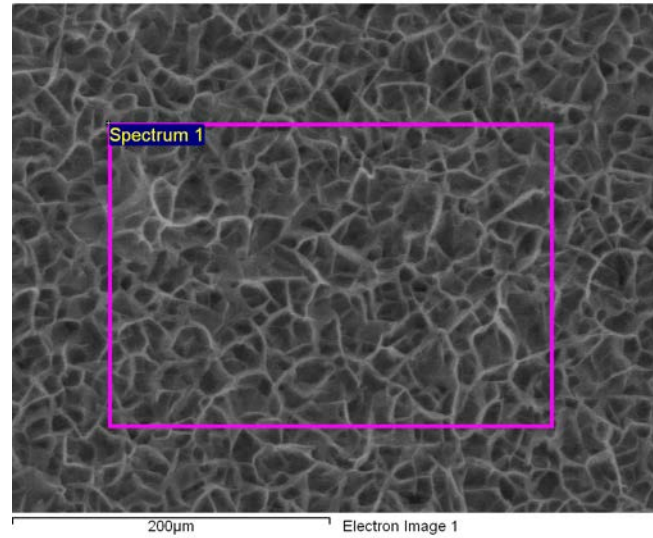


Şekil 4. 45 450 nm kalınlıklı CdSe ince yaygı numuneye ait yüzeyden görülen SEM ölçümleri. SEM ölçümünde kullanılan elektron tabancasının gücü; 20 kV ve büyütme; 30000x.

4.6 EDS(Energy Dispersive X Ray Spectrum) Ölçümleri

4.6.1 CdS Numunelerinin EDS(Energy Dispersive X Ray Spectrum) Ölçümleri

Şekil 4.46’da 40 dakika süre ile cam lamel üzerinde kaplanan CdS numunesine ait EDS ölçüm sonucu görülmektedir. En şiddetli tepe % 22.47 Si molekülüne ait olup cam altlıktan, diğer şiddetli iki tepe % 14.89 Cd ve % 11.55 S molekülünden kaynaklanmaktadır.

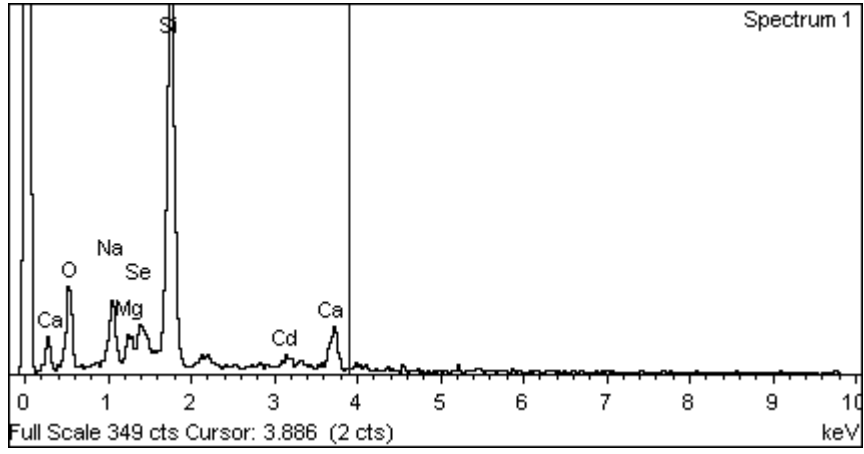
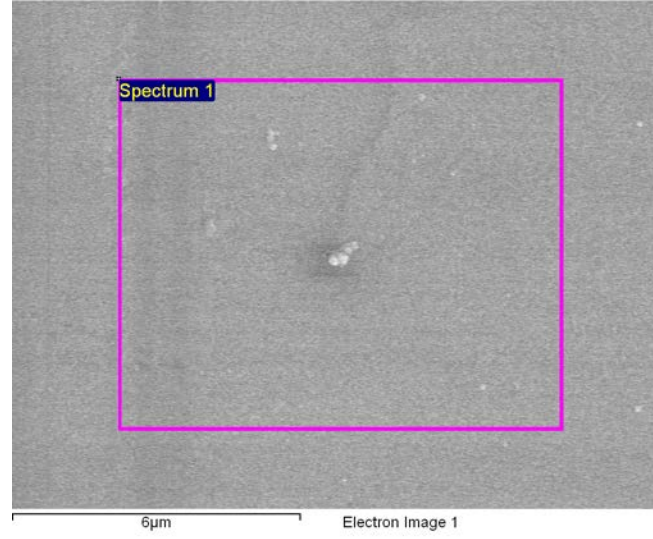


Element	% Ağırlık	% Atomik
O K	20.24	45.23
Na K	2.15	3.35
Si K	17.64	22.47
S K	10.36	11.55
Ca K	2.81	2.51
Cd L	46.80	14.89

Şekil 4. 46 40 dakika süre ile cam lamel üzerinde büyütülen ince yaygı CdS numunesine ait EDS sonucu (altta) ve ölçüm alınan bölge (üstte).

4.6.2 CdSe Numunelerinin EDS(Energy Dispersive X Ray Spectrum) Ölçümleri

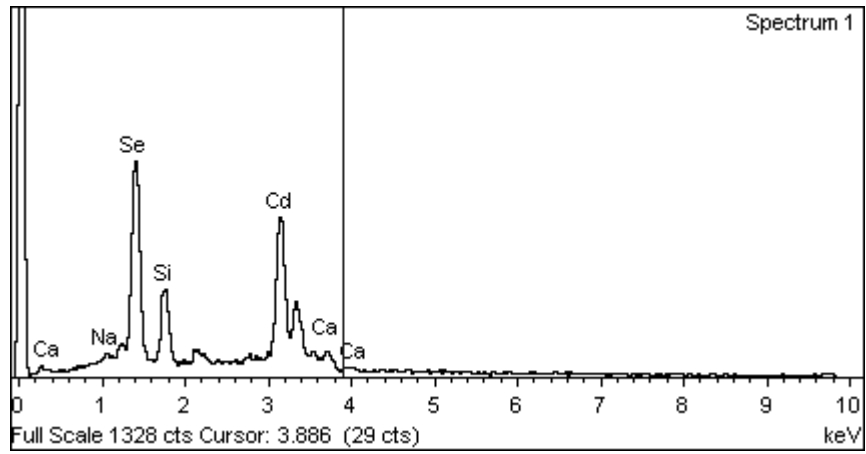
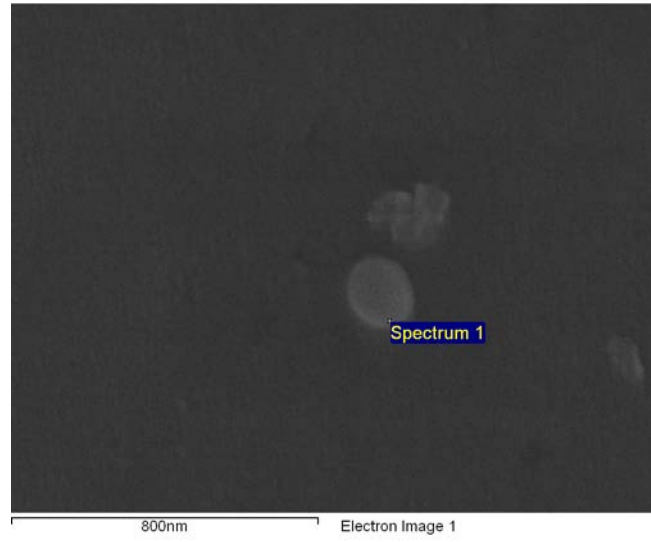
Şekil 4.47’de 50 nm kalınlıklı CdSe numunesine ait EDS ölçüm sonucu görülmektedir. Ana iki tepe % 31.85 Cd ve % 33.40 Se moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Üçüncü şiddetli tepe ise % 27.44 Si molekülüne olup, cam altlıktan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.48’de 450 nm kalınlıklı CdSe numunesine ait iki farklı bölgeden alınan EDS ölçüm sonucu görülmektedir. Şekil 4.48 a’da % 0.82 Cd ve % 1.54 Se ve % 32.47 Si moleküllerine ait olduğu, Şekil 4.48 b’de % 0.80 Cd ve % 0.71 Se ve % 31.99 Si moleküllerine ait olduğu görülmüştür.



Element	% Ağırlık	% Atomik
Na K	0.91	2.86
Si K	10.66	27.44
Ca K	2.46	4.44
Se L	36.47	33.40
Cd L	49.50	31.85

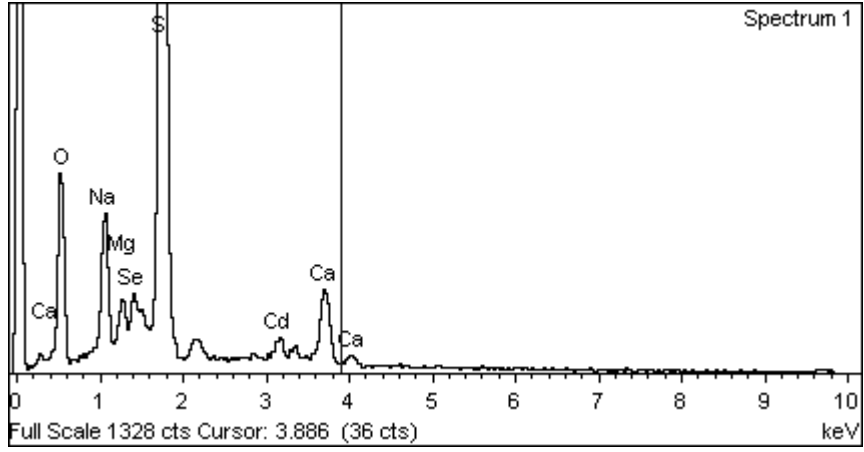
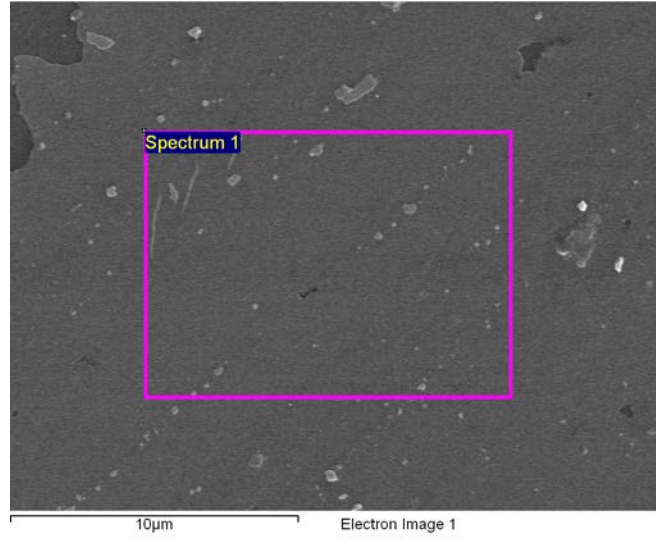
Şekil 4. 47 50 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe numunesine ait EDS ölçüm sonucu (altta) ve ölçüm alınan bölge (üstte).

a)



Element	% Ağırlık	% Atomik
O K	35.97	52.18
Na K	7.16	7.23
Mg K	2.47	2.35
Si K	39.30	32.47
Ca K	5.89	3.41
Se L	5.24	1.54
Cd L	3.97	0.82

b)



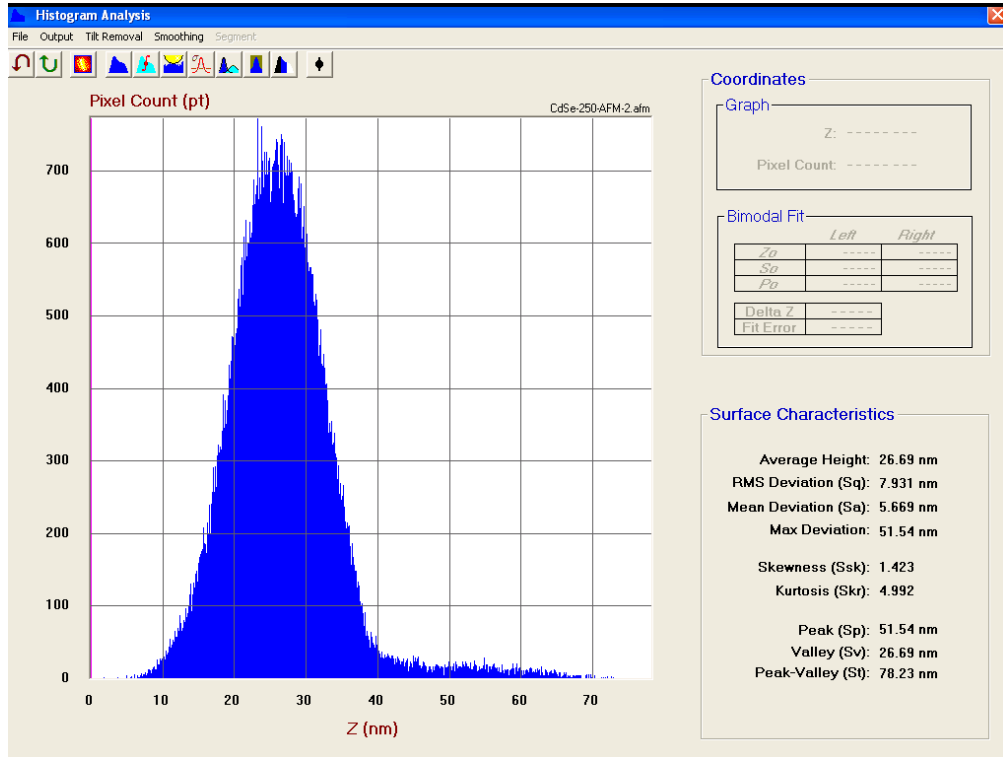
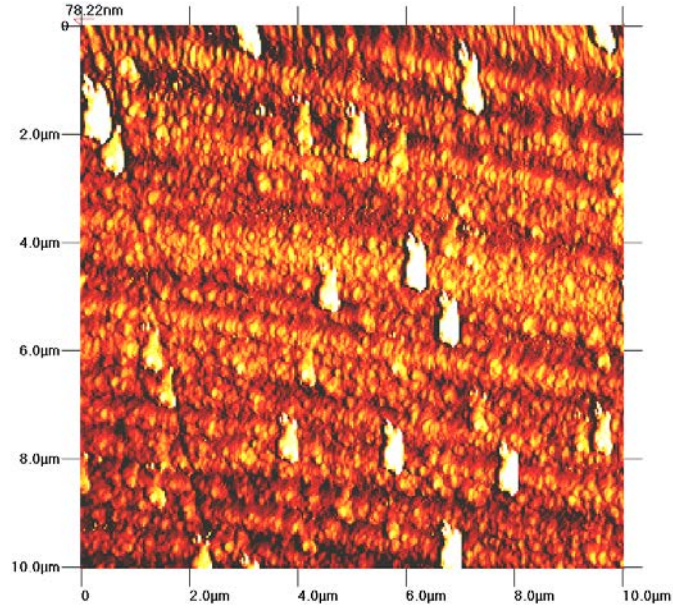
Element	% Ağırlık	% Atomik
O K	37.63	53.16
Na K	8.22	8.08
Mg K	2.13	1.98
Si K	39.76	31.99
Ca K	5.82	3.28
Se L	2.48	0.71
Cd L	3.97	0.80

Şekil 4. 48 450 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe numunesine ait iki farklı bölgeden [(a) [68] ve (b)] alınan EDS ölçüm sonucu (altta) ve ölçüm alınan bölge (üstte).

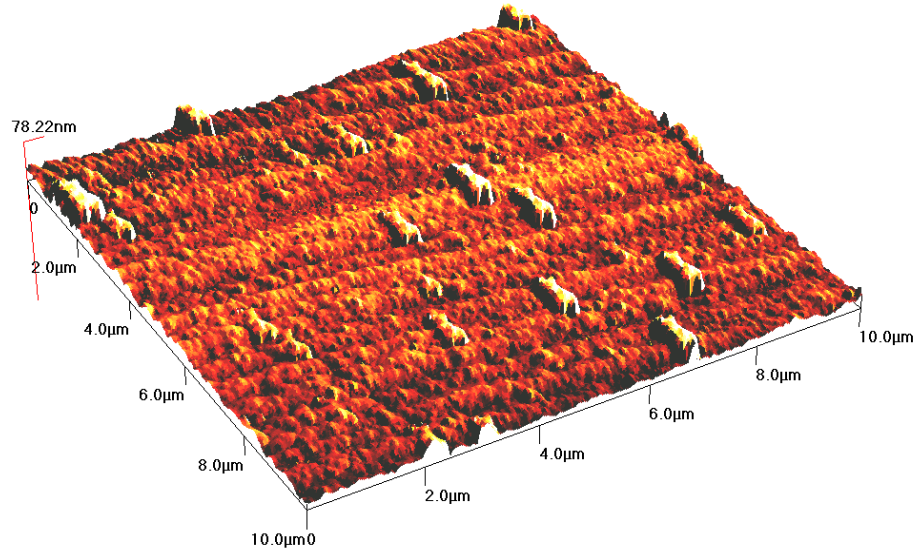
4.7 AFM (Atomik Kuvvet Mikroskopi) Ölçümleri

4.7.1 CdSe Numunelerinin AFM Ölçümleri

250 nm kalınlıklı ince yaygı PVD CdSe numunesine ait AFM ölçüm sonuçlarından, azami tanecik çapının 30 nm olduğu görülmüştür.



Şekil 4. 49 250 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe numunesinin yüzeyden AFM görüntüsü.



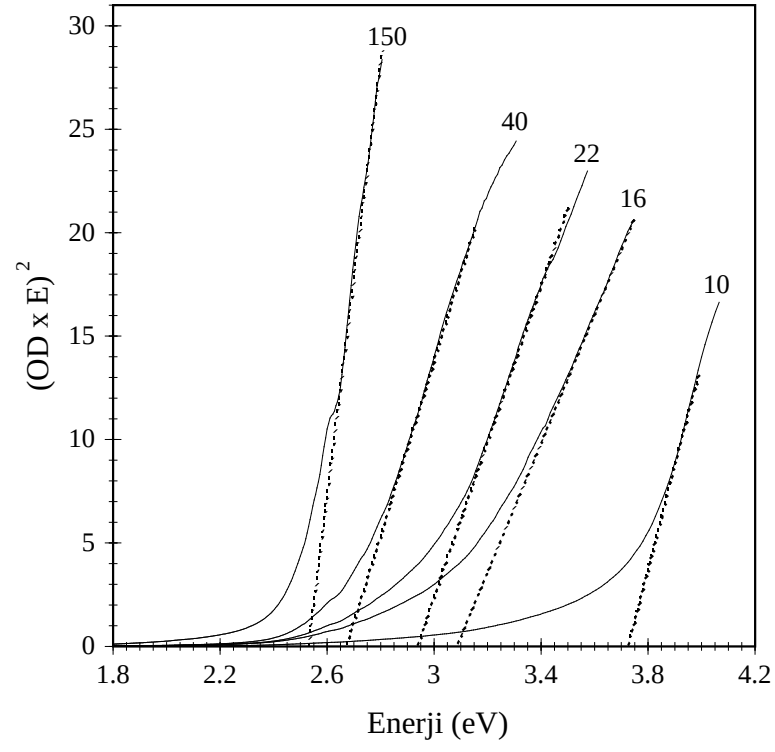
Şekil 4. 50 250 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe numunesinin yandan AFM görüntüsü.

SONUÇ VE ÖNERİLER

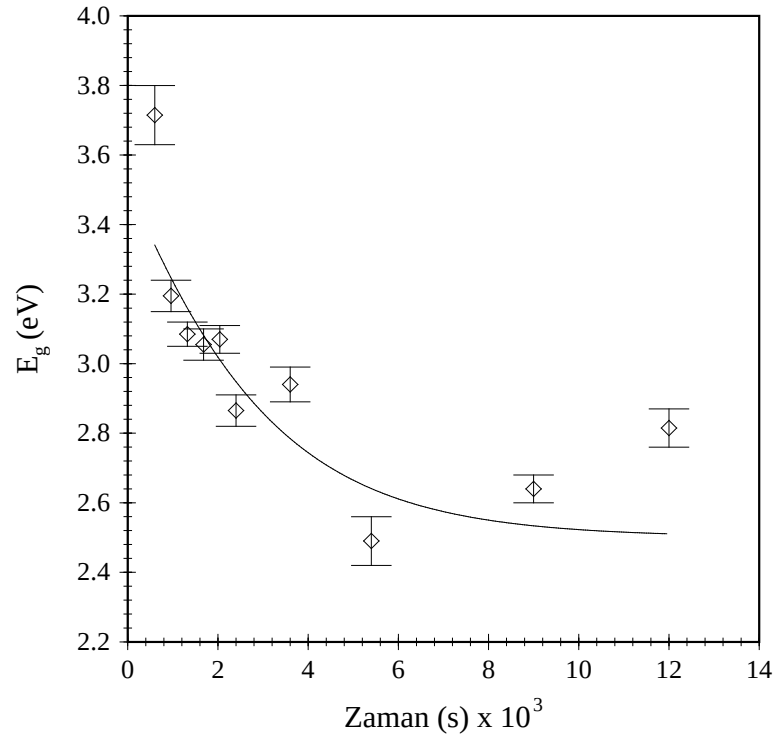
5.1 CdS Numunesine ait Sonuçlar

Kimyasal banyo yöntemi (CBD) kullanılarak büyütülen kadmiyum sülfür (CdS) numunelerin, oda sıcaklığında morötesi ışık kullanılarak optik soğurma (ABS) ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.3’de, büyütülen ince yaygı CdS numunelerin optik soğurma grafikleri görülmektedir. Artan numune kalınlığı ile her bir enerjideki optik soğurma katsayısı artmaktadır. Elde edilen dalga boyu-soğurma şiddeti verilerinden, optik yoğunluk $\times$ enerji’nin karesinin $\left((OD \times h\nu)^2\right)$ enerjiye $(h\nu)$ göre grafikleri Şekil 5.1’deki gibi hazırlanmıştır. Grafiklerin doğrusal kısımlarına fit enerji eksenini kestiği noktalar bulunmuş [83], bu noktalar bize her bir kalınlıktaki CdS numuneler için yasak kuşak enerji değerini (E_g) vermiştir. Böylece yaygı kalınlığının artması ile malzemenin yasak kuşak enerji aralığının azaldığı, bir başka deyişle kırmızıya kaydığı anlaşılmaktadır. Şekil 5.2’de, elde edilen yasak kuşak enerji değerleri yaygı büyüme süresine karşılık gelecek şekilde çizdirilmiştir. Yaygı büyüme süresinin uzaması ile malzemenin yasak kuşak enerjisi üstel olarak azalmaktadır.

Eşitlik (2.55)’de verilen en düşük kuantum hapis enerjisine $(E_{1,0})$ enerjisine karşılık gelen bağıntıdaki ilk üç terim hesaba katılarak (külçe yasak enerji aralığı; $E_g = 2.402$ eV, kinetik enerji terimi ve Coulomb enerji terimi), CdS ortalama tane yarıçapları 10, 16, 22, 40 ve 150 dakika süre ile kaplanan numuneler için, sırasıyla, 1.21, 1.71, 1.91, 2.60 ve 3.59 nm olarak hesaplanmıştır.

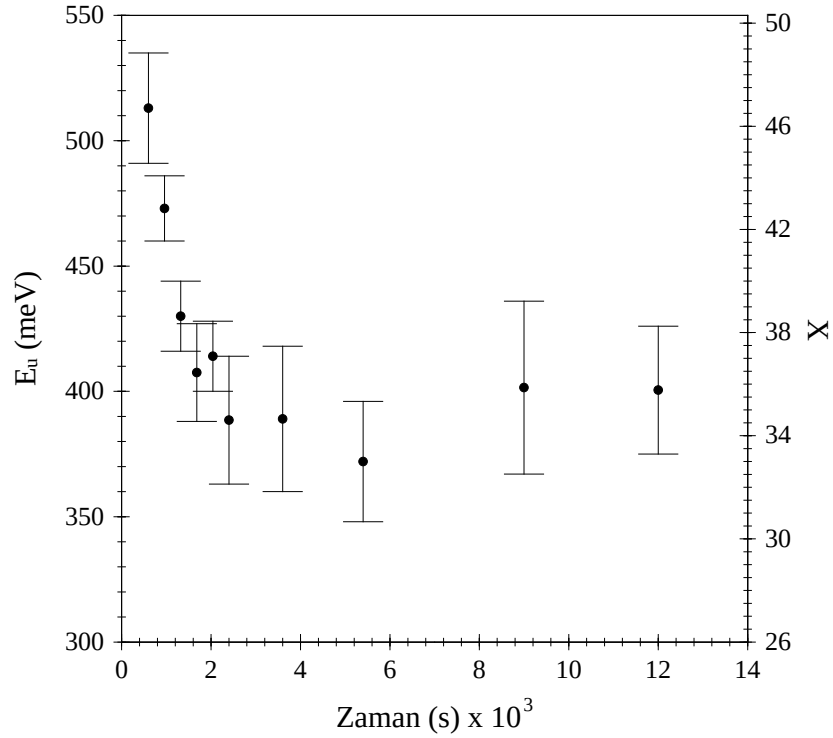


Şekil 5. 1 $(OD \times h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre çizilen grafiği ve yasak kuşak enerjisinin (E_g) belirlenmesi [48].



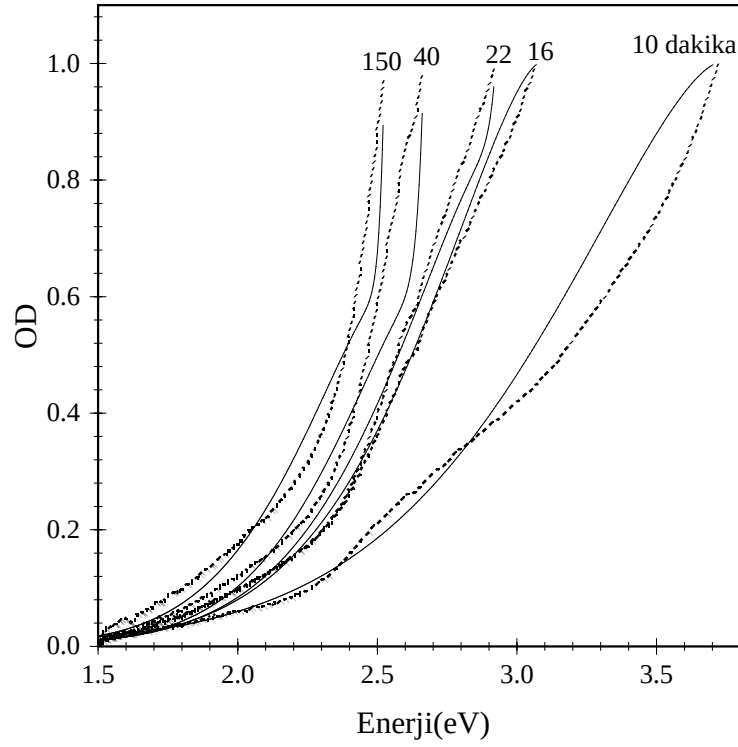
Şekil 5. 2 Büyüme süresine bağlı olarak yasak kuşak enerjisinin (E_g) değişim grafiği [67].

Şekil 5.3’de büyüme süresi ile Urbach enerjisi ve yapısal düzensizliğin (X) değişimi görülmektedir (bkz. Bölüm 2.7).



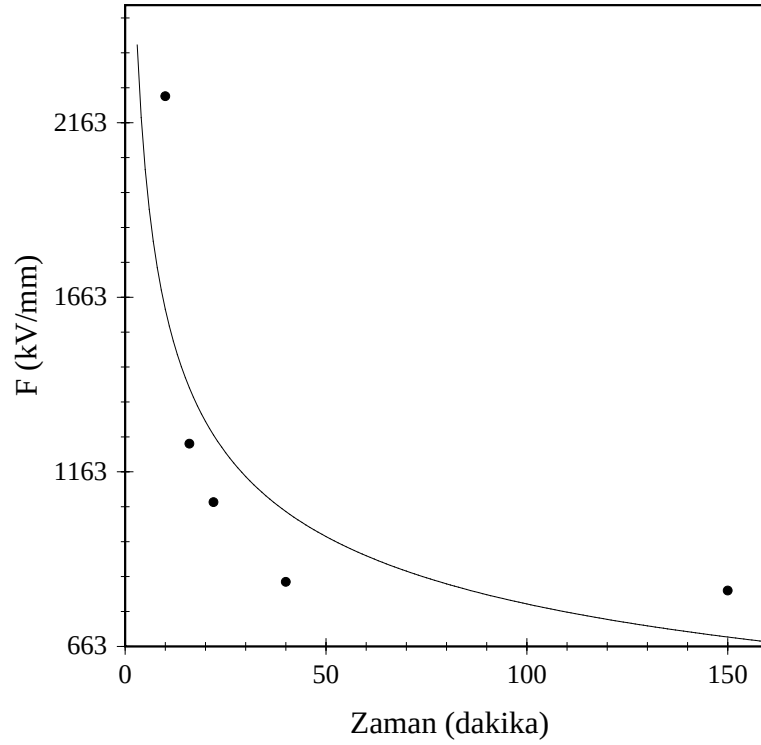
Şekil 5. 3 Büyüme süresine bağlı olarak Urbach (E_u) enerjisinin ve yapısal düzensizliğin (X) değişim grafiği [67].

Ayrıca, yasak kuşak enerjisinin altındaki enerjilerde gerçekleşen soğurmalar, mikro elektrik alan varlığında Wentzel Kramers ve Brillouin (WKB) yaklaşımı kullanılarak Schrödinger dalga denkleminin çözülmesi ile modellenmiştir. Eşitlik (2.79) kullanılarak numunelerin yasak kuşak enerjilerinden daha küçük enerjilerdeki optik soğurma bölgelerinin modellenmesi Şekil 5.4’de verilmiştir. Şekil 5.5’de farklı kalınlıklardaki bu numuneler için optik soğurma kuyruğunun modellenmesi ile elde edilen mikro elektrik alan değerlerinin, yaygı büyüme zamanı ile değişimi çizdirilmiştir. Yaygı büyüme zamanı arttıkça kusurlardan kaynaklanan mikro elektrik alan değeri azalmaktadır.



Şekil 5. 4 Farklı kalınlıklı ince yaygı CBD CdS numuneleri için, yasak kuşak enerjisinin altındaki enerjilerde, deneysel (noktalı) ve modelleme (düz çizgi) sonucu elde edilen OD grafikleri [48].

150 dakika süre ile büyütülen ince yaygı CdS'lere sonradan 250 °C'den 400 °C'ye kadar 25 °C aralıkla 3 saat ısıtım uygulanmıştır. Şekil 5.6'da ısıtım sıcaklığı ile yasak kuşak enerjisinin değişimi verilmektedir. Değişim doğrusal olup, veri noktalarına yapılan doğrusal fitin eğimi 2×10^{-3} eV/°C'dir. Uygulanan ısıtım ile yasak kuşak enerjisinin yüksek enerjiye (maviye) kaydığı görülmüştür. Araştırmaların çoğunda ısıtım ile yasak kuşak enerjisinin kırmızıya kaydığı gösterildiği için [8, 84, 85], elde edilen sonuç çok az görülen bir durumdur [86].



Şekil 5. 5 İnce yaygı CBD CdS numunelerinin, büyüme zamanına bağlı olarak mikro elektrik alanın değişim grafiği. Mikro elektrik alan ile büyüme zamanı $F(kV/mm)=3.4 \times [t(dakika)]^{-0.32}$ denkleminde göre azalmaktadır [48].

5.1.1 Yasak Kuşak Enerjisinin Zamanla Değişimi

Pencere malzemesinin verimi yasak kuşak enerjisine bağlı olduğundan dolayı güneş pili uygulamaları için yasak kuşak enerjisinin değişimini anlamak önemlidir. Bu nedenle ince yaygının yasak kuşak enerjisini, yaygı büyütme zamanının bir fonksiyonu olarak tanımlamaya çalıştık. Bir malzemenin külçe modülü aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$B = - \frac{\Delta P}{\Delta V / V_i} \quad (5.1)$$

Burada ΔP basınç değişimi, ΔV hacim değişimi ve V_i ilk hacimdir. Birim hacimdeki yasak kuşak enerjisinin değişimi külçe modülü, ilk hacim ve basınç ile yasak kuşak enerjisinin değişim oranına bağlı olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{dE_g}{dV} = - \frac{B}{V_i} \frac{dE_g}{dP} \quad (5.2)$$

Birim hücrenin hacmi üzerinden tümlev alınması ile,

$$\int_{E_g^{kölçe}}^{E_g^{film}} dE_g = -\frac{B}{V_i} \frac{dE_g}{dP} \int_{V_i}^{V_f} dV \quad (5.3a)$$

$$E_g^{film} = E_g^{kölçe} + B \frac{dE_g}{dP} \left[1 - \left(\frac{c_f}{c_i} \right)^3 \right] \quad (5.3b)$$

elde edilir. Burada $V_{i(f)} \approx c_{i(f)}^3$, $c_{i(f)}$ ilk (son) örgü sabiti ve külçe CdS kristali için $dE_g / dP = 28.5$ meV/GPa'dır [79]. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi yasak kuşak enerjisi kalınlık arttıkça azalmaktadır ve bu durumun çekme (tensile) gerilimden dolayı olduğu düşünülmektedir. Denklem (5.3b)'de bu ilişki matematiksel olarak ifade edilmiştir.

Kimyasal banyo yöntemi ile hazırlanan CdS ince yaygıların örgü parametrelerinin, gerilime bağlı değişimleri X ışınları kırınımı (XRD) ile incelenmiştir [13, 33, 88]. Rakhshani ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [13], yaygı büyüme süresinin artması ile numune kalınlığının arttığı ve CdS kristali için düzlemler arası mesafenin (002) külçe değerine yaklaştığı gösterilmiştir. Kalınlığın düzlemler arası mesafeye bağlı olmasından ve büyüme süresi ile orantılı olmasından dolayı [6, 89], örgü sabiti ile büyüme zamanı arasında, eşitlik (5.4) ile ifade edilen bir değişim olduğu kabul edilebilir.

$$c_f = c_i (1 - be^{-\lambda t}) \quad (5.4)$$

Burada b ve λ uygunluk parametreleridir. Altıgen CdS kristali için $t \rightarrow \infty$ olduğunda, örgü sabiti $c_f \rightarrow c_{kölçe} = 0.673$ nm'ye yaklaşır [39]. Eşitlik (5.4) eşitlik (5.3b) içerisine yazılırsa yasak kuşak enerjisinin zaman bağımlılığı elde edilir.

$$E_g^{film} = E_g^{kölçe} + B \frac{dE_g}{dP} \left[1 - (1 - be^{-\lambda t})^3 \right] \quad (5.5)$$

Eşitlik (5.5) kullanılarak, Şekil 5.2'de görülen büyüme zamanı ile yasak kuşak enerjisinin değişim grafiği fit yapılırsa, $\lambda = 4.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ve $b = 0.25$ değerleri bulunur. Büyüme zamanı yeteri kadar artarsa yasak kuşak enerjisi asimptotik olarak azalır ve külçe değerine yaklaşır. Bu durum kimyasal kaplama yönteminde, zamanla reaksiyon banyosu içerisindeki Cd konsantrasyonunun azalmasından dolayı, alttaş ile ince yaygı arasındaki gerilimin azalması ve yasak kuşak enerjisinin daralması olarak açıklanmıştır [90]. Zamanla giderek azalan kadmiyum konsantrasyonu, çekirdekleşme sırasında yaygı büyümesini kontrol etmekte ve yasak kuşak enerjisinin azalmasına neden olmaktadır.

5.1.2 Urbach Enerjisi ve Yapısal Bozulma

Şekil (5.3)'de Urbach enerjisinin (E_u) ve yapısal düzensizliğin (X) zamana bağlı değişim grafiği verilmiştir. Cody modeline [47] göre Urbach enerjisinin sıcaklık ve düzensizlik bağımlılığı aşağıdaki gibi ifade edilebilir [13] [Eşitlik (2.72)].

$$E_u = \frac{E_p}{2\sigma_0} \left[X + \coth \left(\frac{E_p}{2k_B T} \right) \right] \quad (5.6)$$

Burada fonon enerjisi $E_p = 25$ meV ve malzemeye bağlı bir parametre $\sigma_0 = 1.19$ [13] olarak alınmıştır. Örgü noktasından atomun yer değiştirmesinin karesinin beklenen değerinin $\langle U^2 \rangle$, 0 °K sıcaklığındaki yer değiştirmesinin karesinin beklenen değerine $\langle U_0^2 \rangle$ oranı yapısal düzensizlik terimi (X) olarak tanımlanır.

$$X = \frac{\langle U^2 \rangle}{\langle U_0^2 \rangle} \quad (5.7)$$

Oda sıcaklığında (295 °K) her bir Urbach enerjisine karşılık gelen yapısal düzensizlik (X) değeri, eşitlik (5.6) kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 5.3'de hesaplanan X değerleri zamana bağlı olarak çizdirilmiştir. Urbach enerjisi, büyütme zamanı arttıkça, hızlı bir şekilde 520 meV'den 370 meV'e azalır ve 400 meV civarında sabitlenir. Oda sıcaklığında Urbach enerjisindeki bu değişim önceki çalışmalar ile uyum içindedir [81].

Atomların potansiyel enerjisindeki harmonik olmayan terimler hava yüzey ara yüzeyindeki en yakın komşunun yokluğundan dolayı, yüzey atomlarının civarındaki potansiyel asimetri nedeniyle hesaba katılmalıdır [91]. Bir boyutlu harmonik olmayan potansiyel enerji terimi aşağıdaki gibi yazılabilir [92].

$$PE = Ax^2 - gx^3 - fx^4 \quad (5.8)$$

Burada A , g ve f pozitif sayılardır. Üçüncü ve dördüncü dereceden terimler harmonik olmayan terimler olarak bilinir. Atomların denge durumlarından sapmalarının karesinin beklenen değeri, Boltzmann dağılım fonksiyonu [92] ve potansiyel enerji ifadelerinin (eşitlik (5.8)) eşitlik (5.7)'de yerine yazılması ile aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\langle U^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\frac{PE}{k_B T}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{PE}{k_B T}}} \quad (5.9a)$$

$$\langle U^2 \rangle = \frac{k_B T}{2\langle U_0 \rangle^2} \left(1 + \frac{12(f/A)k_B T}{4A + 3(f/A)k_B T} \right) \quad (5.9b)$$

Sıfır nokta titreşim genliği $\langle U_0^2 \rangle$, 295 °K’de külçe için $\langle U_{Cd}^2 \rangle_{||c} = 2.85 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ [39] değeri kullanılarak $0.65 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ hesaplanmıştır. $4A \gg 3(f/A)k_B T$ olduğu kabul edilirse düzensizlik terimi (X),

$$X \approx \left(1 + 3 \frac{f}{A^2} k_B T \right) \quad (5.10)$$

elde edilir. Şekil (5.3)’de yaygı büyütme zamanının ilk evrelerinde gözlenen yüksek yapısal düzensizlik, elde edilen (5.10) eşitliği gereğince ilk evrelerde harmonik olmayan f teriminin daha büyük olduğunu gösterir.

5.1.3 Isıl İşlem İle Yasak Kuşak Enerjisinin Değişimi

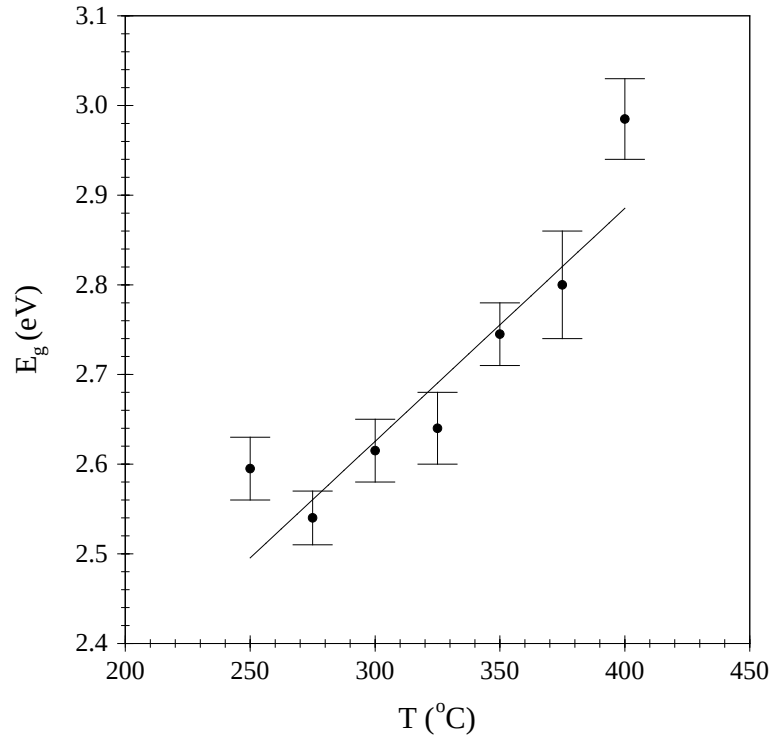
Yarı-iletkenlerin yasak kuşak enerji aralığının artan sıcaklık ile azalması teorik olarak Fan 1951 [93] ve deneysel olarak Varshni 1967 [94]’nin tarihsel öneme sahip makalelerinde tartışılmıştır. Yasak kuşak enerji aralığının sıcaklık arttıkça azalması, sıcaklık arttıkça kristalin hacminin artması ve bunun sonucunda ortaya çıkan elektron-fonon etkileşmesi ile anharmonik kristal potansiyelinde iyonların titreşimlerinin simetrik olmayışı ve artan sıcaklıkla ortalama örgü noktaları arası uzaklığın artması şeklinde açıklanabilir. Hacim artacağından dolayı eşitlik (5.1) ve (5.2)’deki yasak kuşak

enerji aralığı E_g , hidrostatik basınçlar artacağından dolayı $\frac{dE_g}{dV} < 0$ olacak ve yasak

kuşak enerji aralığı artan sıcaklık ve hacimle azalacaktır. Ancak burada Şekil 5.6’da gözlemlediğimiz sıcaklıkla E_g ’nin artmasını, her bir deneysel noktanın oda sıcaklığında alındığı göz önüne alınarak değerlendirilmelidir. Optik soğurma spektrumu yüksek sıcaklık “in-situ” ölçümü değildir.

Farklı sıcaklıklarda ısı işlem görmüş CdS ince yaygı numunenin, herbir sıcaklıktaki yasak kuşak enerji değeri eşitlik (2.55)’de birinci eksiton enerji tepesi yerine yazılır ve

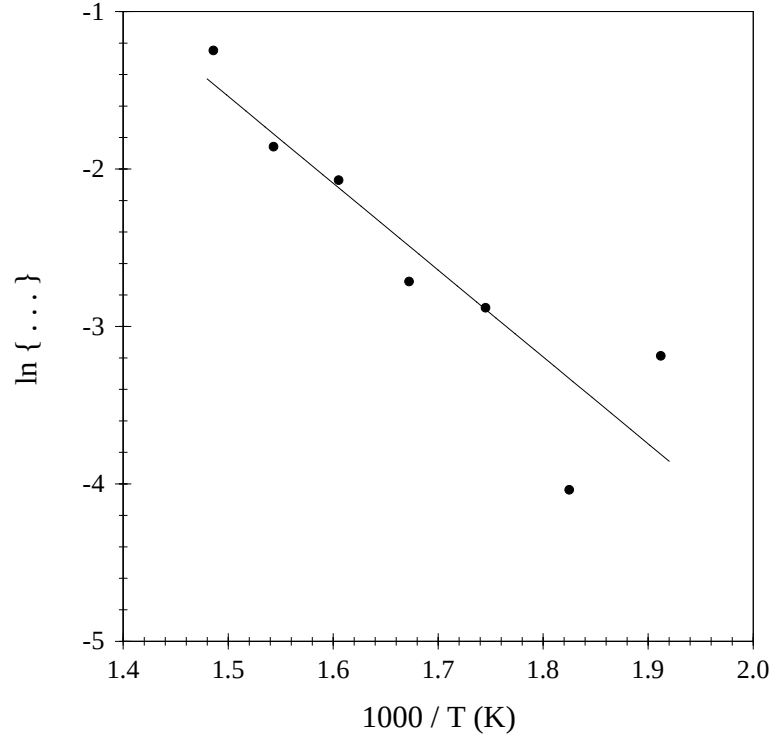
ilk iki enerji terimi hesaba katılırsa, tane büyüklükleri 250 °C için 7.6 nm ve 400 °C için 2.2 nm olarak hesaplanır. Bir başka deyişle, artan sıcaklık ile yasak kuşak enerji aralığı artmakta ve ortalama parçacık yarıçapı azalmaktadır. Şekil 5.6’da ısıtılma işlemi uygulanan CdS ince yaygının, yasak kuşak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Pek çok araştırmadan, sülfürün uçucu olduğu [91] ve ısıtılma işlemi uygulandığında CdS tanelerinden ayrılabilirdiği bilinmektedir [11, 86]. Artan ısıtılma işlem sıcaklığı ile sülfür konsantrasyonu azalacak [12], azalan konsantrasyon tane büyüklüğünün küçülmesine ve yasak kuşak enerjisinin Şekil 5.6’daki gibi artmasına neden olacaktır.



Şekil 5. 6 150 dakika süre ile kaplanan ince yaygı CdS numunesinin, ısıtılma işlem sıcaklığı ile yasak kuşak enerjisinin değişimi. Düz çizgi doğrusal fit olup eğimi $2 \times 10^{-3} \text{ eV}^\circ\text{C}^{-1}$ [67].

Yayınım kontrollü büyümeye göre, bir parçacık etrafında yarı statik difüzyon için ortalama yarıçap değeri eşitlik (2.68) ile belirlenir. Eşitlik (5.5) kullanılarak $t = 0$ ’daki yasak kuşak enerjisi 4.25 eV hesaplanmış ve eşitlik (2.55)’de ilk iki terim gözönüne alınarak, en küçük yarıçap değeri $R_0 = 1.14 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Hesaplanan yasak kuşak enerjisi ve en küçük yarıçap değeri, eşitlik (2.70)’de yerine yazılır ve $1000/T(K)$ ’nin eşitliğin sol tarafının logaritmasına göre değişimi çizdirilirse, sülfür difüzyonu için aktivasyon enerjisi (Q) hesaplanabilir. Şekil 5.7’de $1000/T(K)$ ile

eşitlik (2.70)'in sol tarafının logaritmasının değişimi verilmiştir. Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi $Q = 46 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. 7 $1000 / T(K)$ ile eşitlik (5.14)'ün sol tarafının logaritmasının $\ln \{...\}$ değişimi [67].

5.1.4 XRD ve Raman Sonuçları

Farklı büyüme sürelerinde CBD yöntemiyle hazırlanan CdS ince yaygı numunelerine ait XRD ölçüm sonuçlarından (bkz. Şekil 4.11-15), her bir yaygı kalınlığı için C [111] düzlemine karşılık gelen açısı değeri belirlenir. Ölçülen açısı değerleri eşitlik (2.89)'da kullanılarak, her bir yaygı kalınlığı için düzlemler arası mesafe (d_{111}) hesaplanır. Külçe yapı için örgü sabiti $a=0.582 \text{ nm}$ değeri ile külçe yapı [111] düzlemleri arası mesafe (d_{111}) eşitlik (2.89) ile bulunur ve her bir numune için eşitlik (2.101) kullanılarak gerilme değeri hesaplanır. Çizelge 5.1'de, ince yaygı CdS numunelerin deneysel ve hesaplama sonucu elde edilen değerleri özetlenmektedir. Çizelge 5.1'den kalınlık arttıkça XRD ölçümlerinden hesaplanan gerilmenin azaldığı görülmektedir.

Yaygı büyümesinin başlangıcında tane yarıçapı 1.21 nm ve külçe yapıya göre LO Raman frekansındaki kırmızıya kayma $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Ancak fonon kuşatması için bu değeri çok yüksektir. Çünkü nano kristal yarıçapı 1 ve 3 nm arasında değişirken, Raman

frekansı sadece 1 cm^{-1} kırmızıya kaymaktadır [95]. Bu nedenle fonon kuşatmasından gelen katkı ihmal edilir ($\Delta\omega_i^c$) ve gerilmeden kaynaklı Raman frekansındaki kayma maviye ya da kırmızıya doğru olabileceğinden, gelen katkının gerilme kaynaklı olduğu düşünülebilir.

Grüneisen model kullanılarak Raman sinyalindeki kaymaya bağlı olarak gerilme değeri eşitlik (5.11) kullanılarak hesaplanabilir.

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\left(\frac{P_i - \Delta\omega_i^c}{LO_i^B} \right)^{\frac{1}{\gamma_{Gr}}}}{3} \quad (5.11)$$

Burada LO_i^B boyuna optik fonon frekansının külçe değeri, $\Delta\omega_i^c$ fonon kuşatma etkisinden dolayı kırmızıya kayma ve γ_{Gr} Grüneisen parametresi olup değeri külçe CdS için 1.51 [96]'dir. Numunenin Raman spektrumuna fit yapılarak elde edilen LO_1 pik konumunun değeri (P_i), eşitlik (5.11)'de kullanılarak gerilme hesaplanabilir [97]. Raman spektrumlarından hesaplanan gerilmeler Çizelge 5.1'de verilmiştir. XRD ve Raman ölçümleri kullanılarak hesaplanan gerilme değerleri uyum içerisindedir.

Çizelge 5. 1 İnce yaygı CdS numunelerinin deneysel ve hesaplama sonucu elde edilen değerleri [48].

Büyüme Zamanı (dakika)	Urbach Enerjisi (meV)	Tane Yarıçapı(nm)		F (kV/mm)	Gerilme $\times 10^{-3}$		Raman Kayması (cm^{-1})	E_g (eV)	Kalınlık (μm) SEM
		ABS	Raman		XRD	Raman			
10	605	1.21	1.93	2239	9.55	2.24	297.90	3.72	-
16	445	1.71	3.47	1244	7.73	0.19	301.74	3.08	~2.0
22	417	1.91	3.88	1077	4.80	0.09	302.08	2.93	-
40	377	2.60	3.24	848	3.52	0.33	301.49	2.67	~2.5
150	396	3.59	1.96	823	3.48	3.13	298.11	2.53	-

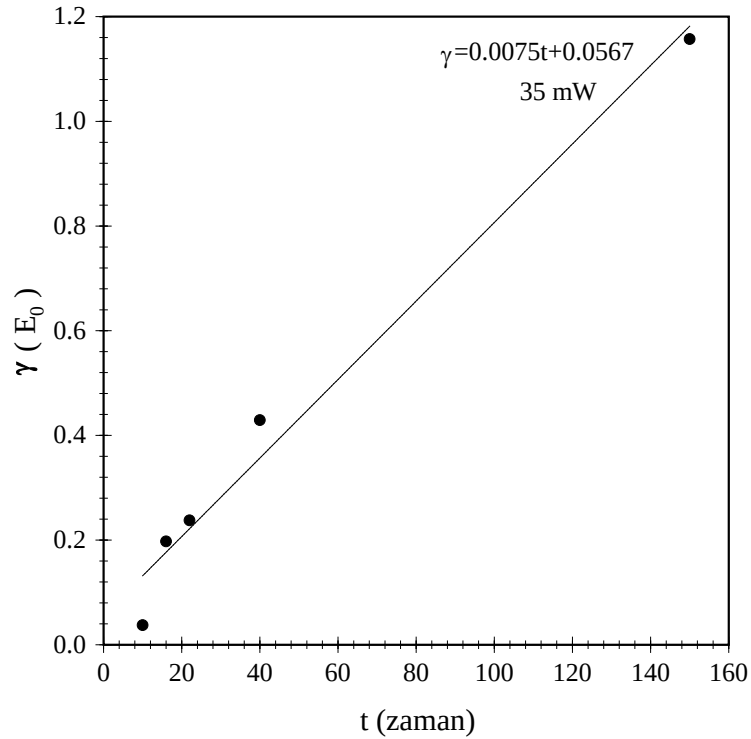
* Külçe CdS için LO fonon frekansının azami değeri 303.44 cm^{-1} 'dir.

5.1.5 Foto Soğurma Ölçüm Sonuçları

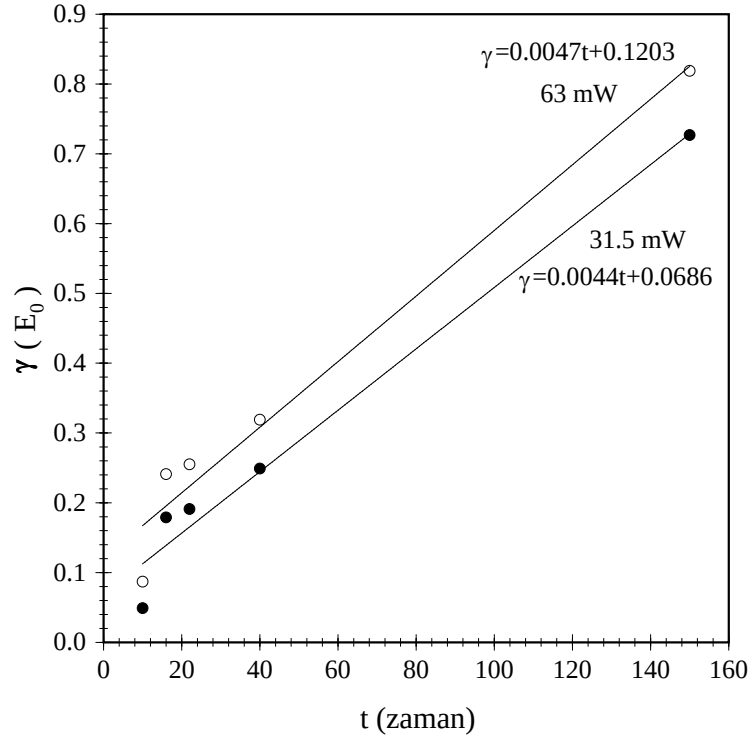
Bu bölümde; 441.6, 488 ve 514.5 nm dalga boylu lazerle uyarılan CBD yöntemi ile büyütülmüş ince yaygı CdS'lerin foto soğurma spektrumlarından (bkz. Şekil 4.5-4.9) elde edilen kazanç katsayıları yaygı büyüme zamanına bağlı olarak çizdirilmiştir. Foto soğurma deneyi sonucu elde edilen pozitif tepe ($-\Delta OD(E)$) aşağıdaki Lorentzian dağılım fonksiyonu ile modellenenebilir [98].

$$-\Delta\gamma(E) = -\Delta\gamma(E_0) \frac{(\Delta E / 2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Delta E / 2)^2} \quad (5.12)$$

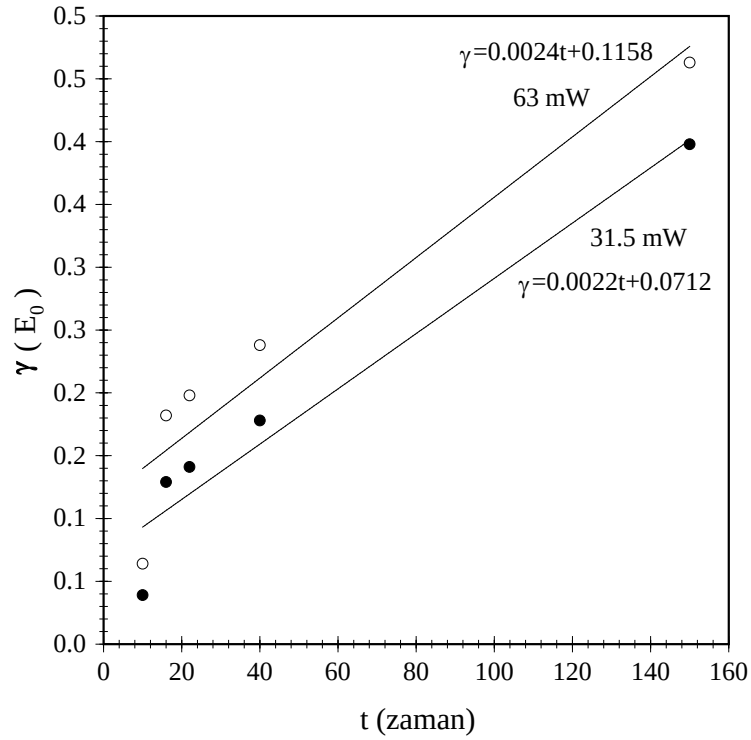
Burada $\gamma(E)$ kazanç katsayısını, ΔE tepe genişliğini, E_0 tepe enerjisini, $-\Delta\gamma(E_0)$ E_0 enerjisindeki kazanç katsayısı değişimini ifade etmektedir. Eşitlik (5.12) kullanılarak foto soğurma tepeleri modellenmiştir. Şekil 5.8-10'da 441.6, 488 ve 514.5 nm dalga boyları kullanılarak bulunan kazanç katsayılarının, yaygı büyüme süresi ile değişimleri görülmektedir. Uyarın lazer dalga boyu küçüldükçe kazanç katsayısı azalmaktadır.



Şekil 5. 8 441.6 nm dalga boylu lazer ile uyarılan 10, 16, 22, 40 ve 150 dakika süre ile kaplama yapılmış numunelerin, kaplama süresi ile kazanç değişim grafiği. Düz çizgi doğrusal fit yapılarak elde edilmiştir [69].



Şekil 5. 9 488 nm dalga boylu lazer ile iki farklı enerjide uyarılan 10, 16, 22, 40 ve 150 dakika süre ile kaplama yapılmış numunelerin, kaplama süresi ile kazanç değişim grafiği. Düz çizgi doğrusal fit yapılarak elde edilmiştir [69].



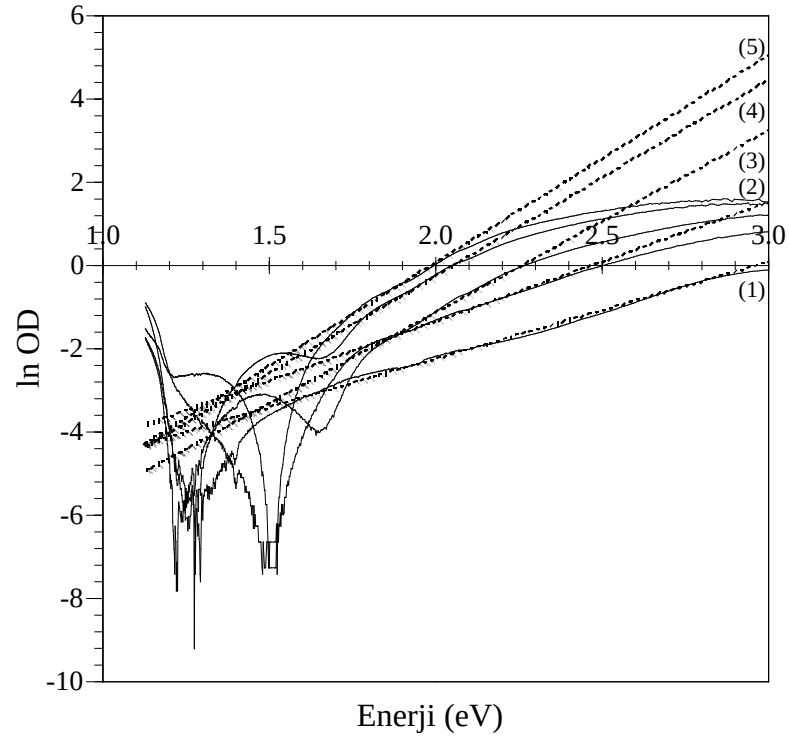
Şekil 5. 10 514.5 nm dalga boylu lazer ile iki farklı enerjide uyarılan 10, 16, 22, 40 ve 150 dakika süre ile kaplama yapılmış numunelerin, kaplama süresi ile kazanç değişim grafiği. Düz çizgi doğrusal fit yapılarak elde edilmiştir [69].

5.2 CdSe Numunesine ait Sonuçlar

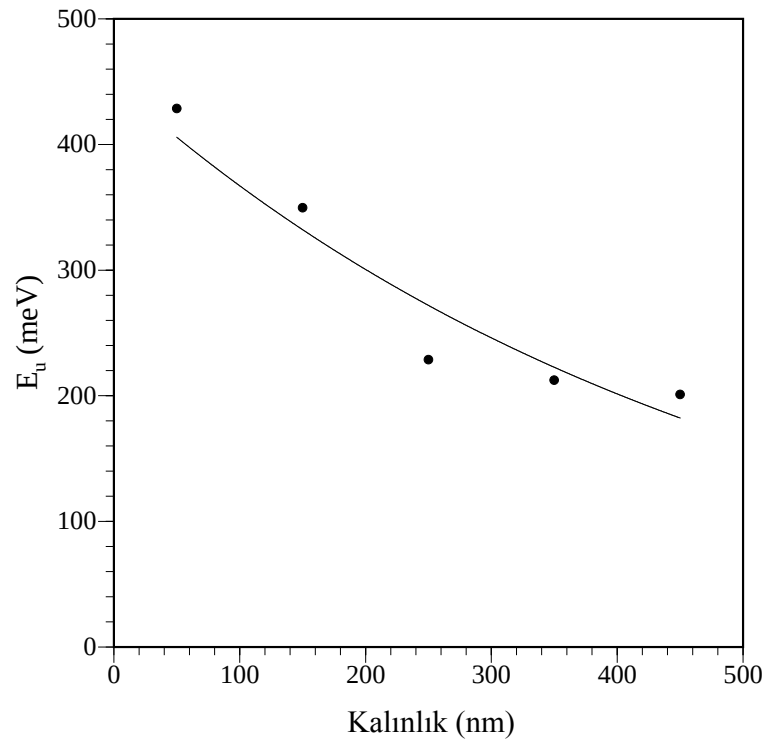
Şekil 4.4’de fiziksel buharlaştırma yöntemi (PVD) kullanılarak üretilen ince yaygı CdSe numunelerin ABS grafikleri görülmektedir. Artan numune kalınlığı ile her bir enerjideki optik soğurma katsayısı artmakta ve yasak kuşak enerjisi düşük enerjiye (kırmızıya) kaymaktadır. Ortalama tane yarıçapı eşitlik (2.55)’deki ilk üç terim hesaba katılarak, 50 nm kalınlığındaki CdSe ince yaygı için 2 nm ve 450 nm kalınlığındaki CdSe ince yaygı için 3 nm olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamada CdSe malzeme için $E_g = 1.7$ eV ve $\mu = 0.106m_0$ (m_0 elektron kütlesi) alınmıştır.

Şekil 5.12’de beş farklı kalınlıktaki numune için optik yoğunluğun doğal logaritmasının ($\ln OD$) enerjiye bağlı grafiği görülmektedir. $\ln OD$ ’nin enerjiye göre çizdirilen grafiğine doğrusal fit yapılır, doğrunun eğimi bulunur ve eğimin tersi bize Urbach enerji (E_u) değerini verir. Yaygı kalınlığı 50 nm’den 450 nm’ye artarken Urbach enerjisi 230 meV kırmızıya kaymaktadır. Şekil 5.13’de bahsedilen hesap tekniği kullanılarak bulunan Urbach enerjisinin, yaygı kalınlığına göre değişimi verilmiştir. Urbach enerji değerlerine eksponansiyel fit yapılarak $E_u(meV) = 450e^{-0.002d(nm)}$ bağıntısı ($r^2 = 0.8954$) bulunmuştur.

Şekil 4.16-18’de sırası ile 50 nm, 250 nm ve 450 nm kalınlıklı numunelere ait XRD spektrumları görülmektedir. XRD kırınım tepelerine Gaussian fit yapılarak; kırınım tepe konumları, yarı yükseklikteki tam genişlikler (FWHM), düzlemler arası mesafeler ve örgü sabitleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.2’de elde edilen değerler görülmektedir. $2\theta = 25^\circ$ ’de görülen en şiddetli tepe altıgen (002) düzleminden kaynaklanmaktadır ve c eksenini doğrultusunda altıgen CdSe oluşumunu göstermektedir. Artan yaygı kalınlığı ile XRD tepelerinin şiddeti artmakta ve FWHM’ı ($\Delta(2\theta)$) azalmaktadır.



Şekil 5. 11 Enerji ile optik soğurma değerinin doğal logaritması alınarak elde edilen doğrusal fit grafiği [68].



Şekil 5. 12 Yaygı kalınlığı ile Urbach enerjisinin değişim grafiği [68].

XRD kırınım tepeleri, deney sistemindeki hatalardan, kristal tane büyüklüğünden ve gerilmeden dolayı genişler. Sistem kaynaklı hata 2 mrad'dan az olduğundan dolayı bu terimi ihmal edilir. XRD ölçümlerinden numune kalınlığı 50 nm'den 450 nm'ye artarken, eşiklik (2.101) kullanılarak gerilme katsayısının % 45 azaldığı hesaplanmıştır. PVD yöntemi ile üretilen CdSe ince yaygılarda, kalınlığın artması ile gerilmedeki azalma Borah ve arkadaşları tarafından % 54 olarak hesaplanmıştır [99]. Ayrıca her bir XRD ölçüm sonucu için, eşitlik (2.96) kullanılarak simülasyon yapılmıştır. XRD simülasyonu sonucu elde edilen ortalama tanecik yarıçapları, büyüklük dağılımları ve gerilme değerleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Şekil 5.14'de ters örgü uzayında her bir numune için dalga sayısının karesinin (K^2), kırınım tepelerinin yarı yükseklikteki dalga sayısı genişliğinin karesine (ΔK^2) bağlı değişim grafiği görülmektedir. Williamson Hall analizi (Eşiklik (2.112)) kullanılarak, $K^2 - \Delta K^2$ verilerine fit yapılmış, gerilme ve ortalama tanecik yarıçapı belirlenmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'ün WH başlıklı sütunlarında görülmektedir.

SEM görüntülerinde tane yapı oluşumu görülmüş ancak bu yapılar tanımlanamamıştır. 50 nm kalınlığındaki CdSe numunenin SEM fotoğraflarında, yoğun olarak ~25 nm çapında taneciklere rastlanmış ve daha az oranda olmak üzere ~125 nm çapında büyük tanecikler bulunmuştur. Diğer farklı kalınlıklardaki CdSe numunelerde ise pürüzsüz ve taneciksiz bir yapı görülmektedir (bkz. Şekil 4.37-45).

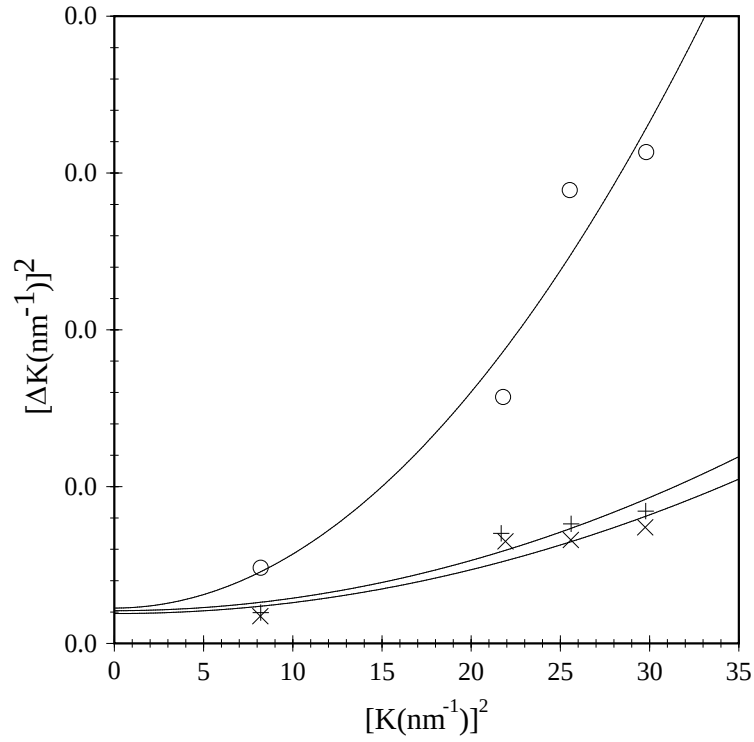
Çizelge 5. 2 Şekil 4.16-18'deki ince yaygı CdSe XRD spektrumlarına fit yapılarak elde edilen değerler [68].

Kalınlık	hkl	$2\theta_{hkl}$ (°)	$\Delta(2\theta_{hkl})$ (°)	a (Å)	c (Å)	d_{hkl} (Å)
50 nm ($r^2=0.9796$)	002	25.4816	0.5045	-	6.9909	3.4954
	110	42.1370	1.1338	4.2889	-	2.1444
	103	45.7122	4.0450	-	-	1.9847
	112	49.7434	1.5460	-	-	1.8329
250 nm ($r^2=0.9925$)	002	25.4810	0.3266	-	6.9911	3.4955
	110	42.0419	0.5055	4.2981	-	2.1490
	103	45.8795	0.8156	-	-	1.9778
	112	49.6954	0.8968	-	-	1.8345
450 nm ($r^2=0.9966$)	002	25.4483	0.3130	-	6.9999	3.4999
	110	42.0032	0.6125	4.3019	-	2.1509
	103	45.8542	0.5912	-	-	1.9788
	112	49.6988	0.7740	-	-	1.8344
Külçe^a	002	-	-	-	-	3.5054
	110	-	-	-	-	2.1499
	103	-	-	-	-	1.9794
	112	-	-	-	-	1.8327

^a Külçe CdSe için $a = 4.2999 \text{ Å}$ and $c = 7.0109 \text{ Å}$ [39] değerleri Eşitlik (2.62)'de yerine yazılarak d_{hkl} değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 5. 3 XRD sonuçlarının modellenmesi sonucu elde edilen ortalama yarıçap, büyüklük dağılımı ve gerilme değerleri [68].

Kalınlık	<i>hkl</i>	Gerilme $\times 10^{-3}$		R (nm)	ΔR (nm)
		ϵ	WH		
50 nm ($r^2 = 0.9226$)	002	2.8408	4.15	6	6
	110	2.5531			
	103	-2.6587			
	112	-0.1067			
250 nm ($r^2 = 0.9444$)	002	2.8195	2.00	10	8
	110	0.3983			
	103	0.8008			
	112	-1.0119			
450 nm ($r^2 = 0.9795$)	002	1.5591	1.87	12	10
	110	-0.4809			
	103	0.2800			
	112	-0.9485			



Şekil 5. 13 50 nm (o), 250 nm (+) ve 450 nm kalınlıklı(×) PVD CdSe numunelerine ait Williamson Hall grafiği. Grafikteki eğriler, eşitlik (2.64) ile her bir kalınlığa ait veri noktalarının fit eğrileridir [68].

Çizelge 5. 4 Farklı yöntemlerle hesaplanan tane büyüklüğü değerleri ve farklı kalınlıklardaki ince yaygıların Urbach enerjisi değerleri [68].

Numune No	Kalınlık (nm)		Urbach Enerjisi (meV)	Tane Yarıçapı (nm)					Raman Kayması LO ₁ (cm ⁻¹)
	QS ^a	SEM		ABS	Raman	XRD		SEM	
						Model	WH		
1	50	93	430	2.0	-	6	13.3		-
2	150	214	350	2.1	-	-			205.3
3	250	-	229	2.2	2.4	10	13.8	≥12-13	203.5
4	350	420	212	2.7	2.5	-			204.4
5	450	488	200	3.0	-	12	14.4		-
Toz	-	-	-	-	-	-	-	-	204.8

^a PVD kaplama sistemi içerisinde bulunan kuartz sensör ile ölçülen değerler.

Toz CdSe malzeme ve bu tozdan 350 nm, 250 nm ve 150 nm kalınlıklarında büyütülen CdSe ince yaygı numunelerin fonon modları sırasıyla 204.8 cm^{-1} , 204.4 cm^{-1} , 203.5 cm^{-1} ve 205.3 cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Toz CdSe malzemenin optik fonon frekansına göre, üretilen 350 nm ve 250 nm kalınlıklı ince yaygı numunelerde fonon frekansı kırmızıya, 150 nm kalınlıklı numunede ise maviye kaymaktadır. Fonon frekansında gözlenen kırmızıya kayma tane boyutundaki küçülme (baskın fonon kuşatması) ve maviye kayma ise gerilmeden kaynaklanmaktadır.

Ortalama CdSe nanokristal yarıçapı ile Raman kayması arasında yarı deneysel $\omega_{LO}(R) = 218 \text{ cm}^{-1} - 82 \text{ nm}^2 \text{ cm}^{-1} / R^2$ bağıntısı bulunmaktadır [54]. Bu bağıntı kullanılarak, 350 nm kalınlığındaki ince yaygı CdSe için parçacık yarıçapı 2.5 nm ve 250 nm kalınlığındaki ince yaygı CdSe için 2.4 nm hesaplanmıştır. Numunelere ait optik soğurma ölçümlerinden hesaplanan ortalama parçacık yarıçapları ise 350 nm kalınlıklı ince yaygı için 2.7 nm ve 250 nm kalınlıklı ince yaygı için 2.2 nm'dir. Dolayısıyla, Raman ve soğurma ölçümlerinden hesaplanan ortalama parçacık yarıçaplarının birbirleri ile uyum içerisinde olduğu söylenebilir (Çizelge 5.4).

Grüneisen modeli kullanılarak ($\delta\omega / \omega = -3\gamma_{Gr}(\delta a / a)$ ve δ_{Gr} Grüneisen parametresi olup külçe CdSe kristali için değeri 1.1'dir [100].) 250 nm kalınlıklı ince yaygı CdSe numunesi için LO_1 fonon modu külçe fonon frekansına (209 cm^{-1} [39]) göre 4.6 cm^{-1} kırmızıya kaymaktadır ve gerilme değeri 7.97×10^{-3} 'dir. Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi XRD sonuçlarından hesaplanan gerilme değeri 2.82×10^{-3} olup, her iki ölçümden hesaplanan gerilme değeri aynı mertebededir.

XRD spektrumlarında [110] ve [002] düzlemlerine ait açı konumlarından örgü sabitleri (a ve c) (Altıgen birim hücre için ilk ve son hacim değerleri sırasıyla; $V_i = a_i^2 c_i \cos 60^\circ$, $V_f = a_f^2 c_f \cos 60^\circ$ 'dir [101]) belirlenmiş ve eşitlik (5.3b)'de yerine yazıldığında artan yaygı kalınlığı ile yasak kuşak enerjisinin 11.2 meV kırmızıya kaydığı görülmüştür ($B = 5.5 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ [95] ve basınç ile yasak kuşak enerjisinin değişim oranı $dE_g / dP = 27 \text{ meV/GPa}$ [102]).

KAYNAKLAR

- [1] Yükselici, M.H., (2009). “İnce Filim II-VI Yarı-iletken Yapıların Büyütülmesi Optik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması”, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı (sunuldu).
- [2] Compaan, A.D., (2004). “The status of and challenges in CdTe thin-film solar-cell technology”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 808:545-555.
- [3] Britt, J. ve Ferekides, C., (1993). “Thin- film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency”, Appl. Phys. Lett., 62:2851-2852.
- [4] Chopra, K.L., Paulson, P.D. ve Dutta, V., (2004). “Thin- film solar cells: an overview”, Prog. Photovolt, Res. Appl., 12:69-92.
- [5] Sahu, S.C. ve Sahu, S.N, (1993). “Preparation of CdS semiconductor thin films by a solution growth technique”, Thin Solid Films, 235:17-19.
- [6] Ortega-Borges, R. ve Lincot, D., (1993). “Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide”, J. Electrochem. Soc., 140:3464-3473.
- [7] Dona, J.M. ve Herrero, J., (1997). “Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films: An Approach to the Chemical Mechanism Through Study of the Film Microstructure”, J. Electrochem. Soc., 144:4081-4091.
- [8] Guillen, C., Martinez, M.A. ve Herrero, J, (1998). “Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemical bath deposition parameters”, Thin Solid Films, 335:37-42.
- [9] Mane, R.S. ve Lokhande, C.D., (2000). “Chemical deposition method for metal chalcogenide thin yaygıs”, Mater. Chem. Phys., 65:1-31.
- [10] Herrero, J., Gutierrez, M.T, Dona, J.M, Martinez, M.A., Chaparro, A.M. ve Bayon, R., (2000). “Photovoltaic windows by chemical bath deposition”, Thin Solid Films, 361–362:28-33.
- [11] Mahanty, S., Basak, D., Rueda, F. ve Leon, M., (1999). “Optical properties of chemical bath deposited CdS thin films”, J. Electron. Mater., 28:559-562.
- [12] Ramaiah, K.S., Bhatnagar, A.K., Pilkington, R.D., Hill, A.E. ve Tomlinson, R.D., (2000). “The effect of sulfur concentration on the properties of chemical bath deposited CdS thin films”, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 11:269-277.
- [13] Rakhshani, A.E. ve Al-Azab, A.S., (2000). “Characterization of CdS films prepared by chemical- bath deposition”, J. Phys. Condens. Matter, 12:8745-8755.

- [14] Sarmah, K., Sarma, R. ve Das, H.L., (2008). "Structural characterization of thermally evaporated CdSe thin films", *Chalcogenide Lett.*, 5:153-163.
- [15] Pejova, B., (2010). "The Urbach–Martienssen absorption tails in the optical spectra of semiconducting variable-sized zinc selenide and cadmium selenide quantum dots in thin film form", *Mater.Chem.Phys.*, 119:367-376.
- [16] Bacaksız, E., Basol, B.M., Altunbas, M., Yılmaz, S., Tomakin, M. ve Abay, B., (2007). "Effect of substrate temperature and post-deposition annealing on the properties of evaporated CdSe thin films", *Phys. Status Solidi B*, 244:497-504.
- [17] Baban, C. ve Rusu, G.I., (2003). "On the structural and optical characteristics of CdSe thin films", *Appl. Surf. Sci.*, 211:6-12.
- [18] Aberle, A.G., (2009). "Thin-film solar cells", *Thin Solid Films*, 517:4706-4710.
- [19] Razykov, T.M., Ferekides, C.S., Morel, D., Stefanakos, E., Ullal, H.S. ve Upadhyaya, H.M., (2011). "Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects", *Sol. Energy*, 85:1580-1608.
- [20] Empodcles, S.A., Neuhauser, R., Shimizu, K. ve Bawendi, M.G., (1999). "Photoluminescence from Single Semiconductor Nanostructures", *Adv. Mater.* 11:1243-1256.
- [21] Tang, J. ve Sergeant, E.H., (2011). "Infrared Colloidal Quantum Dots for Photovoltaics: Fundamentals and Recent Progress", *Adv. Mater.*, 23:12-29.
- [22] Can Ömür, B., Aşıkoğlu, A., Allahverdi, Ç. ve Yükselici, M.H., (2010). "CdS_xSe_{1-x} quantum dots studied through optical absorption, steady-state photoluminescence, and resonant Raman spectroscopies", *J. Mater. Sci.*, 45:112-117.
- [23] Kamat, P.V., (2008). "Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters", *J. Phys. Chem. C*, 112:18737-18753.
- [24] Esparza-Ponce, H.E., Hernandez-Borja, J., Reyes-Rojas, A., Cervantes-Sanchez, M., Vorobiev, Y.V., Ramirez-Bon, R., Perez-Robles, J.F. ve Gonzalez-Hernandez, J., (2009). "Growth technology, X-ray and optical properties of CdSe thin films", *Mater. Chem. Phys.*, 113:824-828.
- [25] Simurda, M., Nemec, P., Formanek, P., Nemec, I., Nemcova, Y. ve Maly, P., (2006). "Morphology of CdSe films prepared by chemical bath deposition: The role of substrate", *Thin Solid Films*, 511–512:71-75.
- [26] Yadav, A.A., Barote, M.A. ve Masumdar, E.U., (2010). "Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films deposited by spray pyrolysis", *Mater. Chem. Phys.*, 121:53-57.
- [27] Sharma, K., Al-Kabbi, A.S., Saini, G.S.S. ve Tripathi, S.K., (2012). "Determination of dispersive optical constants of nanocrystalline CdSe (nc-CdSe) thin films", *Mater. Res. Bull.*, 47:1400-1406.
- [28] Murali, K.R., Swaminathan, V. ve Trivedi, D.C., (2004). "Characteristics of nanocrystalline CdSe films", *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 81:113-118.
- [29] Henriquez, R., Badan, A., Grez, P., Munoz, E., Vera, J., Dalchiale, E.A., Marotti, R.E. ve Gomez, H., (2011). "Electrodeposition of nanocrystalline

- CdSe thin films from dimethyl sulfoxide solution: Nucleation and growth mechanism, structural and optical studies”, *Electrochim. Acta*, 56:4895-4901.
- [30] Sarangi, S.N. ve Sahu, S.N., (2004). “CdSe nanocrystalline thin films: composition, structure and optical properties”, *Physica E*, 23:159-167.
- [31] Suzuoki, Y., Matsuno, N., Tabata, A., Takeda, M. ve Mizutani, T., (1995). “Properties of the CdSe-Doped Glass Thin Films Prepared by Ion-Beam Sputtering Method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:1631-1637.
- [32] Yükselci, M.H., “Güneş pili uygulamaları için ince film II-VI yarıiletken (nano) yapıların çözeltiden büyütülmesi”, *BAPK*, 26-01-01-01, 2006-02-01/2010-02-01.
- [33] Sasikala, G., Thilakan, P. ve Subramanian, C., (2000). “Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for photovoltaic applications”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 62:275-293.
- [34] Turnbull, D., (1956). *Phase Changes Solid State Physics*, New York.
- [35] Ohring, M., (1992). *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, London.
- [36] Van de Huls, H.C., (1981). “Light Scattering by Small Particles”, Dover Publications, Inc., New York.
- [37] Jackson, J.D., (1999). *Classical electrodynamics*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., United States of America.
- [38] Rosetti, R., Hull, R., Gibson, J. M. ve Brus, L. E., (1985). “Excited electronic states and optical spectra of ZnS and CdS crystallites in the ≈ 15 to 50 Å size range: Evolution from molecular to bulk semiconducting properties”, *J. Chem. Phys.*, 82:552-559.
- [39] Madelung, O. (ed), (1982). *Semiconductors: Properties of II-VI Compounds*, Springer, Berlin.
- [40] Peyghambarian, N., Koch S.W. ve Mysyrowicz A., (1993). *Introduction To Semiconductor Optics*, Prentice-Hall, Inc., United States of America.
- [41] Gaponenko, S. V., (1999). *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [42] Brus, L.E., (1983). “A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites”, *J. Chem. Phys.*, 79:5566-5572.
- [43] Erçil, C., (1984). “Kuantum Fiziği ders notları”.
- [44] Glicksman, M.E., (1994). “Diffusion in Solids Lecture Notes at RPI”, Troy, NY.
- [45] Urbach, F., (1953). “The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids”, *Letters to Editor*:1324.
- [46] Kurik, N.V., (1971). “Urbach Rule”, *phys. stat. sol. (a)*, 8:9-45.

- [47] Cody, G.D., Tiedje, T., Abeles, B., Brooks, B. ve Goldstein, Y., (1981). "Disorder and the optical absorption edge of hydrogenated amorphous silicon", *Phys. Rev. Lett.*, 47:1480-1483.
- [48] Yükselici, M.H. ve Aşıkoğlu Bozkurt, A., (2013). "The progression of strain and micro-electric field dependent Urbach energy with deposition time in chemical bath deposited CdS thin films", *Sol. Energ. Mat. Sol. C* (değerlendiriliyor).
- [49] Liboff R.L., (1980). *Introductory Quantum Mechanics*, second edition, Addison-Wesley Publishing Company, United States of America.
- [50] Griffiths, D.J., (1995). *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, Inc., USA.
- [51] Dow, J.D. ve Redfield, D., (1972). "Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges", *Phys. Rev. B*, 5:594-610.
- [52] Smith, E. ve Dent G., (2005). *Modern Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons.
- [53] Yang, C.C. ve Li, S., (2008). "Size-Dependent Raman Red Shifts of Semiconductor Nanocrystals", *J. Phys. Chem. B*, 112:14193–14197.
- [54] Neto, E.S.F., Dantas, N.O., da Silva, S.W., Morais, P.C. ve Pereira da Silva, (2005). "Confirming the lattice contraction in CdSe nanocrystals grown in a glass matrix by Raman scattering", *J. Raman Spectrosc.*, 41:1302-1305.
- [55] Dzhagan, V.M., Ya Valakh, M., Raevskaya, A.E., Stroyuk, A.L., Ya Kuchmiy, S. ve Zahn, D.R.T., (2008). "Size effects on Raman spectra of small CdSe nanoparticles in polymer films", *Nanotechnology*, 19:1-6.
- [56] Warren, B.E., (1990). *X-Ray Diffraction*, Dover Publications Inc., New York.
- [57] Williamson, G.K. ve Hall W.H., (1953). "X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram", *Acta Metall.*, 1:22-31.
- [58] Burns, G., (1985). *Solid State Physics*, Academic Press, United States of America.
- [59] Prince, E., (2004). *International Tables For Crystallography*, Kluwer Academic Publishers, London.
- [60] Birkholz, M., (2005). *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH.
- [61] Lifshitz, E.M. ve Pitaevskii, L.P., (1981). *Physical Kinetics*, Pergamon Press, Oxford.
- [62] Bellani, V., Migliori, A., Petrosyan, S., Grigorian, L. ve Petrosyan, P., (2004). "HRTEM, Raman and optical study of CdS_{1-x}Se_x nanocrystals embedded in silicate glass", *Phys. Stat. Sol. (A)*, 201:3023-3030.
- [63] Mittemeijer, E.J. ve Welzel, Z., (2008). "The "state of the art" of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain", *Kristallogr.*, 223:552-560.
- [64] Lamparter, P., (2004). Lecture notes, crystallite sizes and microstrains from X-ray diffraction line profile analysis, in: *Workshop on Nanomaterials Summer School*, September 27–29, Stuttgart, Germany.

- [65] Fisher, R.E. ve Tadic-Galeb, B., (2000). Optical System Design, The McGraw-Hill Companies, United States of America.
- [66] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (2007). Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [67] Aşıkoğlu, A. ve Yükselici, M.H., (2011). "Evolution of the energy band structure in chemical-bath-deposited CdS thin films studied by optical absorption spectroscopy", *Semicond. Sci. Tech.*, 26:055012-055017.
- [68] Yükselici, M.H., Aşıkoğlu Bozkurt, A. ve Can Ömür, B., (2013). "A detailed examination of the growth of CdSe thin films through structural and optical characterization", *Mater. Ras. Bull.*, 48:2442-2449.
- [69] Aşıkoğlu, A. ve Yükselici, M. H., (2011). "Nonlinear Optical Properties of Chemical Bath Deposited CdS", 5th International Workshop on Surface Physics, IWSP, Wroclaw-Poland.
- [70] Pathinettam Padiyan, D., Marikani, A. ve Murali, K.R., (2002), "Influence of thickness and substrate temperature on electrical and photoelectrical properties of vacuum-deposited CdSe thin films", *Materials Chem. and Phys.*, 78: 51-58.
- [71] Metin, H. Ve Esen, R., (2003), "Annealing studies on CBD grown CdS thin films", *J. Cryst. Growth*, 258:141-148.
- [72] Enriquez, J.P. ve Mathew, X., (2003), "Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 76:313-322.
- [73] Pradhan, B., Sharma, A.K. ve Ray, A.K., (2007). "Conduction studies on chemical bath-deposited nanocrystalline CdS thin films", *J. Cryst. Growth*, 304:388-392.
- [74] Ortune-lopez, M.B., Valenzuela-Jauregui, J.J., Sotelo-Lerma, M., Mendoza-Galvan, A. ve Ramirez-Bon, R., (2003). "Highly oriented CdS films deposited by an ammonia-free chemical bath method", *Thin Solid Films*, 429:34-39.
- [75] Khallaf, H., Oladeji, I.O., Chai, G. ve Chow, L., (2008), "Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources", *Thin Solid Films*, 516:7306-7312.
- [76] Sanap, V.B. ve Pawar, B.H., (2010), "Optical Study of Effect of Cadmium Sources on Nanocrystalline CdS Thin Films", *Chalcogenide Lett.*, 7:227-231.
- [77] Moualkia, H., Hariech, S., Aida, M.S., Attaf, N. ve Laifa, E.L., (2009), "Growth and physical properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42:315404.
- [78] Williamson, G.K. ve Hall, W., (1953). "X-ray Line Broadening From Filed Aluminium and Wolfram", *Acta Metall.*, 1:22-31.
- [79] Murali, K.R., Srinivasan, K. ve Trivedi, D.C., (2005), "Vacuum evaporated CdSe thin films and their characteristics", *Mater. Lett.*, 59:15-18.
- [80] Zelya-Angel, O., (1997). "Raman studies in CdS thin films in the evolution from cubic to hexagonal phase", *Solid State. Commun.*, 104:161-166.

- [81] Lin, P.I., Liu, C.C. ve Chen, Y.T., (2005). "Surface-Enhanced Raman Scattering and Polarized Photoluminescence from Catalytically Grown CdSe Nanobelts and Sheets", *J. Am. Chem. Soc.*, 127:11262-11268.
- [82] Plotnichenko, V.G., Mityagin, Y.A. ve Vodop'yanov, L.K., (1977). "Investigation of fundamental vibrations in CdSe by Raman scattering and infrared reflection methods", *Sov. Phys. Solid State*, 19:1584.
- [83] Pankove, J.I., (1971). *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York.
- [84] Metin, H. ve Esen, R., (2003). "Annealing effects on optical and crystallographic properties of CBD grown CdS films", *Semicond. Sci. Technol.*, 18:647-654.
- [85] Çetinörgü, E., Gümüş, C. ve Esen, R., (2006). "Effect of deposition time and temperature on the optical properties of air-annealed chemical bath deposited CdS films", *Thin Solid Films*, 515:1688-1693.
- [86] Ramaiah, K.S., Pilkington, R.D., Hill, A.E., Tomlinson, R.D. ve Bhatnagar, A.K., (2001). "Structural and optical investigations on CdS thin films grown by chemical bath technique", *Mater. Chem. Phys.*, 68:22-30.
- [87] Deligoz, E., Colakoglu, K. ve Ciftci, Y., (2006). "Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe", *Physica B*, 373:124-130.
- [88] Mishra, S., Ingale, A., Roy, U.N. ve Gupta, A., (2007). "Study of annealing-induced changes in CdS thin films using X-ray diffraction and Raman spectroscopy", *Thin Solid Films*, 516:91-98.
- [89] Moualkia, H., Hariech, S. ve Aida, M.S., (2009). "Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition", *Thin Solid Films*, 518:1259-1262.
- [90] Ortuno-Lopez, M.B., Sotela-Lerma, M., Mendoza-Galvan, A. ve Ramirez-Bon, R., (2004). "Optical band gap tuning and study of strain in CdS thin films", *Vacuum*, 76:181-184.
- [91] Prutton, M., (1989). *Surface Physics*, Oxford University Press, New York.
- [92] Kittel, C., (1986). *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York.
- [93] Fan, H.Y., (1951). "Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors", *Phys. Rev.*, 82:900-905.
- [94] Varshni, Y.P., (1967). "Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors", *Physica*, 34:149-154.
- [95] Zhao, X.S., Schroeder, J., Persans, P. ve Bilodeau, T., (1991). "Resonant-Raman-scattering and photoluminescence studies in glass-composite and colloidal CdS", *Phys. Rev. B*, 43:12580-12589.
- [96] Landolt-Borstein, (1999) *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol.III/41b, Springer, Berlin.
- [97] Spagnolo, V., Scamarcio, G., Lugara, M. ve Righini, G. C., (1994). "Raman scattering in CdTe_{1-x}Se_x and CdS_{1-x}Se_x nanocrystals embedded in glass", *Superlattice. Microst.*, 16:51-54.

- [98] Saleh, B.E.A. ve Teich, M.C., (2007) Fundamentals of Photonics, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Second Edition.
- [99] Borah, M.N., Chaliha, S., Sarmah, P.C. ve Rahman, A., (2008). "Effect of substrate temperature on structural properties of thermally evaporated CdSe thin films of different thickness", Optoelectron. Adv. Mater., 2:342-348.
- [100] Born, M. ve Huang, K., (1996). Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon, Oxford.
- [101] Aşıkoğlu, A. ve Yükselici, M.H., (2011). "Evolution of the energy band structure in chemical-bath-deposited CdS thin films studied by optical absorption spectroscopy", Semicond. Sci. Technol., 26:1-5.
- [102] Li, J., Li, G.H., Xia, J.B., Zhang, J., Lin, Y. ve Xiao, X., (2001). "Optical spectra of CdSe nanocrystals under hydrostatic pressure", J. Phys: Condens. Matter, 13:2033-2043.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Asuman AŞIKOĞLU BOZKURT
Doğum Tarihi ve Yeri : 28.04.1981 / Erzincan
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : asuman_asikoglu@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2003
Lise	Fen	Tevfik Ercan Lisesi	1998

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2006-Devam Ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1.	Yükselici, M.H., Aşıkoğlu Bozkurt, A. ve Can Ömür, B., (2013). “A detailed examination of the growth of CdSe thin films through structural and optical characterization”, Mater. Ras. Bull., 48:2442-2449.
2.	Aşıkoğlu, A. ve Yükselici, M.H., (2011). “Evolution of the energy band structure in chemical-bath-deposited CdS thin films studied by optical absorption spectroscopy”, Semicond. Sci. Tech., 26:1-5.
3.	Can Ömür, B., Aşıkoğlu, A., Allahverdi, Ç. ve Yükselici, M.H., (2010). “CdS _x Se _{1-x} quantum dots studied through optical absorption, steady-state photoluminescence, and resonant Raman spectroscopies”, J. Mater. Sci., 45:112–117.
4.	Yükselici, M.H. ve Aşıkoğlu A., (2010). “A vibrational study of liquid benzene through dispersive Raman spectroscopy using advanced optical elements”, Opt. Laser. Eng., 47:842–846.

Bildiri

1.	Asikoglu, A. ve Yukselici, M.H., (2012). “Urbach study of thin film CdTe deposited on glass by thermal evaporation”, Thirteenth Ukrainian Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications, Ukraine.
2.	Yukselici, M.H. ve Asikoglu, A., (2012). “Optical and structural properties of II-VI semiconductor nano-crystallites”, Thirteenth Ukrainian Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications, Ukraine.
3.	Aşıkoğlu, A., Yükselici, M.H., Bulut, D., Sugak, D., Solskii, I., Syvorotka, I., Zhydachevskii Ya., Ubizskii, S. ve Buryy, O., (2012). “The effect of high temperature heat treatment on the directional homogeneity of LiNbO ₃ crystal studied through transmission ellipsometry”, International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE, Ukraine.
4.	Yükselici, M.H., Aşıkoğlu, A., Bulut, D., Sugak, D., Solskii, I., Syvorotka, I., Zhydachevskii, Ya., Ubizskii S. ve Buryy, O., (2012). “The dependence of optical properties of LiNbO ₃ crystal on the impurity content studied toward the advancement of volume holographic data storage technology”, International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE, Ukraine.
5.	İnce, R., Patan Alper, F.M., Yükselici, M.H., Aşıkoğlu, A. ve Allahverdi, Ç., (2012). “CdTe nanocrystals studied through in-situ electro-modulation spectroscopy”, International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE, Ukraine.

6.	Aşıkoğlu, A. ve Yükselici, M.H., (2011). “Nonlinear Optical Properties of Chemical Bath Deposited CdS”, 5th International Workshop on Surface Physics, IWSP, Wroclaw-Poland.
7.	Yükselici, M.H. ve Aşıkoğlu, A., (2011). “A Study of Urbach Tail in Chemical Bath Deposited CdS Thin Films”, 5th International Workshop on Surface Physics, IWSP, Wroclaw-Poland.
8.	Yükselici, M.H., Aşıkoğlu, A. ve Ömür, B.C., (2011). “Structural and Optical Properties of Thin Film CdTe Studied Thorough XRD, SEM and Optical Transmission Measurement”, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla.
9.	Aşıkoğlu, A. ve Yükselici, M.H., (2011). “Akışkan İçinde CdSe Kuantum Noktalarının Optik Özellikleri”, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla.
10.	Bulut, D., Yükselici, M.H., Aşıkoğlu, A., Sugak, D.Yu., Syvorotka, I.I., Kret, T.O. ve Solskii, M.I., (2011) “Optimization of the Properties of LiNbO ₃ crystal by high temperature heat treatment”, XI. International Symposium on “Disorder Systems: Theory and Its Applications, Karaburun-İzmir.
11.	Serin, M., Aşıkoğlu, A. ve Yükselici, M.H., (2009). “Size Dependent Charge Transport Mechanism in CdSe Thin Films”, 7th General Conference of The Balkan Physical Union, Cyprus.
12.	Ömür, B.C., Aşıkoğlu, A. ve Yükselici, M.H., (2009). “A Simulation of Raman Spectrum For Solid Aspirin”, 7th General Conference of The Balkan Physical Union, Cyprus.
13.	Ömür, B.C., Aşıkoğlu, A. ve Yükselici, M.H., (2007). “Su İçinde Eritilmiş ve Katı Aspirin’in Moleküler Titreşim Kiplerinin Raman Spektroskopisi ile Ölçülmesi ve Sonuçların Mekanik Bir Model Yardımı ile Değerlendirilmesi”, Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi, Malatya.
14.	Aşıkoğlu, A. ve Yükselici, M.H., (2007). “Sıvı Benzenin Titreşim Kiplerinin İleri Optik Bileşenler Kullanılarak Geliştirilen Raman Spektroskopisi Deney Düzenegi ile İncelenmesi”, Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi, Malatya.

Kitap

1.	Ünlü, H. ve Horing, N.J.M. (editted), (2013). “Low Dimensional Semiconductor Structures”, Springer-Verlag, Berlin.
----	--

Proje

1.	Opto-Elektronik Uygulamalarda Kullanılmak Üzere Saf ve Katkılı Lityum Niyobat Kristalinin Özelliklerinin Isıl ve Kimyasal İşlemlerle Geliştirilmesi, TÜBİTAK, 109T641, 2010 Mayıs / 2013 Mayıs.
2.	Grup II-VI ince film yarı-iletken (nano) yapıların büyütülmesi ve optik özelliklerinin araştırılması, BAPK, 2011-01-01-DOP01, 2011-01-04 / 2014-01-04.
3.	Güneş pili uygulamaları için ince film II-VI yarıiletken (nano) yapıların çözeltiden büyütülmesi, BAPK, 26-01-01-01, 2006-02-01 / 2010-02-01.

Ödül

1.	Asikoglu, A. ve Yukselici, M.H., (2012). “Urbach study of thin film CdTe deposited on glass by thermal evaporation”, Thirteenth Ukrainian Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications, Ukraine (En iyi üç bildiri arasına girmiştir).
----	--