

Cd Katkılı ZnS Filmlerinin

Bazı Fiziksel Özelliklerinin Etkisinin İncelenmesi

Merve Özge Yılmaz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz 2021

Investigation of the Effect on Some Physical Properties Of Cd
Doped ZnS Films

Merve Özge Yılmaz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

July 2021

Cd Katkılı ZnS Filmlerinin
Bazı Fiziksel Özelliklerinin Etkisinin İncelenmesi

Merve Özge Yılmaz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Salih KÖSE

Temmuz 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç.Dr.Salih Köse'nin danışmanlığında hazırlamış olduğum "Cd Katkılı ZnS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin Etkisinin İncelenmesi " başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 16/07/2021

Merve Özge Yılmaz

İmza

ÖZET

$Zn_{1-x}Cd_xS$ filmleri ($x=0, 10, 20, 30$ ve 40) ultrasonik spray mikroskop cam taban üzerinde ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği (UCST) ile yaklaşık 350 ± 5 °C taban sıcaklığında Cd katkılamanın yapısal, optik, elektriksel ve ZnS filmlerinin morfolojik özellikleri araştırılmıştır. X-ışını difraksiyon desenler, filmlerin polikristal kübik yapıda olduğunu doğrulamaktadır. Kristalit Cd katkı maddesi içeriğinin artmasıyla filmlerin boyutları değiştiği gözlemlendi. Cd katkılı filmlerin optik bant aralığının $2,85-3,93$ eV arasında değiştiği belirlendi. Filmin element analizi Energy Dispersiyon Spektroskopisi (EDS) tarafından yapıldı. Elementel analiz sonucu, Cd katkılı filmlerde Zn ve S bulunur. SEM ve AFM ölçümleri filmlerin yüzey morfolojisinin Cd katkılamasından etkilendiğini göstermiştir. Sıcak uç tekniği kullanılarak filmlerin elektriksel iletkenlik tipleri n-tipi olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: $Zn_{1-x}Cd_xS$, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği, X-ışını difraksiyon desenleri Optik Özellikleri, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektrometresi (EDS), Elektriksel Özellikler.

SUMMARY

$Zn_{1-x}Cd_xS$ films ($x=0, 10, 20, 30$ and 40) were deposited by the ultrasonic chemical spraying technique (UCST) on the pyrex microscope glass substrate 350 ± 5 °C. Effect of Cd doping on the structural, optical, electrical and morphological, properties of ZnS films has been investigated. X-ray diffraction patterns confirm that the films were polycrystalline cubic nature. The crystallite size of the films changed with increasing the Cd dopant content. The values of the optical band gap of the films were determined to vary between 2,85-3,93 eV by Cd incorporation. The elemental analysis of the film was done by Energy Dispersion Spectroscopy (EDS). The elemental analysis result shows that Cd, Zn and S are present in the films. The SEM and AFM measurements showed that the surface morphology of the films was affected by the Cd doping. The electrical conductivity types of the films were determined to be n-type using the hot-probe technique.

Keywords: $Zn_{1-x}Cd_xS$, Ultrasonic Chemical Spray Technique, X-diffraction patterns, Optical Properties, Atomic Force Microscope (AFM), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS), Electrical Properties.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	3
2.1 Materyal	3
2.2 Yarıiletkenler.....	4
2.3 Yarıiletken Filmler	6
2.4 Çinko Sülfür	7
2.5 Kadmiyum Sülfür	8
2.6 Yöntem.....	9
2.6.1. Taban Sıcaklığı:	14
2.6.2 Püskürtme hızı ve zamanı:	14
2.6.3 Püskürtme basıncı:	14
2.7 Zn _{1-x} Cd _x S Filmlerinin Üretimi	15
2.7.1 Çözeltilerin hazırlanması.....	15
2.7.2 Deneysel çalışma.....	16
2.7.3 Zn _{1-x} Cd _x S filmlerinin kalınlık ölçümleri	18
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	19
3.1 Giriş	19
3.2 Yapısal Özellikler	19
3.3 Zn _{1-x} Cd _x S Filmlerinin Yapısal Özellikleri	24
4. YÜZEYSEL ÖZELLİKLER	30
4.1 Giriş	30
4.2 Zn _{1-x} Cd _x S Filmlerinin SEM-EDS Analizleri	30
4.3 Zn _{1-x} Cd _x S Filmlerinin Optik Mikroskop Görüntüleri	34
4.4 Zn _{1-x} Cd _x S Filmlerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri	38

5.OPTİK ÖZELLİKLER	43
5.1 Giriş	43
5.2. Elde Edilen Filmlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi	43
5.3. Zn _{1-x} Cd _x S Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları	45
5.4. Zn _{1-x} Cd _x S Filmlerinin Fotoluminesans Spektrumları.....	51
6. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER	54
6.1 Giriş	54
6.2 Sıcak Uç Tekniği	54
6.3 Dört Uç Tekniği.....	55
6.4 Zn _{1-x} Cd _x S Filmlerinin Elektriksel Özdirençleri	56
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1 Metal, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant diyagramları.	5
2. 2 Çinko sülfür kristal yapısı	8
2. 3 (a) $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin üretilmesinde kullanılan kimyasal püskürtme (ESOGÜ Fizik Bölümü Kristal Büyütme laboratuvarı) ve (b) sistemin şematik diyagramı	10
2. 4 Sabit sıcaklıkta damlacık boyutuna bağlı çeşitli çöktürme yöntemleri.....	11
2. 5 Püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterim.....	13
3. 1 X-ışını elde etmekte kullanılan röntgen tüpü	20
3. 2 Bir kristalde X-ışını kırınımının meydana gelişi	21
3. 3 Bir kristalde bulunan farklı düzlemlerin farklı boşlukları	22
3. 4 FWHM ve tepe noktasının 2θ değeri, kristal boyutunun hesaplanmasında yardımcı olur.	24
3. 5 ZC0 filminin (a) XRD deseni ve (b) bazı deneysel veriler.....	25
3. 6 ZC1 filminin (a) XRD deseni ve (b) bazı deneysel veriler.....	25
3. 7 ZC2 filminin (a) XRD deseni ve (b) bazı deneysel veriler.....	26
3. 8 ZC3 filminin (a) XRD deseni ve (b) bazı deneysel veriler.....	26
3. 9 ZC4 filminin (a) XRD deseni ve (b) bazı deneysel veriler.....	27
4. 1 ZC0 numunesinin (a) SEM fotoğrafı ve (b) EDS analizi.	31
4. 2 ZC1 numunesini (a) SEM fotoğrafı ve (b) EDS analizi.	32
4. 3 ZC2 numunesinin (a) SEM fotoğrafı ve (b) EDS analizi.	32
4. 4 ZC3 numunesinin a) SEM fotoğrafı ve (b) EDS analizi	33
4. 5 ZC4 numunesinin (a) SEM fotoğrafı ve (b) EDS analizi.	33
4. 6 ZnS filminin (a) x50 (b) x100 büyütme optik mikroskop görüntüleri	35
4. 7 $Zn_{0.40}Cd_{0.10}S$ filminin (a) x50 (b) x100 büyütme optik mikroskop görüntüleri.	36
4. 8 $Zn_{0.30}Cd_{0.20}S$ filminin (a) x50 (b) x100 büyütme optik mikroskop görüntüleri.....	36
4. 9 $Zn_{0.20}Cd_{0.30}S$ filminin (a) x50 (b) x100 büyütme optik mikroskop görüntüleri.	37

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4. 10 Zn _{0.10} Cd _{0.40} S filminin (a) x50 (b) x100 büyütme optik mikroskop görüntüleri.....	37
4. 11 ZnS filminin 3D AFM görüntüleri.	39
4. 12 Zn _{0.40} Cd _{0.10} S filminin 3D AFM görüntüleri.	39
4. 13 Zn _{0.30} Cd _{0.20} S filminin 3D AFM görüntüleri.	40
4. 14 Zn _{0.20} Cd _{0.30} S filminin 3D AFM görüntüleri.	40
4. 15 Zn _{0.10} Cd _{0.40} S filminin 3D AFM görüntüleri.	41
5. 1 Momentum uzayında yarıiletkenlerde (a) direkt (b) indirekt optik bant geçişler.	45
5. 2 (a) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri ve (b) ZC0 filminin oda sıcaklığındaki (~300 K) absorban spektrumları.	48
5. 3 (a) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri ve (b) ZC1 filminin oda sıcaklığındaki (~300K) absorban spektrumları.	48
5. 4 (a) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri ve (b) ZC2 filminin oda sıcaklığındaki (~300K) absorban spektrumları.	49
5. 5 (a) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri ve (b) ZC3 filminin oda sıcaklığındaki (~300K) absorban spektrumları.	49
5. 6 (a) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri ve (b) ZC4 filminin oda sıcaklığındaki (~300K) absorban spektrumları.	50
5. 7 Absorbans spektrum spektrometresi ile aldığı spektrofotometer cihazının fotoğrafı ...	51
5. 8 Zn _{1-x} Cd _x S filmlerinin fotoluminesans spektrumu.	52
5. 9 Zn _{1-x} Cd _x S filmlerin fotoluminesans spektrometre cihazı ve şematik diyagramı.	53
6. 1 Sıcak uç tekniği	54
6. 2 Dört uç tekniği ile öz direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1 Çözelti kaynaklarının kimyasalları, molariteleri, ağırlıkları ve molekülleri	15
2. 2 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin üretiminde kullanılan çözeltilerin miktarları ve PH değerleri. ..	16
2. 3 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin üretim parametreleri	17
2. 4 Üretilen filmlerin kodları.....	17
2.5 Elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin kalınlıklar.....	17
3. 1 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin yarı pik genişlikleri, tane boyutları, dislokasyon yoğunlukları ve makro gerilmeleri.....	29
4. 1 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerin atomik ağırlıkları	34
4. 2 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin R_{pv} , R_q ve R_a pürüzlülük değerleri.	42
5. 1 Elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin yasak enerji aralıkları.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Soğurma (absorpsiyon)
α	Lineer soğurma katsayısı
Å	Angstrom
β	Maksimum yarı pik genişliği
°C	Santigrat derece
d	Kalınlık
d_{hkl}	Kristalde örgüdeki paralel düzlemler arası mesafe
D	Tane boyutu
E_g	Yasak enerji aralığı
eV	Elektron volt
$\langle e \rangle$	Makrogerilme
$\varepsilon, \varepsilon_1, \varepsilon_2$	Kompleks dielektrik sabiti
g/mol	Gram/mol
k	Sönüm katsayısı
λ	Dalgaboyu
m	Metre
M	Molar
μm	Mikrometre
ml/dk	Mililitre/dakika
nm	Nanometre
n	Kırılma indisi
ρ	Özdirenç
δ	Dislokasyon yoğunluğu
σ	İletkenlik
θ	Bragg açısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)**Simgeler**

2θ	Kırınım açısı
%	Yüzde

Açıklama**Kısaltmalar**

V	Voltaj
ASTM	American Society for Testing Materials
AFM	Atomic Force Microscope
ZnS	Çinko Sülfür
Cd	Kadmiyum
ZC0	Katkısız ZnS Filmleri
ZC1	% 10 katkılı ZnS filmleri
ZC2	%20 katkılı ZnS filmleri
ZC3	%30 katkılı ZnS filmleri
ZC4	%40 katkılı ZnS filmleri
UKP	Ultrasonik Kimyasal Püskürtme
UV	Ultraviyole
Vis	Visible (görünür)
XRD	X-Ray Diffraction

Açıklama

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yarıiletken ince filmler 1940'lı yıllardan beri çeşitli yöntemlerle elde edilmektedir. İlk film 1838'de elektroliz yöntemi ile üretilmiştir. Daha sonra sırasıyla Bunsen kimyasal reaksiyon, Grove glow-discharge sputtering (saçırma), Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma, Nahrword ve Kundt Joule ısıtması yöntemlerini kullanarak ince katı filmler elde etmişlerdir (Zor, 1982; Peker, 2000). Ancak, ince filmler üzerine yapılan bu çalışmalar, vakum cihazlarının gelişmesine kadar laboratuvar çalışmaları olarak kalmışlardır. Günümüzde ise teknolojinin ilerlemesiyle birlikte pek çok ince film üretim tekniği geliştirilmiştir. Araştırma çalışmaları ise yarıiletken malzemelerin hem ekonomik ve basit bir üretim tekniği ile elde edilebilmesi hem de özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi üzerine yoğunlaşmaktadır (Engin, 2006). Günümüzde gelişmiş teknolojik imkanların sağladığı modern cihazlar kullanılarak üretilen filmlerin kristal yapıları, elektriksel, optiksel ve yüzeysel özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmektedir.

Bilindiği gibi transistör, diyot, fotovoltaik güneş pili, katıhal detektör gibi elektronik devre elemanlarında yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır. Günümüzde önemli bir yeri olan ve yaygın olarak kullanılan bu malzemelerin hem ekonomik ve basit bir metotla elde edilebilmesi hem de özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. II-VI grup bileşiklerinden olan ZnS yarıiletken bileşikler de özellikle fotovoltaik güneş pillerinde uygulama alanı bulan önemli bir yarıiletken malzemelerdendir. Yarıiletken güneş pillerinde yarıiletken malzemelerin ekonomik bir teknikte üretilmesi güneş pili maliyetinin düşürülmesi açısından önemlidir. Ayrıca yarıiletken malzemelerin elektrik, optik, yapısal ve yüzey özellikleri cihaz verimi ve ömrü üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bu yüzden ZnS filmlerinin fiziksel özelliklerini iyileştirmek için farklı elementlerle katılama, üretim parametrelerini değiştirme ya da üretim sonrası tavlama gibi işlemler yapılmaktadır.

Bu çalışmada amacımız ZnS yarıiletken filmlerini ekonomik ve kolay bir teknik olan ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği ile elde etmek ve üretilen filmlerin bazı

elektrik, optik, yüzeysel ve yapısal özellikleri üzerine Cd elementinin etkisini inceleyerek yarıiletken ince film güneş pillerinde kullanılabilirliklerini araştırmaktır.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

Deneysel çalışmaya başlamadan önce Zn, S ve Cd kaynağı sırasıyla, çinko klorür [$ZnCl_2$ (0.05 M)] tio-üre [$(CS(NH_2)_2$, (0.05M)] ve kadmiyum klorür [$(CdCl_2$, 0.05M)] çözeltileri bir litre deionize su ile hazırlanmış olup istenilen çözelti miktarları bunlarda alınmıştır.

Bu çalışmamızda, kimyasal püskürtme tekniği ile $Zn_{1-x}Cd_xS$; ($0 < x < 40$ ml) için başlangıç püskürme çözeltisini oluşturan $ZnCl_2$ ve $CS(NH_2)_2$ karışım çözeltisi içerisine, $CdCl_2$ çözeltisi her bir film için 10 ml artırılarak dört ayrı ayrı kadmiyum katkılı filmleri elde edilmiştir. $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmleri, alüminyum blok (15x28x2 cm) üzerine dizilmiş ve her biri 10x26x2 mm ebatındaki payreks (mikroskop) cam tabalar üzerine ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile ortalama 350 ± 5 °C taban sıcaklığında çöktürülmüştür.

İlk önce ZnS filiminin üretimi için $ZnCl_2$, 50 ml ve $[CS(NH_2)_2]$ 50 ml çözeltileri magnetik karıştırıcıda yaklaşık 25-30 dakika ve 30-40 °C de 100 ml'lik başlangıç çözeltisi karıştırılmıştır.

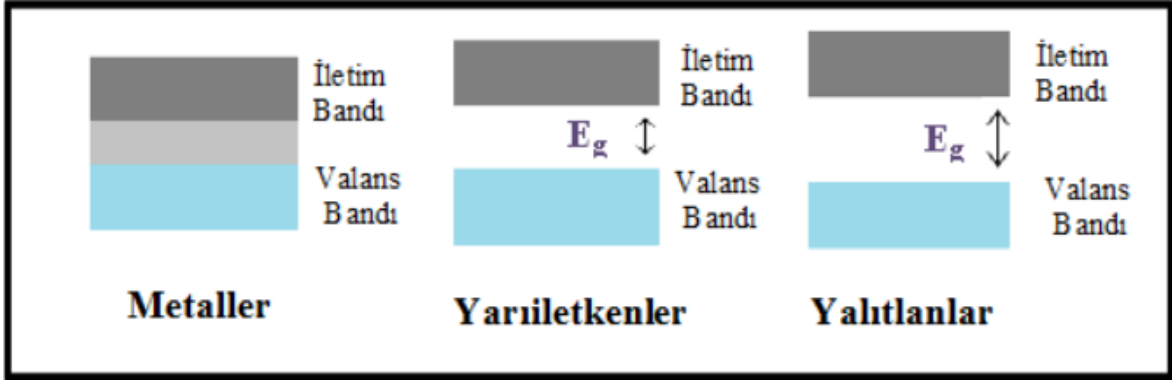
Toplam hacmi 100 ml olacak şekilde $Zn_{1-x}Cd_xS$ çözeltileri elde hazırlanmıştır. Başlangıç püskürtme çözeltilerin magnetik karıştırıcıda karıştırılmasının nedeni, tortu oluşup oluşmadığına gözlenlemektir. Çünkü kimyasal püskürtme tekniğinde başlangıç çözeltilerin püskürtme işleminden önceki tortulaşması çözelti akış hortumlarını tıkamaktadır. Her bir film için püskürtme hızı yaklaşık ~5 ml/dk akış hızı ve püskürtme süresi yaklaşık 20 dakikadır.

2.2 Yarıiletkenler

Katılar elektriksel özelliklerine göre yalıtkanlar, yarıiletkenler ve metaller olmak üzere üç grupta toplanırlar. Enerji bant teorisine göre, valans bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş olan katılara “yalıtkan” adı verilir. Valans bandının kısmen dolu iletkenlik bandı kısmen boş olduğu katılar ise “metal” olarak adlandırılır. Valans ve iletim bantları arasındaki yasak enerji aralığı yalıtkanlarda olduğu kadar geniş olmayan katılara da “yarıiletken” adı verilir. Yarıiletkenler çok düşük sıcaklıklarda yalıtkan olma eğilimi gösterirler ve mutlak sıfır sıcaklıkta ($T=0$ K) yalıtkan gibi davranış gösterirler (Özer, 2010).

Metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar arasındaki fark, katıların bant teorisi ile açıklanabilmektedir. Elektronlar en düşük enerjilerden yukarıya doğru enerji seviyelerini doldururlar, fakat bir katıda atomların dalga özelliklerinden dolayı bazı enerji seviyeleri yasaklanmıştır. Burada izin verilen enerji seviyeleriyle bantlar şekillenir. $T = 0$ K’ de tam doldurulan seviyeye valans bandı denir. Valans bandındaki elektronlar ilettime katılmazlar. Valans bandının üstündeki ilk boş seviyeye iletim bandı denir. İletkenlerden farklı olarak, yarıiletkenler ve yalıtkanlarda iletim ve valans elektronlarının arasında yasak enerji aralığı veya optik bant aralığı bulunmaktadır.

Yarıiletkenlerin tipik yasak enerji aralığı 1 eV civarındayken, yalıtkanların sahip olduğu yasak enerji aralığı elektronun ısı enerjisinden çok büyüktür. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı $E_g < 4$ eV’tur. Metal, yarıiletken ve yalıtkanların enerji şematik bant diyagramları Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2. 1 Metal, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant diyagramları.

Yarıiletkenler katıların en ilginç ve en önemli sınıfını oluştururlar. Yarıiletkenler, iletkenler ve yalıtkanlardan elektrik ve optik özellikleri bakımından farklılık gösteren materyallerdir. Yarıiletkenlerde iletkenlerinkinin tersine, sıcaklık ve yabancı madde atomların katılanması ile elektriksel öz direnç değişmektedir. Yarıiletkenlerde sıcaklık artarken iletkenliğin de artmasına karşın, metallerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalmaktadır. Bu durum yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en belirgin özelliktir. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin öz dirençleri $10^{-2} - 10^9$ (ohm cm) arasında değişmektedir (Ilıcan, 2001).

Yarıiletkenler, kristal yapıya sahiplerdir. Yani atomları periyodik bir düzende sıralanmış yapılardan oluşur. Yarıiletkenler tabiatta basit eleman halinde buldukları gibi laboratuvarında bileşik eleman halinde de elde edilebilir. Doğada en iyi bilinen yarıiletken malzemeler periyodik tablonun IV. Grup bulunan silisyum (Si) ve Germanyumdur (Ge). Bu elementler, elementer yarıiletken olup elektronik diyot transistör, fotovoltaik güneş pilleri, entegre devrelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer önemli bir sınıfını III-V ve II-VI ikili bileşikler oluşturur. III-V grubu bileşiklerine örnek olarak GaP, InAs, GaAs ve InSb verilebilir. III-V grubu yarıiletkenleri genellikle direkt bant aralığına sahiplerdir. II-VI grubu bileşiklerine örnek olarak da CdS, CdTe, CdO, ZnO ve ZnS gibi ikili bileşikler örnek olarak verilebilir. Bu bileşikler hem kübik hem de hekzagonal yapıda kristallenirler (Omar, 1975).

2.3 Yarıiletken Filmler

İnce filmler; katıların yapıları, fiziksel özellikleri ve bunlar arasındaki ilişkinin araştırılmasında kullanılmaktadır. Bunun dışında, ince filmler teknolojinin gelişimiyle birlikte birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bu yüzden filmler üzerindeki araştırmalar yoğunluk kazanmıştır.

İnce filmler geniş yüzeyli olarak elde edilebildikleri için teknolojik alanda önemli bir yere sahiptirler. Bu filmlerin bazı dezavantajları vardır. Bunlar; büyük tane sınırlarına ve bazı kristal kusurlarına sahip olmakta ve elde etme tekniklerinden kaynaklanan kusurlar da meydana gelmektedir (Köse,1993).

İnce filmlerin kalınlığı tipik olarak 1 μm veya daha küçüktür. (Akyüz, 2000). İnce film üretiminde taban olarak mikroskop camı, seramik, metal ve grafit gibi malzemeler kullanılabilir (Kittel, 1996). Üretilen filmler tane sınırlarına ve üretim tekniklerinden kaynaklanan kusurlara sahip olarak oluşabilmektedir.

Yarıiletken filmler tek kristal, polikristal ve amorf-kristal olarak üç ana başlık altında toplanmaktadır. Homo-epitaksiyel ve hetero-epitaksiyel filmler tek kristal filmlerdir. Homo-epitaksiyel büyütme tek çeşit malzeme ile gerçekleştirilen büyütmedir ve bu filmler aynı malzemedен yapılmış taban ya da film üzerine büyütülerek elde edilirler.

Hetero-epitaksiyel büyütme birbirinden farklı malzemelerle gerçekleştirilen büyütme işlemidir ve kristal film kendisinden farklı bir taban ya da film kristali üzerine büyütülür. Polikristal filmler geniş yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilen; uygun elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto-detektörler gibi birçok uygulama alanı olan; basit ve farklı tekniklerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir (Kırmızıgül, 2008).

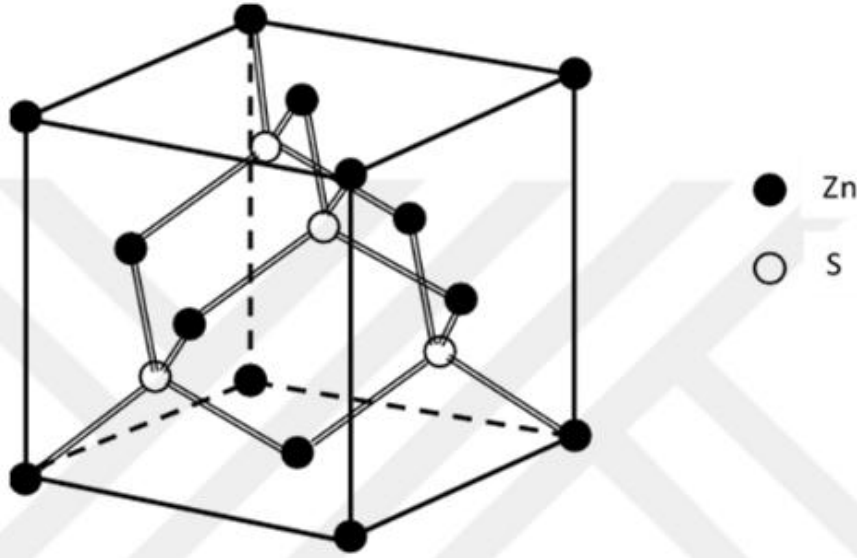
Tek kristal filmler ileri teknoloji ile beraber yüksek maliyet gerektiren tekniklerle üretilirken, polikristal yapıdaki filmler pratik ve düşük maliyetli tekniklerle elde edilmektedirler. Bundan dolayı çalışmalar polikristal yapılar üzerine yoğunlaşmıştır (Peker, 2000; Koelmas, 1971).

Son yirmi yıldır endüstrinin önemli bir kesimi yarıiletken filmlerin hazırlanması ve bunların fotoelektrik aygıtlardaki koruma, düzenleme ve fabrikasyonu gibi uygulamalarına eğilmektedir. Bu filmlerin optiksel, kimyasal, yapısal ve elektriksel gibi fiziksel özellikleri üzerindeki çalışmalar, malzemelerin bilim ve teknolojideki geniş uygulama alanları nedeniyle büyük bir önem arz etmektedir (Akyüz, 2000).

2.4 Çinko Sülfür

Çinko sülfür (ZnS) periyodik tablonun II. Grubunda yer alan Çinko (Zn) elementi ile VI. Grubunda yer alan sülfür (S) elementinin birleşiminden oluşan bir ikili bileşiktir (Lee, vd., 1999).

Çinko sülfür (ZnS) kübik ZnS kristal yapıya sahiptir. ZnS direkt bant geçişli ve yasak enerji aralığı 3,68 eV ve 3,87 eV arasında değişmektedir ve örgü sabitleri $a=b=c=0,539$ nm dir (Xing, Y. J., 2016). Şekil 2.2' de ZnS yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2. 2 Çinko sülfür kristal yapısı (Xing, Y. J., 2016).

ZnS ince filmleri spray pyrolysis, sputtering, kimyasal buhar çökürtme, ultrasonik spray pyrolysis ve elektrokimyasal çökürtme metodları ile elde edilebilirler (Köse, 1993). Zn ikili bileşiği, sülfürler arasında tek beyaz renkte olan bileşiktir (Akyüz , 2000).

Bizim çalışmamızda, ultrasonik spray pyrolysis metodu ile elde edilen ZnS filmleri için Zn kaynağı olarak $ZnCl_2$ ve S kaynağı olarak da tiyoüre $[CS(NH_2)_2]$ çözeltileri kullanılmıştır.

2.5 Kadmiyum Sülfür

Yarıiletken CdS bileşiği periyodik tablonun II. grup elementlerinden Kadmiyum (Cd) ile VI. grup elementlerinden sülfür den (S) oluşan sarı-turuncu renkte bir II-VI grubu bileşiktir. Cd; periyodik cetvelin II B gurubu elementi olup atom numarası 48, atom ağırlığı ise 112,411 g/mol'dür. Mavi-beyaz renkte, yumuşak bir metaldir. Cd ve tüm bileşikleri zehirlidir, bu yüzden çıplak elle temasından kaçınılmalıdır. S;VI A grubu 96 elementi olup, atom numarası 16, atom ağırlığı ise 32 g/mol'dür. CdS'ün erime noktası 1750 °C, yoğunluğu ise 4,83 g/cm³'tür. Düşük özdeirence sahip CdS ince filmlerinin ucuz

tekniklerle elde edilmesi fotovoltaik uygulamalar için çok önemlidir. CdS yarıiletken filmi, oda sıcaklığında geniş bir yasak enerji aralığına ve direk bant geçişine sahip n tipi bir fotoiletken yarıiletken malzemedir. CdS filminin yasak enerji aralık değeri 2,42-2,5 eV arasında değişmektedir. Geniş yasak enerji aralığına sahip olması nedeni ile fotovoltaik hücre uygulamalarında pencere malzemesi olarak geniş yer bulmaktadır (Alaçakır, 1997).

CdS filmi ilk olarak 1966'da Skarman ve Chamberlin tarafından püskürtme yöntemiyle elde edilmiştir. CdS yarıiletken filmlerin elde edilmesinde kadmiyum klorür (CdCl_2) ve tiyoüre $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ sulandırılmış çözeltileri kullanılır. Çözeltiler belirli oranda karıştırılıp ısıtılan taban üzerine püskürtüldüğünde, açığa çıkan Cd ve S atomları sıcak taban üzerinde birleşerek CdS filmini oluştururlar (Krebs, F. C., 2008). Isıtılan taban üzerine püskürtülen CdCl_2 ve $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ karışım çözeltisinin kimyasal reaksiyonu Denk. (1.1) 'de gösterildiği gibi:



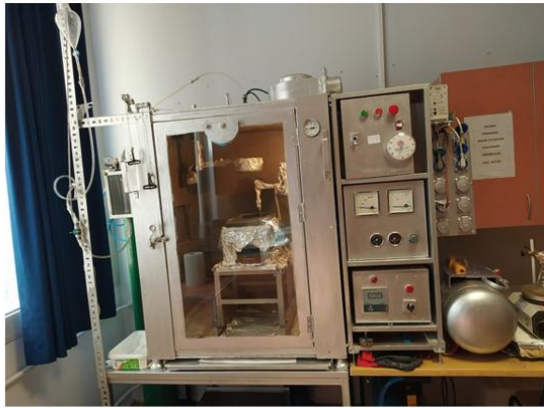
ifade edilmektedir.

2.6 Yöntem

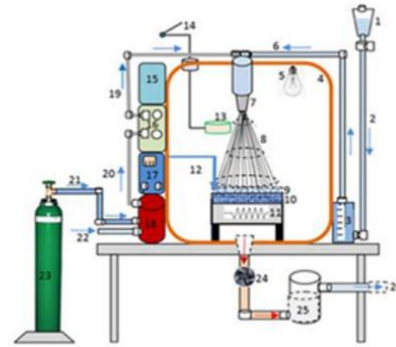
Kimyasal püskürtme tekniği ilk olarak Chamberlin ve Skarman tarafından 1966 yılında CdS ile diğer inorganik sülfid ve selenitli ince filmleri üretmek için kullanılmıştır (Chamberlin vb., 1966). Teknikte kullanılan deney sisteminin parçalarının kolay bulunması, karmaşık aletler içermemesi ve diğer tekniklere göre maliyetinin düşük olmasından dolayı sistemin hemen hemen %90'ı yerel imkanlarla sağlanabilir. Bu sistemin maliyeti özellikle vakum gerektiren sistemlerinkinden oldukça düşüktür. Aynı zamanda ince filmlerin hazırlanmasında farklı oranlarda katkılama yapmaya da imkan sağlar. Bu yöntem istenilen incelikte pürüzsüz ve homojen ince film üretmek için elverişlidir. (Patil, 1999).

Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinde, ultrasonik dalgalarla oluşturulan çözelti damlacıkları önceden belirlenen ısıtılan taban yüzeyine taşıyıcı gaz olarak sıkıştırılmış hava veya azot gazı yardımı ile püskürme işlemi gerçekleşir. Bu sıcak taban yüzeyinde sulandırılmış çözeltinin buharlaşması ve meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucunda katı yarıiletken filmler oluşmaktadır. Uygun olmayan ve düşük taban sıcaklıklarında filmler tabana zayıf olarak tutunmaktadır. Tanecik boyutu ultrasonik dalgaların frekansına ve öncül çözeltinin özelliklerine bağlıdır. UKP tekniği geniş bir aralıkta kompozisyon boyut ve yüzey morfolojisine sahip çeşitli yarıiletken ve oksit materyallerin elde edilmesinde kullanılan ekonomik ve kolay bir tekniktir (Kul vd., 2017).

Kimyasal püskürtme tekniğinde püskürtme çözeltisinin konsantrasyonu, miktarı, taban sıcaklığı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklık, kullanılan katkı elementinin cinsi ve miktarı, çözeltilerin pH değerleri, püskürtme hızı ve zamanı, taşıyıcı gaz ve kullanılan taban cinsi gibi deneysel parametreler elde edilen yarıiletken malzemenin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu deneysel parametrelerin değiştirilmesiyle yarıiletken malzemenin kalınlığı, elektrik ve optik özellikleri gibi fiziksel özellikleri değiştirilebilir (Engin,2006). KPT'nin şematik diyagramı ve elemanları Şekil 2.3'de verilmiştir.



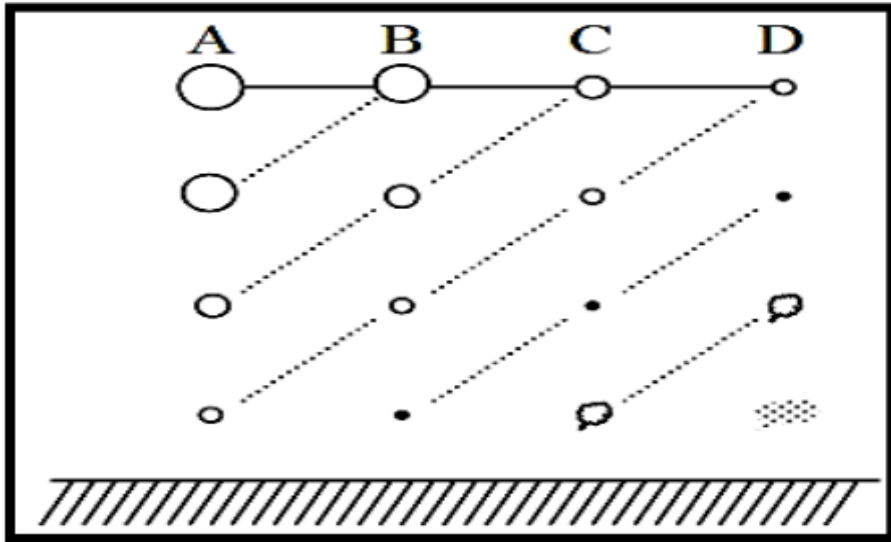
(a)



(b)

Şekil 2. 3 (a) $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin üretilmesinde kullanılan kimyasal püskürtme tekniği sistem (ESOGÜ Fizik Bölümü Kristal Büyütme laboratuvarı) ve (b) sistemin şematik diyagramı.

Şekil 2.3. (b) kısmındaki şematik diyagramda görülen elemanları; 1. Başlangıç püskürtme çözelti kabı, 2. Başlangıç çözelti akış hortumu (flovmetre girişi), 3. Flovmetre (0-20 ml/dak.), 4. Püskürtme odacığı, 5. Elektrik lambası, 6. Çözelti akış hortumu (flovmetre girişi), 7. Ultrasonik atomizer, 8. Püskürtme konisi, 9. Cam tabanlar (26x10x2mm), 10. Al blok (28x15x2 cm), 11. Elektrikli ısıtıcı, 12. Termoçift, 13. Fan, 14. Tava döndürme kolu, 15. Ultrasonik osilatör, 16. Elektrik kontrol paneli, 17. Hava kontrol panosu, 18. Hava tankı, 19. Hava giriş hortumu ve 20. Hava akış hortumları, 21. Nitrojen gazı hortumu, 22. Hava tankı, 23. Nitrojen tank (180 kg/cm²), 24. Salyangoz fanı, 25. Su filtresi ve 26. Filtrelenmiş hava çıkışı.



Şekil 2. 4 Sabit sıcaklıkta damlacık boyutuna bağlı çeşitli çöktürme yöntemleri.

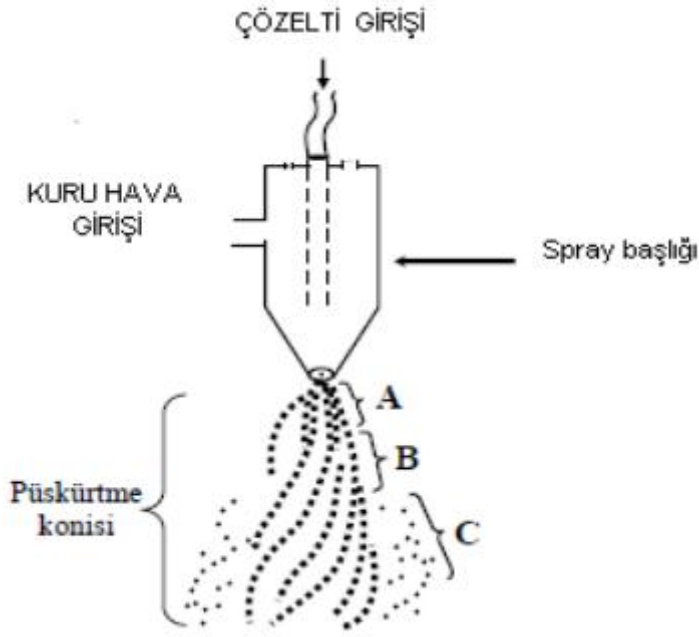
UKP sisteminde sabit sıcaklıkta damlacık boyutunun önemi Şekil 2.4'de verilmiştir. Bu şekle göre; A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Damlacıkların çevresinden absorbladığı ısı tabana ulaşmıyca kadar buharlaşmasına yeterli değildir. Damlacık tabana çarptığında çökelti bırakarak buharlaşır. Bu durumda taban sıcaklığı düşer ve kötü bir film oluşur. B sürecinde, çözelti damlacıkları A sürecindekilere göre daha küçüktür. Damlacık tabana ulaşmadan önce içerisindeki su buharlaşır ve tabana ulaşan damlacıkların bazıları da yoğunlaşır. Buharlaşma için gerekli ısı azdır. Bu süreçte

oluşan filmlerin yüzeylerinde delik ve çatlaklar oluşur. C sürecindeki filmlerin boyutu A ve B süreçlerine göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar sıcak tabana varmadan evvel buhar haline geçer, heterojen bir reaksiyon oluşturur ve yüzeye yapışırlar. Bu reaksiyon; yüzeyde oluşan moleküllerin tabana difüzyonu, bazı moleküllerin absorbe veya desorbe edilmesi, örgü içerisinde yerleşim ve buharlaşma durumunda yüzeyde meydana gelen reaksiyon moleküllerinin difüzyonu gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

Püskürtme odacığı 80x80x100 cm ebatların da çift cidarlı metalden yapılmış ve arası ısıcam maddesi ile doldurulmuş, kapalı bir odacıktan oluşmaktadır. Püskürme öncesi ve sonrası çözelti damlacıklarının filmlerin üzerine düşmemesini önleyici dışarıdan kontrol edilebilen sürgülü bir tava mevcuttur.

Filmlerin üretiminde kullanılan payreks cam tabanlar (mikroskop camlar, 10x26x2 mm) alüminyum blok (15x28x2cm) üzerine yerleştirilmiştir. Deneyde, taban sıcaklığını sağlamak için 3000 Watt'lık elektrik ısıtıcısı kullanılmıştır, bu taban sıcaklığı demir-konstantan termo-çift ile kontrol edilmiştir. Taban sıcaklığı ise her beş dakikada IR-termometresi ile ölçülerek ortalama taban sıcaklık, 350 ± 5 °C taban sıcaklığı olarak alınmıştır. Filmler için taban olarak kullanılan payreks camların yüzey sıcaklığı demir konstantan termo-çift ile ölçülmüştür. Termo-çift ile cam tabanlar arasına, ısı iletimini sağlamak için az miktarda indiyum konulmuştur.

D süreci çok küçük damlacıkları kapsar. Bu süreçte damlacıklar tabana ulaşmadan buharlaşır ve homojen reaksiyona girerler. Moleküller tabana vardığında toz halindedirler ve sadece yüzeye toz halinde tutunurlar. Bu süreçlerin hepsinde polikristal film oluşur. Fakat en ideal süreç C sürecidir. Yapılan deneylerde damlacıklar yüksek bir depozisyon verimine erişmek için C yöntemine maruz kalmalıdır.



Şekil 2. 5 Püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi (Siefert, W., 1984).

Püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılır. Püskürtme başlıkları cam veya paslanmaz çelikten yapılmaktadır. Püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi Şekil 2.5' te verilmektedir. Cam başlıkların ağız kısmının zamanla aşınmasından dolayı püskürtme konisi bozulabilir. Bu durum filmin özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Bir osilatör yardımı ile damlacıkların daha iyi atomize edilmesini sağlayan ultrasonik püskürtme başlıklarının sağladığı düzgün püskürtme ile filmlerin kalitesi artırılabilir. Taban ile püskürtme başlığı arasındaki uzaklık filmlerin kalitesini etkilemektedir. Bu uzaklık genellikle 35-40 cm arasındadır. Eğer bu mesafe belirtilen uzaklıktan daha az olursa taban üzerinde tortular oluşabilir ve istenilenden daha kalın filmler elde edilir. Mesafe daha fazla olursa bu durumda çözelti tabana ulaşmadan buharlaşır, damlacıkların sayısı azalır ve cam tabanlar üzerinde film oluşmayan bölgeler bulunabilir.

Bu çalışmada, katkısız ve Cd katkılı ZnS filmlerinin üretimi için titreşim frekansı 100 kHz ve ortalama damlacık boyutu 20 μm olan paslanmaz çelikten yapılmış ultrasonik püskürtme başlığı kullanılmıştır.

2.6.1. Taban Sıcaklığı:

Damlacıklar sıcak olan tabana ulaştığı anda kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir. Bu nedenle kimyasal püskürtme tekniğinde üretilen filmlerin fiziksel özellikleri taban sıcaklığına güçlü bir şekilde bağlıdır. Taban sıcaklığı filmin oluşumu için uygun değilse, yani çok düşük veya çok yüksekse o zaman filmlerin cam yüzeye tutunması zayıf veya kuvvetli olabilir. Ayrıca taban sıcaklığının yüksek veya düşük olması filmlerin kalınlığını ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Taban sıcaklığı, kimyasal püskürtme tekniğinde filmlerin oluşumu için önemli bir parametredir.

2.6.2 Püskürtme hızı ve zamanı:

KPT’inde çözelti akış hızını ölçen flovmetre çözelti akış hızını kontrol etmek için kullanılmaktadır. Püskürtme hızı film oluşumunda ve kalitesinde önemli bir etkiye sahiptir. Çözelti akış hızının yüksek olması gözenekli yapıların oluşmasına, düşük olması ise enerji ve zaman kaybına neden olmaktadır.

Kimyasal püskürtme tekniğinde püskürtme zamanı da önemli bir üretim parametresidir. Püskürtme zamanının uzun ya da kısa olması film kalınlıklarını ve fiziksel özelliklerini önemli derecede etkiler. Bu çalışmada püskürtme zamanı yaklaşık 20 dakika olarak seçilmiş. Bu zaman içerisinde toplam başlangıç püskürtme çözelti ise yaklaşık 100 ml’dir.

2.6.3 Püskürtme basıncı:

Kimyasal püskürtme tekniğinde taşıyıcı gazın basıncı çözeltinin sıcak taban üzerine ulaşmasını sağlamakta ve filmlerin hem oluşumu hem de fiziksel özellikleri üzerinde etkiye sahiptir. Bu teknikte taşıyıcı gaz olarak azot gazı veya sıkıştırılmış hava kullanılır. Basınç miktarının artırılması cam tabanların hızlı soğumasına, azaltılması da film oluşumunun tam olarak gerçekleşmemesine neden olabilir.

Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak sıkıştırılmış hava kullanılmıştır ve hava basıncı, yaklaşık bir bar olacak şekilde sabit tutulmuştur.

2.7 Zn_{1-x}Cd_xS Filmlerinin Üretimi

2.7.1 Çözeltilerin hazırlanması

Bu çalışmada II-VI gurubundan olan Zn_{1-x}Cd_xS (0<x<40 ml) filmleri kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak, farklı CdCl₂ oranları başlangıç püskürtme çözeltisi içerisine hacimsel olarak ilave elde edilerek önce Zn, Cd ve S kaynakları olarak kullanılan malzemeyi oluşturan kimyasal maddelerin çözeltileri belirli molaritelerde hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanması esnasında diyonize su kullanılmıştır. Taban sıcaklığı 350±5 °C sabit tutulmaya çalışılmıştır.

Başlangıç çözeltisi içerisindeki sülfür hacmi 50 ml olarak sabit tutulmuş olup, çinko klorür ve kadmiyum klorür çözeltilerinin toplam hacimleri 50 ml olacak şekilde sabit tutularak, kadmiyum katkılı numuneler için, kadmiyum klorür hacmi, 10, 20, 30 ve 40 ml olarak değiştirilerek katkısız ZnS değiştirilmiştir. Ancak bu iki tuzun hacimlerinin toplamı 50 ml olmuştur. Böylece toplam başlangıç püskürtme çözeltisi 100 ml de sabit tutulmuştur. Katkısız ve kadmiyum katılı 5 adet Zn_{1-x}Cd_xS elde edilmiştir. Elde edilen Zn_{1-x}Cd_xS filmlerinin elde edilmesinde kullanılan kimyasallar, Çizelge 2.1’de verilmiştir. Üretiminde kullanılan çözeltilerin miktarları ve Ph değerleri ise Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Çözelti kaynaklarının kimyasalları, molariteleri ağırlıkları ve molekülleri.

Element	Kimyasallar	Molarite (M)	M _A (g/mol)
Zn	ZnCl ₂ (~%98 Merck)	0,05	97,474
Cd	CdCl ₂ (~%98 Merck)	0,05	183,306
S	CS(NH ₂) ₂ (~%98 Merck)	0,05	76,12

Kullanılan, ZnCl₂, CdCl₂ ve CS(NH₂)₂ kimyasalları 1000 ml’lik diyonize suda ve 0,05 M konsantrasyonun da ayrı ayrı çözdürülerek 100 ml’lik başlangıç püskürtme çözeltisi hazırlanmıştır. ZnS filmini üretmek için sadece ZnCl₂ ve CS(NH₂)₂ çözeltileri

kullanılmıştır. $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerini üretmek için ZnS çözeltisinin içine farklı hacimlerdeki $CdCl_2$ ($x=10, 20, 30$ ve 40 ml) çözeltileri ayrı ayrı ilave edilerek katkısız ve dört adet kadmiyum katkılı ZnS filmleri üretilmiştir.

Çizelge 2.2 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin üretiminde kullanılan çözeltilerin miktarları ve pH değerleri.

Malzeme	$ZnCl_2$	$CdCl_2$	$(NH_2)_2SC$	pH
ZC0	50	-	50	6,78
ZC1	40	10	50	6,61
ZC2	30	20	50	6,63
ZC3	20	30	50	6,73
ZC4	10	40	50	6,89

2.7.2 Deneysel çalışma

$Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerini üretme işlemi için önce elektrik ısıtıcısı ile alüminyum (Al) blok ısıtılır $500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığına ulaşmaya kadar ısıtılır. Daha sonra, önceden magnetik karıştırıcıda hazırlanmış karıştırılmış, başlangıç püskürtme çözeltisi yaklaşık 1 bar'lık sıkıştırılmış hava yardımıyla ultrasonik atomizer ile cam tabanlar üzerine katı $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmleri oluşturulmuştur. Püskürtme süresi yaklaşık 20 dakika tutulmuş ve püskürtme hızı yaklaşık olarak 5 ml/dak sürmüştür. Deneye başlamadan önce tablalar temizlenmiştir. Önceden hazırlanan 100 ml çözeltinin miktarı tüm ince filmlerin üretiminde sabit tutulmuştur. Bu çalışmada sıkıştırılmış 1 bar şeklinde sabit tutulmuş basınçlı hava yardımıyla yaklaşık 20 dk püskürtülmüştür. Püskürtme hızı ortalama olarak 5 ml/dak olarak ayarlanmıştır. Taban sıcaklığı demir-konstantan termoçift yardımı ile kontrol edilmiştir. Püskürtme işlemi bittikten sonra, çözelti önce çözelti akışı kapatılmıştır ve hava akışı 30-40 dakika devam ettikten sonra önce tava atomizerin (püskürtme başlığının) ağzının altına gelecek şekilde akış kesilmiştir. Filmler püskürme odacığının kapısı açılmamak kaydı ile kendi kendine yaklaşık olarak 6 veya 12 saat soğumaya bırakılmıştır.

Filmler soğuduktan sonra filmlerin ölçümler için saklama kapları içinde muhafaza edilmiştir. Üretim parametreleri Çizelge 2.3'te verilmektedir.

Çizelge 2. 3 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin üretim parametreleri.

Numune	$Zn_{1-x}Cd_xS$
Hacimsel katkı miktarı (ml)	x=0, 10, 20, 30 ve 40 ml
Kullanılan çözeltiler	$ZnCl_2$, $CdCl_2$, $CS(NH_2)_2$
Ortalama taban sıcaklığı	350 ± 5 °C
Çözelti molaritesi	0,5 M
Püskürtme hızı	~5 ml/dak.
Toplam başlangıç çözelti miktarı	~100 ml
Taşıyıcı gaz (sıkıştırılmış hava)	~1 bar

Elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ numunelerin kodları Çizelge 2. 4'te verilmiştir.

Çizelge 2. 4 Üretilen filmlerin kodları.

Numune	Kodu
$Zn_{50}S_{50}$	ZC0
$Zn_{40}Cd_{10}S_{50}$	ZC1
$Zn_{30}Cd_{20}S_{50}$	ZC2
$Zn_{20}Cd_{30}S_{50}$	ZC3
$Zn_{10}Cd_{40}S_{50}$	ZC4

2.7.3 Zn_{1-x}Cd_xS filmlerinin kalınlık ölçümleri

Bu bölümde ekonomik ve basit olan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği (UKP) ile hazırlanan Zn_{1-x}Cd_xS filmlerinin yapısal, optik ve yüzeysel özelliklerini incelemek için kullanılan ölçüm cihazları ilgili bölümlerinde verilmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları “Elkometre” cihazı ile ölçülmüştür. Önce Film+cam tabanla birlikte film yüzeylerinde rastgele 10 defa ölçümler alınarak ortalaması alınmıştır. Filmler seyreltik HCl asit içerisinde cam tabanlardan sökülerek yeniden on kez ölçümler alınarak ortalama alınmıştır. Film+cam ortalamasından cam ortalama kalınlığı çıkarılarak, aradaki fark ortalama film kalınlıkları belirlenmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5 Elde edilen Zn_{1-x}Cd_xS filmlerinin kalınlıkları.

NUMUNE	KALINLIK (µm)
ZC0	0,37
ZC1	0,366
ZC2	1,21
ZC3	0,4
ZC4	2,45

Film kalınlıkları elektrik, optik özellikleri olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle film kalınlıklarının bilinmesi gerekir. Elde edilen Zn_{1-x}Cd_xS film kalınlıkları ZC0, ZC1 ve ZC3 daha ince film olarak oluşurken, ZC2 tipik kalınlık (~1µm) bir film olduğunu söyleyebiliriz. ZC4 numunesi ise kalın film olarak oluşmuştur. Bunun nedeni püskürtme konisi ile ilgilidir. Koninin merkeze yakın olan bölgesi daha ince olabilir. Eğimden dolayı merkezden uzak olan film kalınlığı ince olur. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniğinin film kalınlıklarının homojen olmaması bir dezavantajdır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Giriş

Yarıiletken malzemelerin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelini araştırmada belirleyici olan diğer bir özellik malzemelerin yapısal özellikleridir. Bu yüzden çeşitli üretim teknikleri ile üretilen yarıiletken malzemelerin yapılarının incelenmesi ve özelliklerinin belirlenmesi için uygun kırınım teknikleri kullanılarak yapısal analizlerinin yapılması oldukça önemlidir.

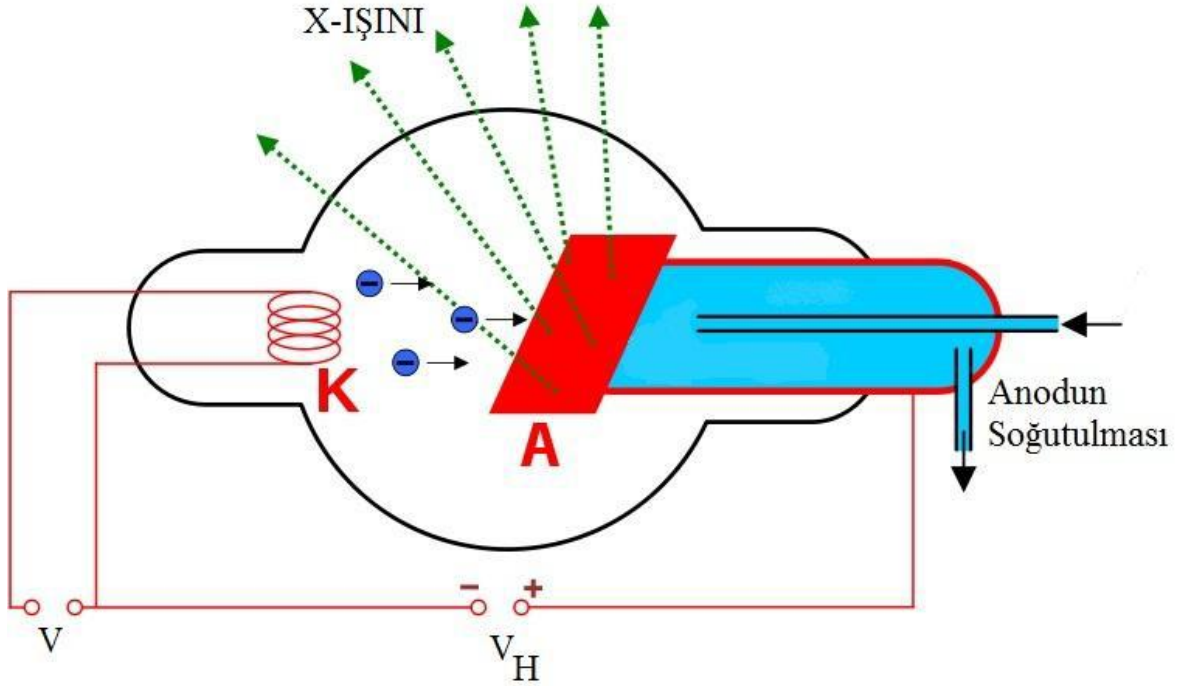
Bu bölümde ZnS filmlerinin yapısal özellikleri üzerine Cd katkı elementinin etkisini görmek amacı ile tüm filmlerin kristalleşme seviyeleri $\lambda=1,5418$ nm dalgaboylu CuK_α ışını kullanılarak toz metodu ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında alınan x-ışını kırınım (XRD) desenleri yardımı ile araştırılmış ve bazı yapısal parametreleri hesaplanarak yapısal özellikleri incelenmiştir.

3.2 Yapısal Özellikler

X-ışınları ilk olarak W.C. Röntgen tarafından boşalım tüpleri ile çalışması sırasında bulunmuştur ve özellikleri tam olarak bilinmediği için X-ışınları olarak adlandırılmıştır (Atmaca, 2018).

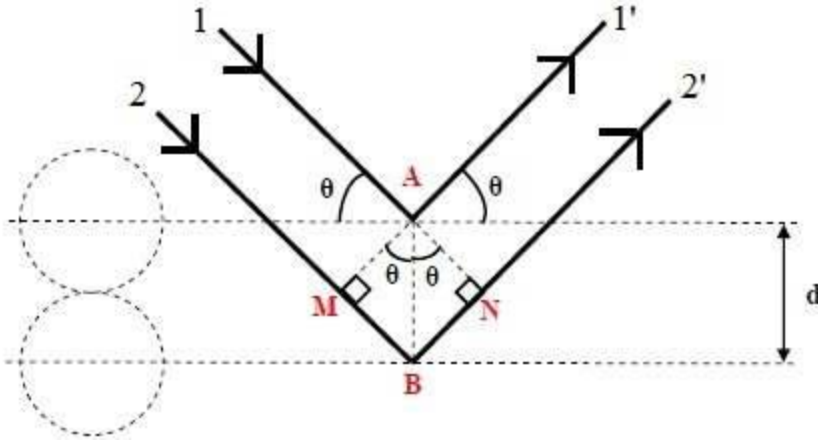
X-ışınlarının elde edilmesinde Şekil 3.1'te verilen Röntgen tüplerinden yararlanılmaktadır. Bu sistemlerde havası boşaltılmış bir cam tüp içerisinde anot ve katot olmak üzere iki levha bulunur. Isıtılan bir flaman üzerinden termo iyonik olay sonucu kopan elektronlar, anot-katot arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisiyle hızlandırılarak hedef metal konumunda olan anot üzerine düşürülür. Bu sırada enerjisini ve hızını kaybeden elektronlar her doğrultuda x-ışını yayar. Hedefe çarpan elektronların enerjilerinin çoğu ısıya, %1'lik kısmı da X-ışınına dönüşür. Bu yüzden hedefin erimemesi için soğutma

işlemi yapılır. Uygulanan gerilim değerine bağlı olarak çeşitli dalgalı boylarında X-ışınları elde edilebilir (Gündüz, 1999). Bu şekilde elde edilen x-ışınlarına sürekli X-ışınları denir.



Şekil 3.1 X-ışını elde etmekte kullanılan röntgen tüpü (Ketenci, 2010).

Bir kristalden kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Kırınım olayı Şekil 3.2 'de gösterildiği gibi, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlemlerden yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir (Kittel, 1996). Kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalga boylu X-ışınları paralel düzlemlerden θ açısı yaparak yansıtacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler. Girişim yapıcı ise 1 nolu ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşittir (Cullity, 1978; Dikici, 1993).



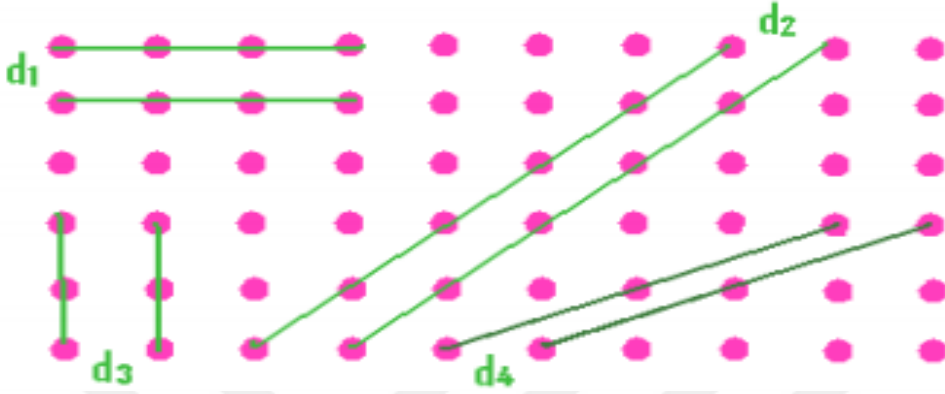
Şekil 3.2 Bir kristalde X-ışını kırınımının meydana gelişi.

Bu durumun olabilmesi için Şekil 3.2' ye göre, $n\lambda = d_{hkl} \sin\theta_B$ olmalıdır. Burada d , düzlemler arasındaki uzaklıktır ve n ise bir tam sayı olup yansımanın mertebesini verir. Bu eşitlik Bragg Yasası olarak adlandırılır (Hook, vd., 1999).

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe incelenmesinde kullanılan en önemli yöntemlerden birisi X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemidir. XRD ile analizde kullanılacak malzeme zarar görmez ve malzemenin küçük bir parçası analiz için yeterlidir. Her malzeme farklı bir kırınım desenine sahiptir ve malzemenin karakteristik özelliği XRD ile elde edilen desenlerdir. Filmlerin kristalleşme seviyeleri ile ilgili bilgiler kırınım desenindeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri referans alınarak filmlerin kristalleşme düzeyleri ile ilgili bilgi, filmlerin kalınlığı, filmlerin yapısı yani, tek kristal ya da polikristal durumu, kristal yapıdaki bozukluklar, örgü parametreleri, parçacık boyutu incelenebilmektedir. Çünkü bu ışınların şiddeti, birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi verirken, X-ışınının enerjisi, dalgaboyuyla ters orantılıdır ve enerjisi $E=hc/\lambda$ şeklindedir. X-ışını dalga boyu, görünür ışığın dalga boyundan daha küçük olup 0,1 nm ile 100 nm arasında değişmektedir. Malzemelerin kristal yapılarıyla ilgili çalışmalarda, genellikle 0,2 nm ile 2,5 nm arasında değişen dalga boyların da olan X-ışınları kullanılmaktadır.

X-ışını kristalografisi, kristal yapılarını çözmek için standart bir tekniktir. Bu teknik X-ışınlarının keşfinden kısa bir süre sonra, yani yaklaşık 1 yüzyıl kadar süre önce geliştirildi. Öncelikle bir kristal malzemenin faz tanımlaması için kullanılan hızlı bir

analitik tekniktir ve birim hücre boyutları hakkında bilgi verebilir. Uluslararası Toz Kırınım Dosyasında bulunan kalıpları karşılaştırmak, JCPDS (Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi) tarafından onaylanmıştır.



Şekil 3.3 Bir kristalde bulunan farklı düzlemlerin farklı boşlukları (Cullity vd., 2001).

X-ışınları difraksiyon desenleri (XRD), bir kristal yapının sahip olduğu kristal sistemin kendine özgü atomlarının periyodik dizilimine dayamaktadır. Şekil 3' te bir kristalde bulunan farklı düzlemlerin farklı boşlukları verilmiştir. X-ışınları kırınım desenleri, Bragg şartını sağlayan ve üst üste binen aynı fazdaki ışınların yapıcı girişim sonucu oluşan desenlerdir. Her bir kristal faz için bu kırınım desenleri bir nevi parmak izi gibi kristali tanımlamaktadır. X-ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin yeniden kristalleşmesine neden olabilir. Bragg şartını sağlayamayan ışınlar ise yıkıcı girişimleri oluşturmaktadır. Bu nedenle kırınım desenlerinde yıkıcı kırınımı oluşturan ışınları göremeyiz.

Bragg kanununu kullanarak kristal düzlemleri arasındaki d_{hkl} uzay genişliğini Bragg kanunu) kullanarak hesaplarız ve d_{hkl} mesafesinin değeri ile numuneye ait ASTM kartlarındaki d_{ASTM} mesafeleriyle uyumlu olan bilgiler, incelenen numunenin örgü parametreleri ve Miller indislerinin bu karttaki bilgilere ait olduğunu ifade eder.

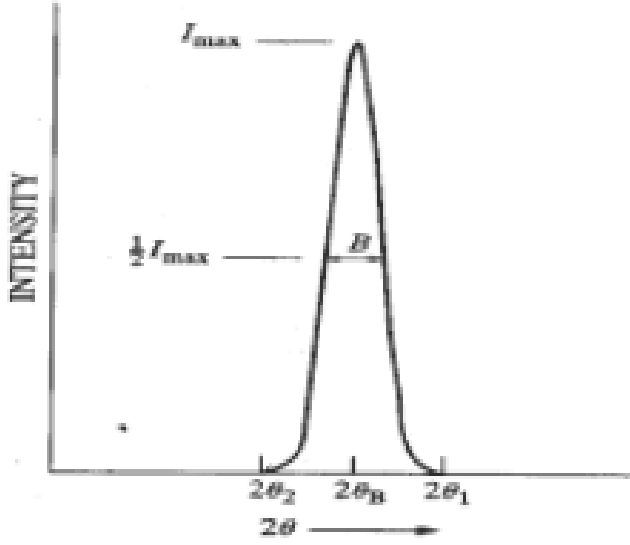
$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta_B \quad (3.1)$$

Buradaki n , birinci yansıtma derecesi olarak ifade edilir ve kristallerin incelenmesinde genellikle değeri bir olarak alınır (Kumar, H. vd., 2010).

Tepe yoğunluğu, kırılma düzlemindeki atomlar tarafından belirlenir. Kırınım genişliği tepe değeri Scherrer's denklemini kullanarak tane boyutunu (D) belirlemek için kullanılır (Cullity vd., 2001, Scherrer, P. 1918).

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (3.2)$$

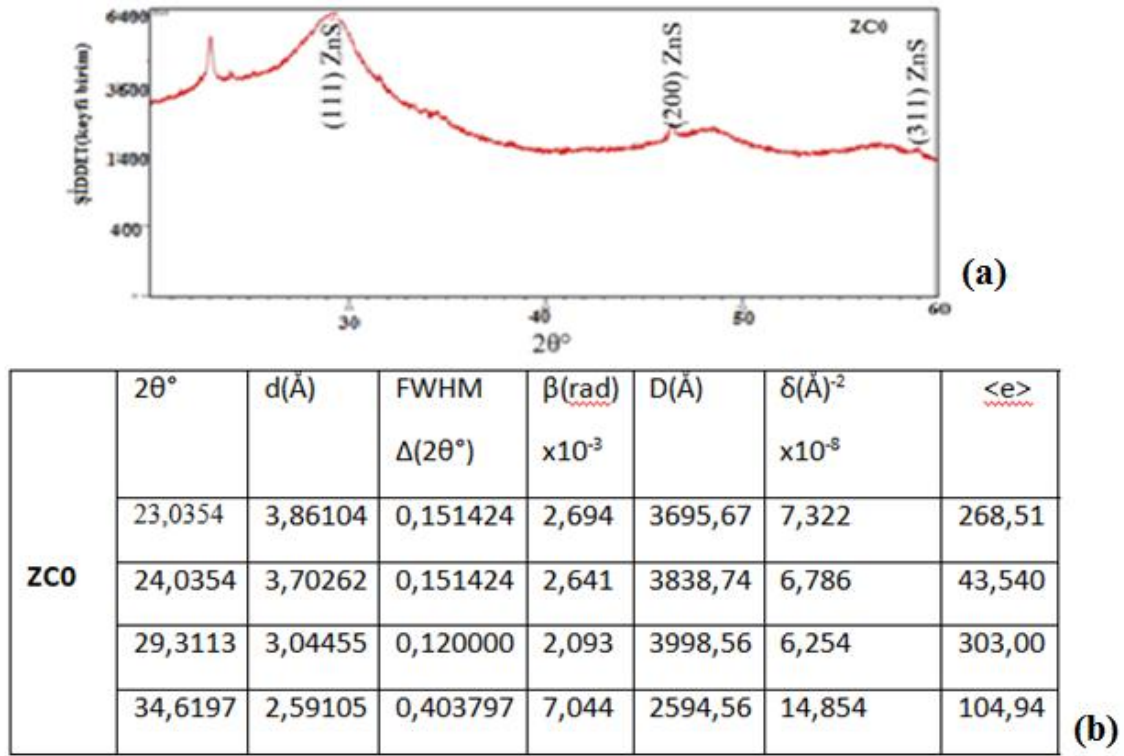
Buradaki θ_B açısı Bragg açısını ve bu açının değeri difraksiyon açısının yarısına ($2\theta/2$) eşittir. β ise, X-ışınları difraksiyon desenindeki maksimum pikinin yarı pik genişliğini (FWHM) radyan cinsinden ifade eder ve $\kappa(=0,94)$ boyutsuz olup, biçim faktörünü ve λ kristal yüzeyine gelen X-ışınlarının dalga boyunu temsil etmektedir. Şekil 3.4 'e maksimum pik şematik olarak verilmiştir.



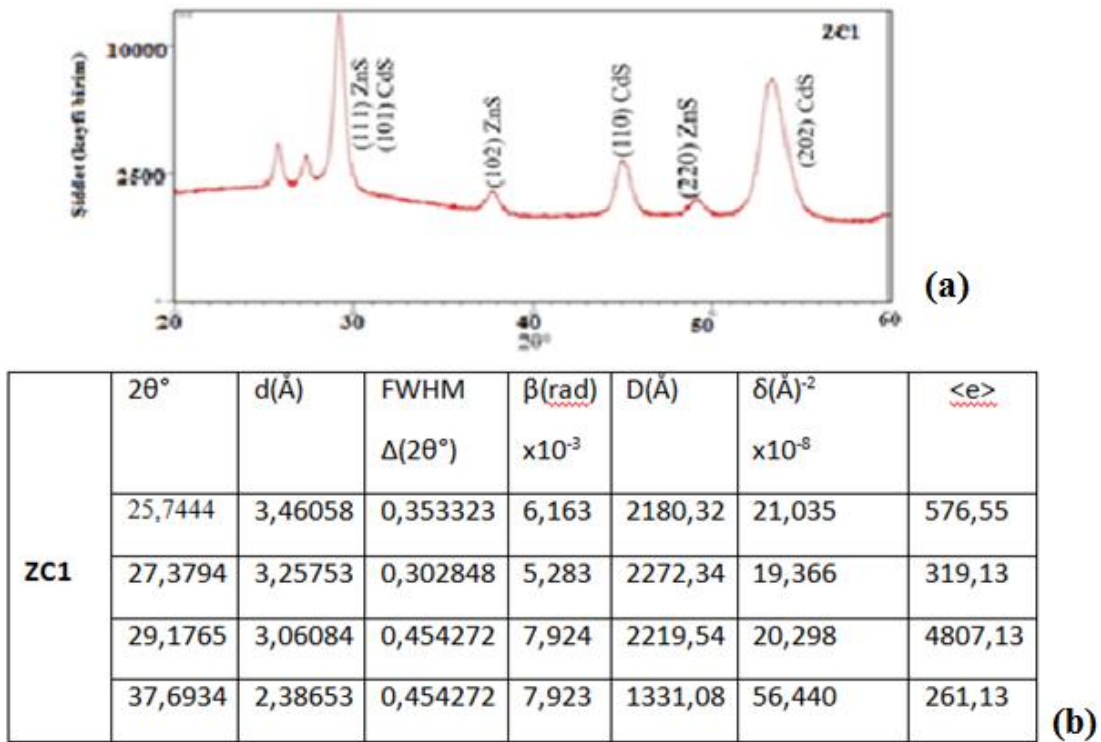
Şekil 3.4 FWHM ve tepe noktasının 2θ değeri, kristal boyutunun hesaplanmasında yardımcı olur (Cullity vd., 2001).

3.3 $Zn_{1-x}Cd_xS$ Filmlerinin Yapısal Özellikleri

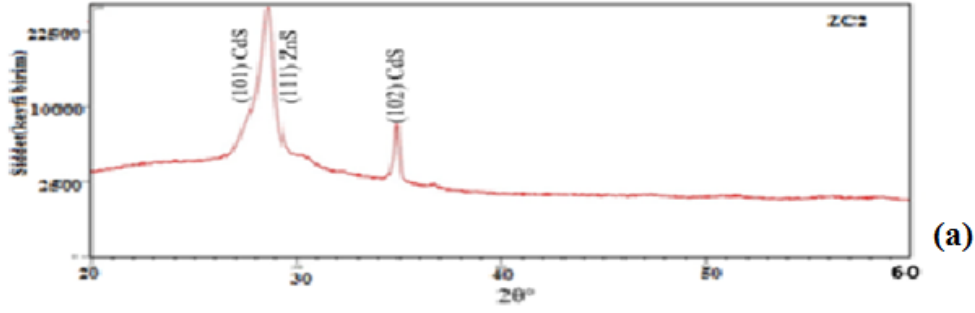
Elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 < x < 40$ ml) filmlerinin difraksiyon desenleri Panalytical Impreyan, 45kV/40mA, $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54018 \text{ \AA}$ $2\theta = 20^\circ - 60^\circ$ açı değerleri arasında alınmıştır. X-ışınları kırınım desenleri Şekil 3.5-9' da verilmiştir.



Şekil 3.5 ZCO filminin (a) XRD deseni ve (b) bazı deneysel veriler.

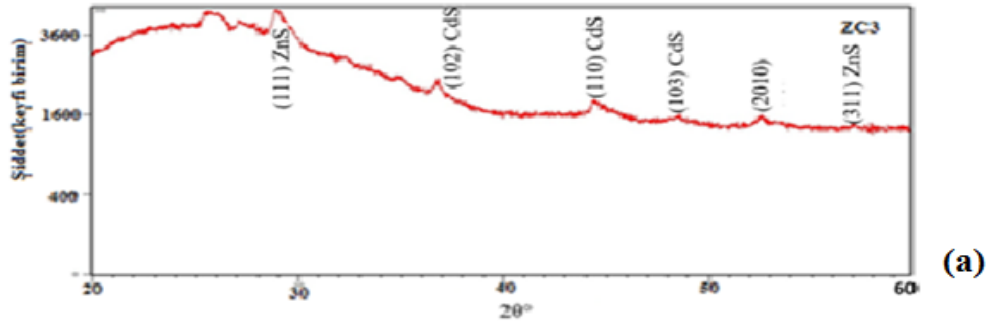


Şekil 3 6 ZC1 filminin (a) XRD deseni ve (b) bazı deneysel veriler.



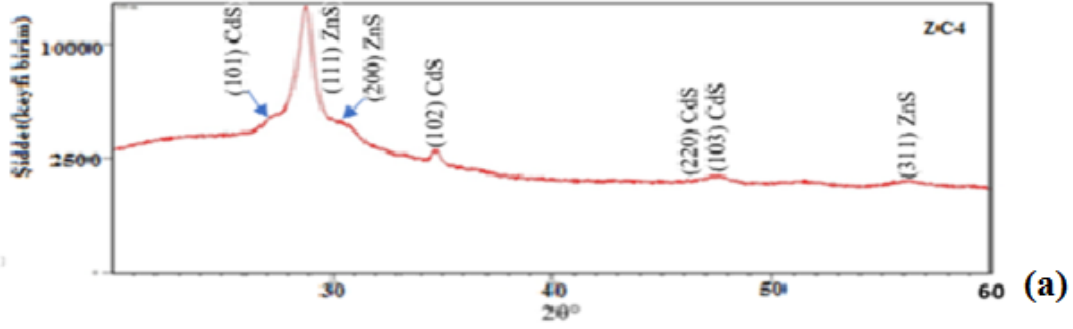
ZC2	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	FWHM $\Delta(2\theta^\circ)$	$\beta(\text{rad})$ $\times 10^{-3}$	$D(\text{\AA})$	$\delta(\text{\AA})^{-2}$ $\times 10^{-8}$	$\langle e \rangle$
		28,6087	3,12029	0,454272	7,924	4805,57	4,330
	30,4381	2,93679	0,605696	10,566	4124,54	5,878	245,39
	34,8710	2,57294	0,302848	5,283	2634,95	14,403	1346,24
	36,7079	2,44830	0,605696	10,566	2190,40	20,842	91,84

Şekil 3.7 ZC2 filminin (a) XRD deseni ve (b) bazı deneysel veriler.



ZC3	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	FWHM $\Delta(2\theta^\circ)$	$\beta(\text{rad})$ $\times 10^{-3}$	$D(\text{\AA})$	$\delta(\text{\AA})^{-2}$ $\times 10^{-8}$	$\langle e \rangle$
		25,6363	3,47492	0,403797	7,044	3745,92	7,126
	26,1755	3,40455	0,504747	8,805	3733,56	7,173	287,60
	27,2343	3,27455	0,302848	5,283	3678,63	7,389	119,31
	28,9035	3,08913	0,302848	5,283	3494,98	8,186	293,74

Şekil 3.8 ZC3 filminin (a) XRD deseni ve (b) bazı deneysel veriler.



	$2\theta^\circ$	$d(\text{Å})$	FWHM $\Delta(2\theta^\circ)$	$\beta(\text{rad})$ $\times 10^{-3}$	$D(\text{Å})$	$\delta(\text{Å})^{-2}$ $\times 10^{-8}$	$\langle e \rangle$
ZC4	27,1255	3,28744	0,302848	5,283	3970,92	6,341	224,63
	28,8327	3,09655	0,454272	7,924	3970,50	6,343	4519,06
	30,6544	2,91656	0,807595	14,088	3584,04	7,784	564,82
	34,7156	2,58411	0,302848	5,283	2408,62	17,237	153,89

Şekil 3.9 ZC4 filminin (a) XRD deseni ve (b) bazı deneysel veriler.

Bazı piklerin hangi yansıma düzlemlerine ait oldukları belirlenememiştir. ZC1’de belirlenemeyen pik yok olmuş, aynı açıdaki ZC3’de bozulmuş olarak ortaya çıkmaktadır. Nedeni kesin olmamakla birlikte Zn oranına bağlıyoruz.

Elde edilen numunelerin en şiddetli pikler katkılardan dolayı, basınç veya sıcaklıktan dolayı iç-makro gerilmeleri Denk. (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\langle e \rangle = (d_{ASTM} - d_{XRD}) / d_{ASTM} \quad (3.3)$$

Lineer kusur yoğunluğu (δ), Denk. (3.4)’ te verilmektedir

$$\delta = n/D^2 \quad (3.4)$$

Kristallerin incelenmesinde n 'in değeri genellikle bir alınmaktadır. Eğer δ değeri küçük ise kristalleşme derecesi iyidir.

Kristallerin mikro-gerilmelerinde ise Denk. (3.5) ile ifade edilmektedir.

$$\varepsilon = \beta(\text{rad.})/4\tan\theta \quad (3.5)$$

Mikro stress (kadmiyum katkılı çinko sülfür) içerisindeki çinko ve kadmiyum konsantrasyonuna bağlıdır. Sülfür konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Mikro-gerilmenin büyük veya küçük değerlere sahip olması kristal yapıdaki kusur yoğunluğu ve gerilmeler hakkında bilgi verir. Bu durum kristallerin fiziksel özellikleri üzerine olumlu veya olumsuz etkiler yapar.

Çizelge 3.1'de $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin yarı pik genişlikleri, tane boyutları, dislokasyon yoğunlukları ve makro gerilmeleri verilmiştir. Kırınım desenlerindeki yarı pik genişliklerinin dar ve şiddetlerinin yüksek olması kristal yapının kristalleşme derecesinin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Bu çizelgede aynı pike ait makro gerilme değerlerine bakıldığında ZC3 ve ZC4 numunelerinin daha düşük $\langle e \rangle$ değerlerine sahip olduğu görülmektedir. ZC1 ($Zn_{10}Cd_{40}S_{50}$) filminin bu açıdan bakıldığında kristalleşme derecesinin en iyi olduğu görülmektedir. Kadmiyum oranının artmasıyla kristal yapının bozulduğu görülmektedir.

Bu çizelgede verilen $\langle e \rangle$ değerleri incelendiğinde, değerlerin pozitif olması göze çarpmaktadır. Bu değerlerin pozitif olması örgü düzlemlerinin deformasyon olmayan duruma göre genişlediğini, negatif olması ise sıkışmış örgü düzlemlerinin varlığını göstermektedir

(Polat, 2012). Bu nedenle, tüm filmlerin makrogerilme değerinin pozitif olması yapıda örgü düzlemlerinin deformasyon olmayan duruma göre genişlediğini göstermektedir.

Ayrıca D tane büyüklüğü katkısız ZnS filme Cd katılması ile Cd yüzdelikleri artıkça artış göstermiştir.

Çizelge 3.1 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin yarı pik genişlikleri, tane boyutları, dislokasyon yoğunlukları ve makro gerilmeleri.

Malzeme	Tercihli Yönelim	β (rad)$\times 10^{-3}$	D (nm)	δ (\AA)$^{-2}\times 10^{-8}$	$\langle e \rangle$
ZC0	ZnS	2,694	369,57	0,73	268,51
ZC1	ZnS	6,163	218,03	2,10	576,55
ZC2	ZnS	7,924	480,55	4,33	10719,72
ZC3	ZnS	7,044	374,59	7,12	259,70
ZC4	ZnS	5,283	397,09	6,34	224,63

4. YÜZEYSEL ÖZELLİKLER

4.1 Giriş

Malzemelerin teknolojik uygulamalarda kullanım verimini etkileyen önemli faktörlerden biri yüzey özellikleridir. Üretilen malzemelerin yüzey özellikleri elektriksel ve optiksel parametreleri önemli derecede etkiler. Bu yüzden malzeme bilimi, jeoloji, biyoloji ve kimyanın birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük önem taşır. Malzemelerin yüzey özellikleri, makroskopik ve mikroskopik tekniklerle incelenir.

Makroskopik inceleme optik mikroskop gibi düşük büyütme cihazlarıyla yapılır ve kısmen malzemelerin yapıları hakkında bilgi edinilebilir. Mikroskopik inceleme ise yüksek ayırt etme gücüne sahip elektron mikroskopları kullanılarak yapılır ve malzemenin yüzey özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi edinilebilir. Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek de mümkündür. (Skoog, vb., 1998). Şekil 6.1' de malzeme analizinde kullanılan mikroskop çeşitleri verilmektedir. Bu teknikler kullanılarak malzemelerin tabana tutunması, homojenliği, yüzey kusurları ve yüzey pürüzlülüğü gibi yüzey özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

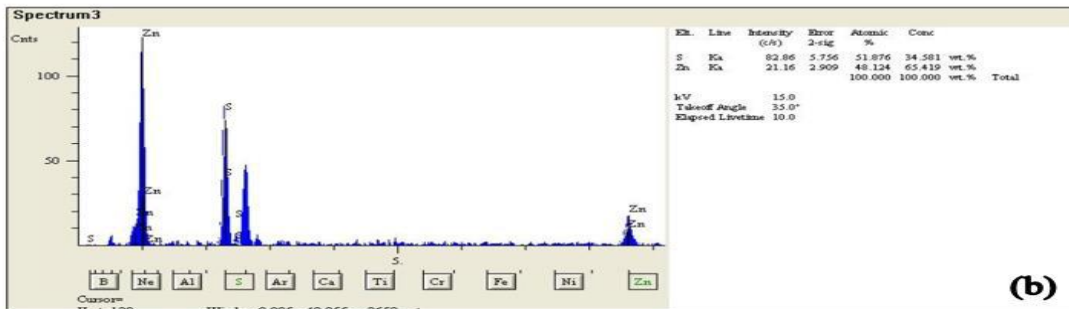
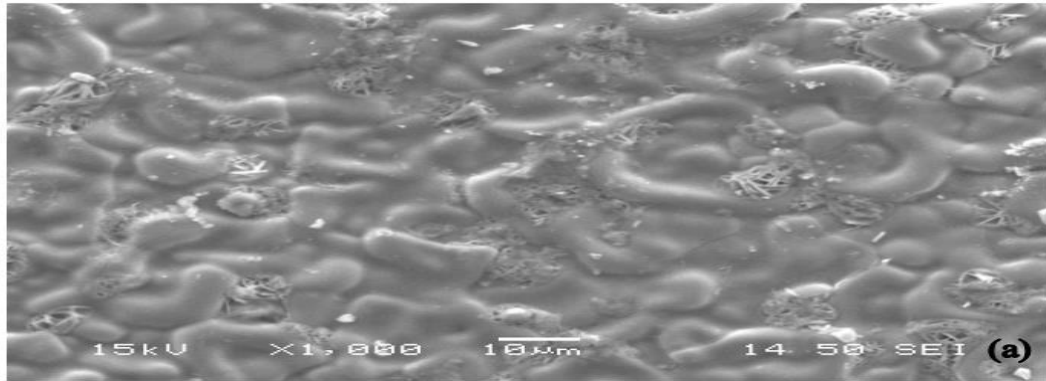
Bu bölümde $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 \leq x \leq 40$) filmlerinin yüzey özellikleri SEM, AFM ve optik mikroskop kullanılarak incelenmiş ve ZnS filmlerinin yüzey özellikleri üzerine Cd katkısının etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, EDS ile numunelerin elemental analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.2 $Zn_{1-x}Cd_xS$ Filmlerinin SEM-EDS Analizleri

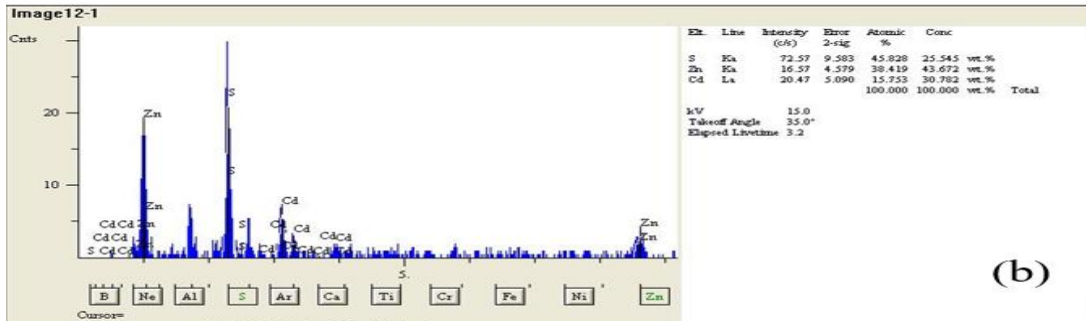
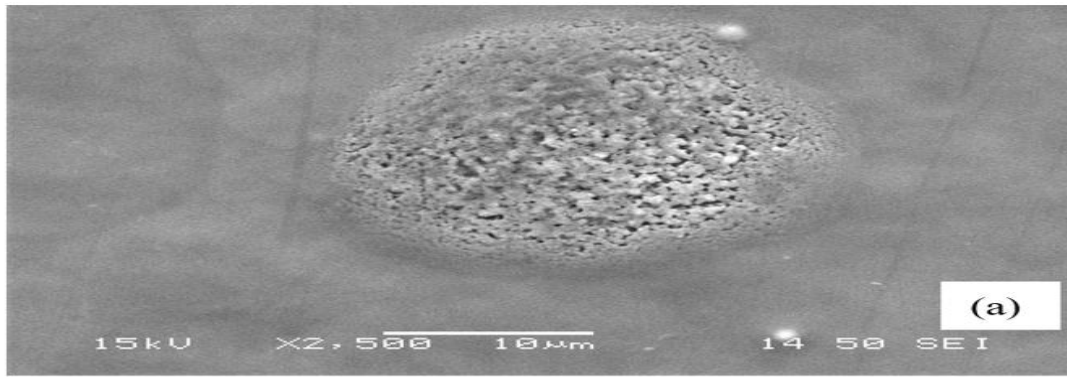
Mikroyapılı malzemeleri görüntülemek için kullanılan çok yönlü ve kullanışlı cihazlardan biri olan SEM bir taramalı elektron mikroskopudur. SEM'in kullanışlı olmasının nedeni hacimsel nesnelerin incelenmesinde elde edilen yüksek çözünürlüktür. SEM' in diğer bir avantajı ise malzeme yüzeyi incelendiğinde malzemenin kalınlığının

önemli olmamasıdır (Atay, 2002). Bu cihazda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Neredeyse bütün taramalı elektron mikroskopları bir EDS sistemi içerir.

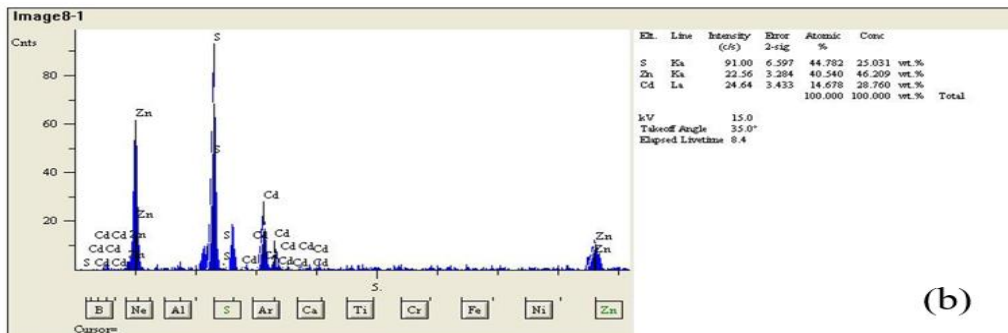
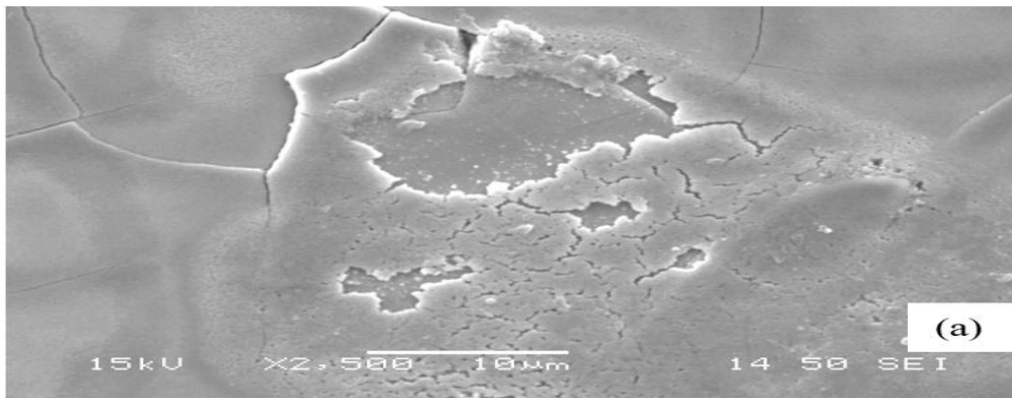
Malzeme atomları ile elektron demeti arasındaki girişimler sonucu karakteristik X-ışınları da oluşabilir. Karakteristik ışınlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, malzemenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Tüm filmlerin yüzey görüntüleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan JEOL JSM 6060LV model taramalı elektron mikroskobu, mikroanalizleri ise IXRF Instruments cihaza ait EDS ile incelenmiştir. Şekil 4.1-4.5'te $Zn_{1-x}Cd_x S$ ($0 < x < 40$ ml) filmlerinin SEM görüntüleri görülmektedir.



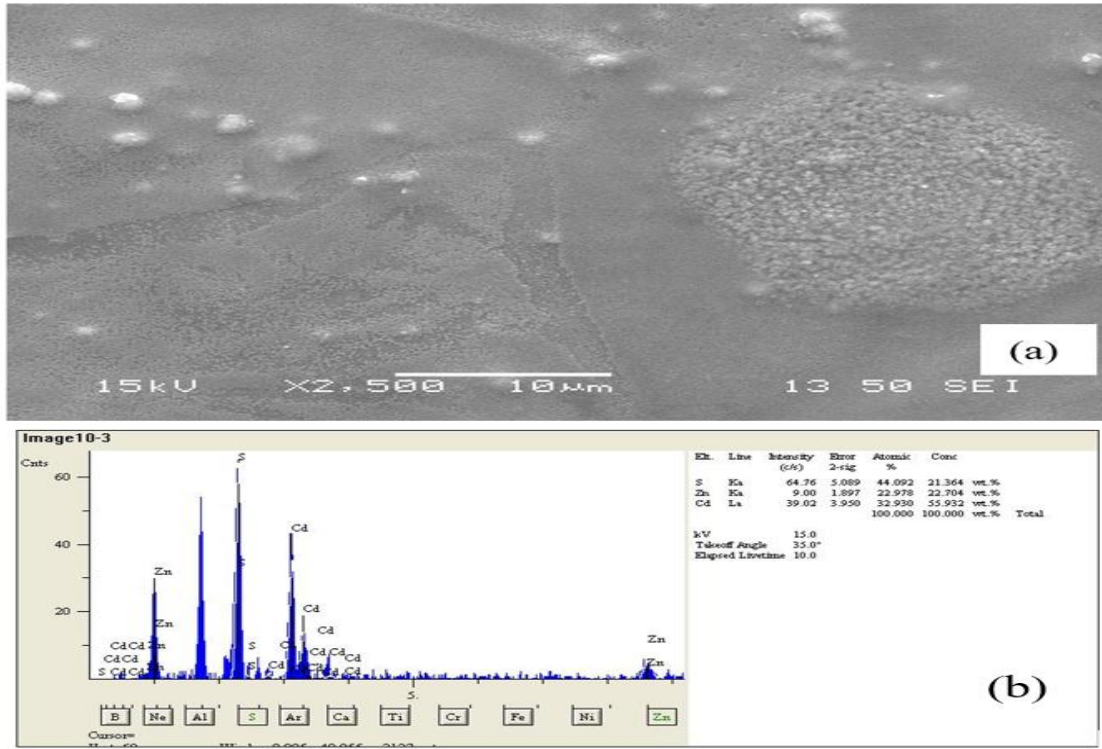
Şekil 4.1 ZCO numunesinin a) SEM fotoğrafı ve b) EDS analizi.



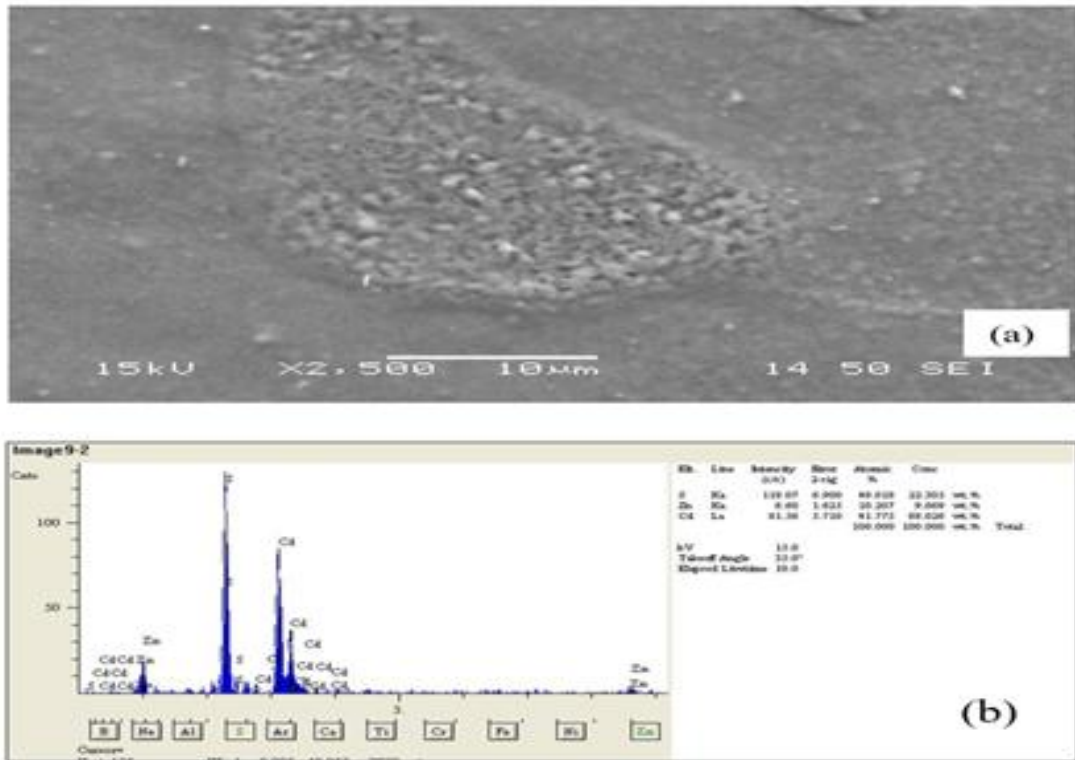
Şekil 4.2 ZC1 numunesini a) SEM fotoğrafı ve b) EDS analizi.



Şekil 4.3 ZC2 numunesinin a) SEM fotoğrafı ve b) EDS analizi.



Şekil 4.4 ZC3 numunesinin a) SEM fotoğrafı ve b) EDS analizi



Şekil 4.5 ZC4 numunesinin a) SEM fotoğrafı ve b) EDS analizi.

EDS analizlerinden ZnS filmleri içerisinde artan kadmiyum katkısına göre, bir kadmiyumun % olarak arttığı görülmektedir. Ancak numunelerin farklı noktalarından alınan EDS analizlerinde farklı oranlarda Zn, S ve Cd elementlerinin yüzdeleri farklı bölgelere göre değişmektedir. Bu durum numunelerin homojen bir yapıda element dağılımlarının olmadığı anlamına gelmektedir. Bu durumun Zn elementinin tabana tutulmasıyla ilgili olabilir. Zn elementinin tabana tutulmasını Cd elementinin yapıya girmesi zorlaştırmış olabilir. Elde edilen SEM fotoğraflarından diğerlerinden biraz daha homojen olanın ZC1 numunesinin Şekil 4. 2’de verilen filmine ait olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.1 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerin atomik ve elementel ağırlıkları verilmiştir.

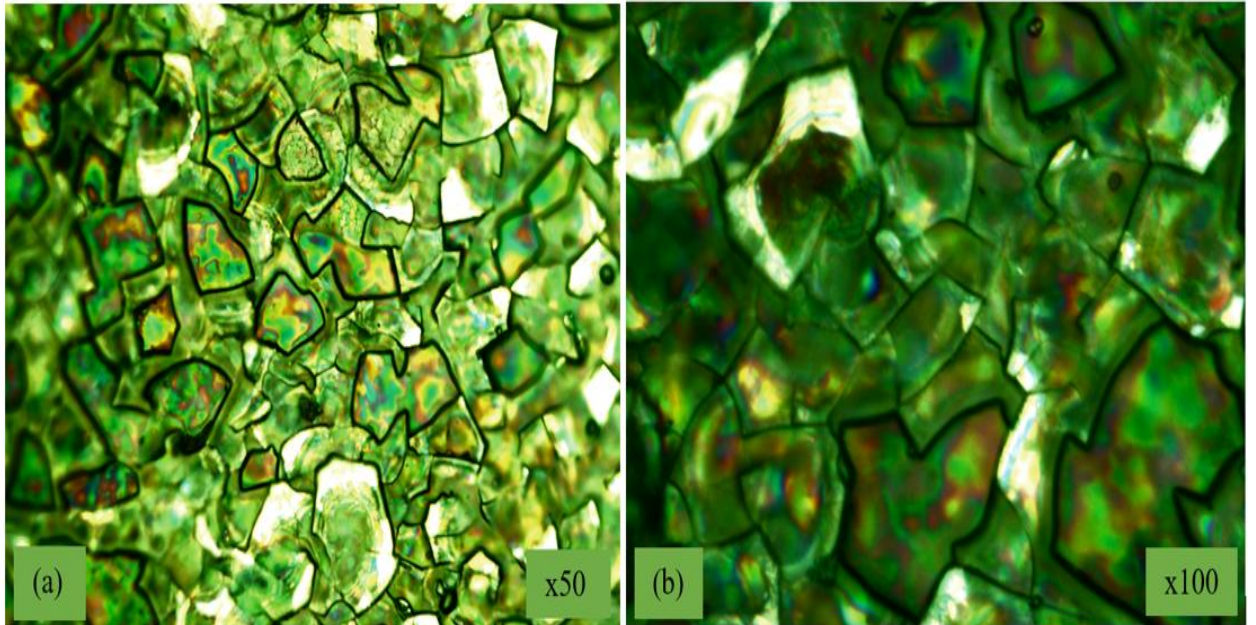
Çizelge 4.1 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerin atomik ağırlıkları

Materyal	Zn (%)	Cd (%)	S (%)	Toplam
ZC0	48,124	0,00	51,876	100
ZC1	38,419	15,753	48,828	100
ZC2	40,540	14,678	44,782	100
ZC3	22,978	32,930	44,092	100
ZC4	10,207	41,775	40,018	100

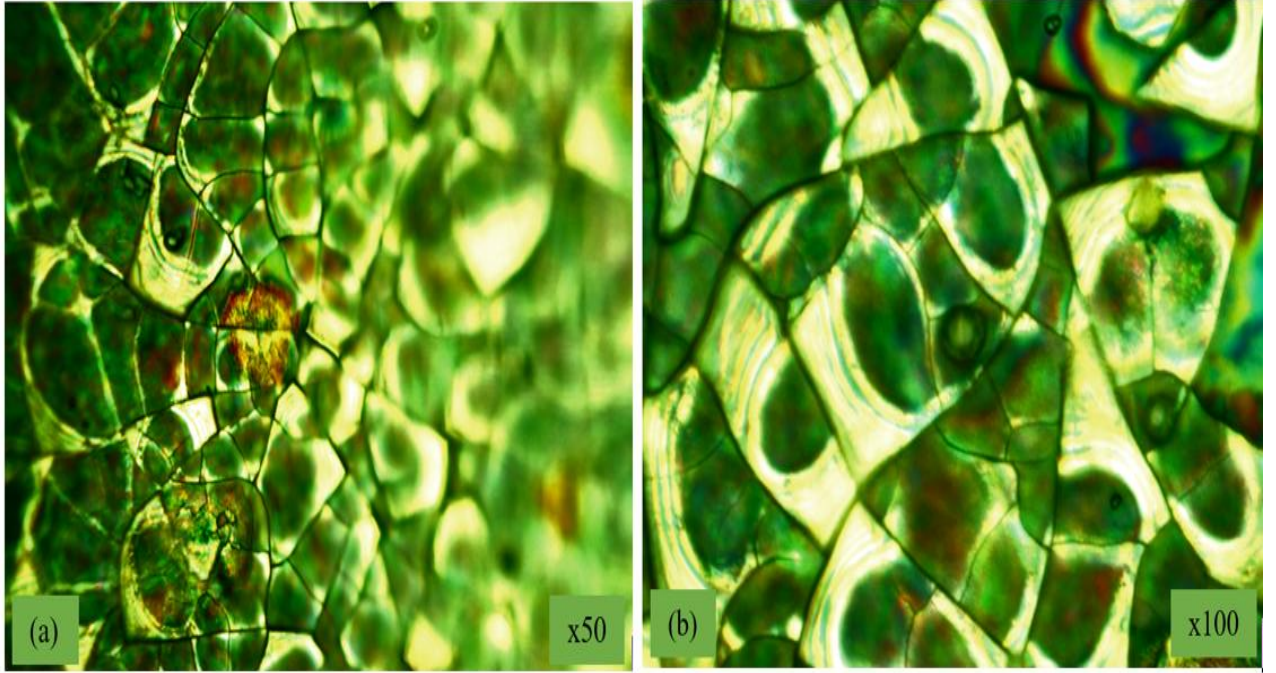
4. 3 $Zn_{1-x}Cd_xS$ Filmlerinin Optik Mikroskop Görüntüleri

Kristal yapılarda renk oluşumuna çiftlenmemiş elektronlar ile iyonları içeren iyonik kristallerin bant yapıları neden olur. Tamamen dolu ya da boş elektron kabukları renk değişimine neden olmaz.

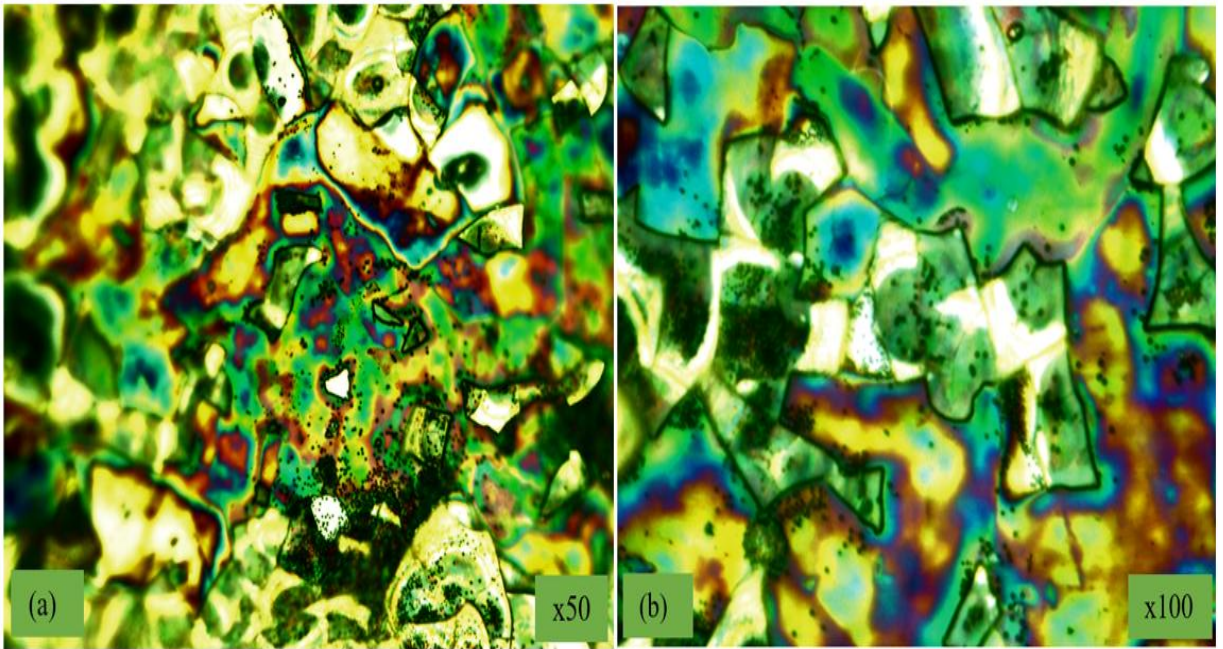
Mikroskop cam tabanlar üzerine elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 < x < 40$ ml) filmlerinin yüzey görüntülerini incelemek için x50 ve x100 büyütmeli görüntüleri optik mikroskop (Nikon Eclipse LV150N) ile alınmıştır. Şekil 4.6-4.10 bu görüntüler verilmiştir.



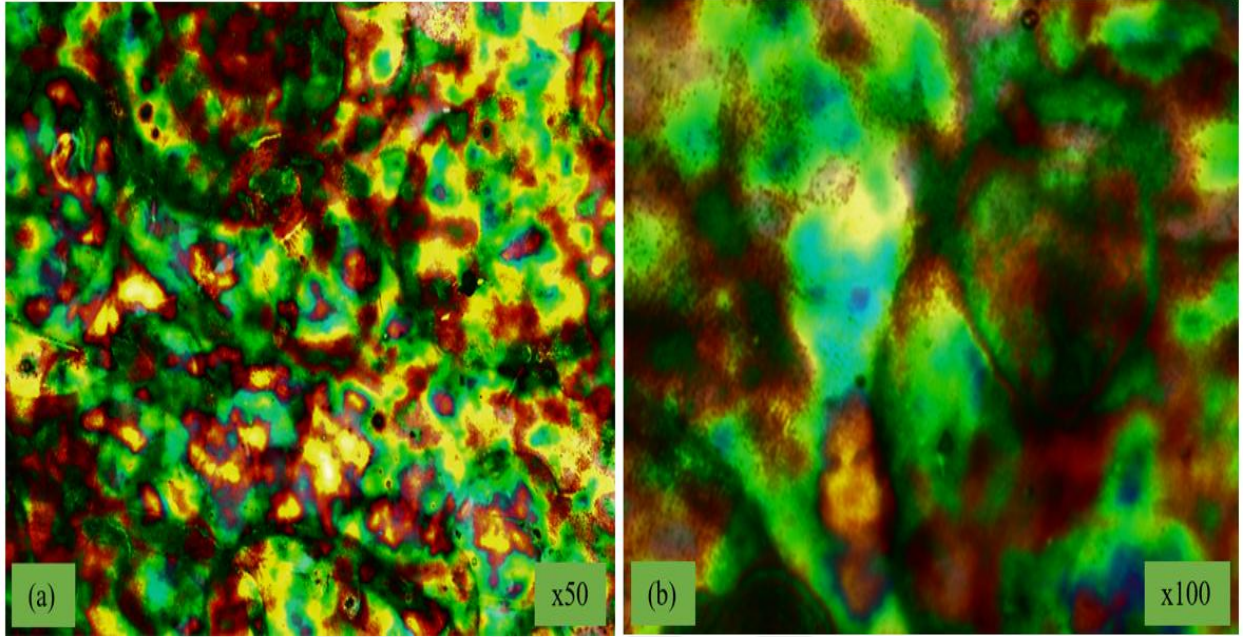
Şekil 4.6 ZnS filminin (a) x50 (b) x100 büyütmeli optik mikroskop görüntüleri.



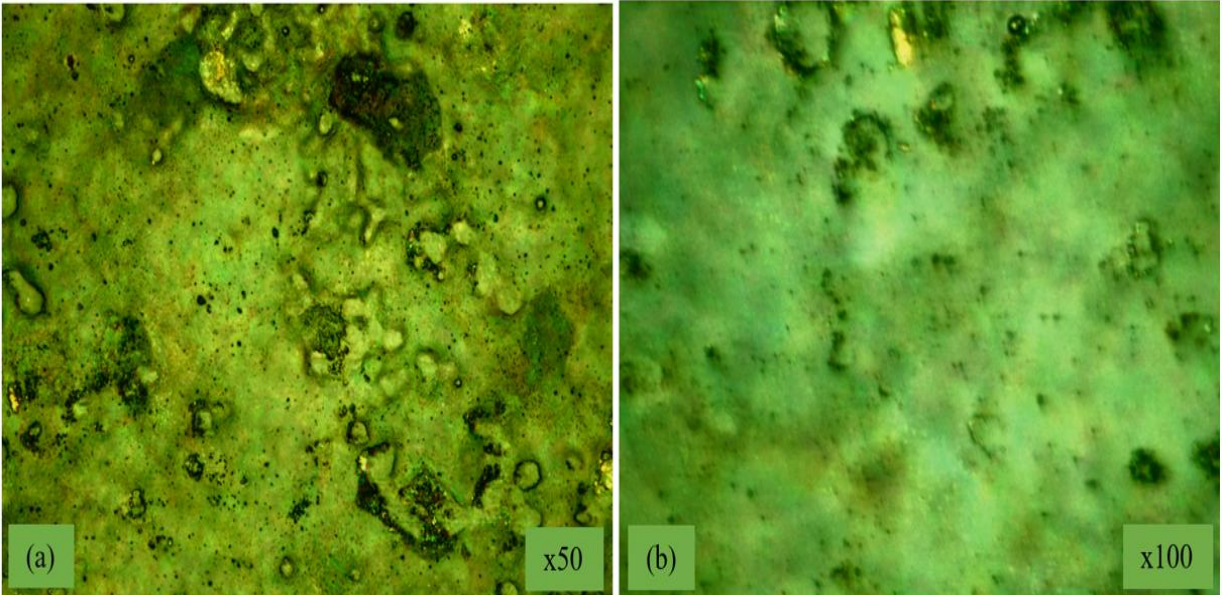
Şekil 4.7 Zn_{0.40}Cd_{0.10}S filminin (a) x50 (b) x100 büyütme optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.8 Zn_{0.30}Cd_{0.20}S filminin (a) x50 (b) x100 büyütme optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.9 $Zn_{0.20}Cd_{0.30}S$ filminin (a) x50 (b) x100 büyütme optik mikroskop görüntüleri.

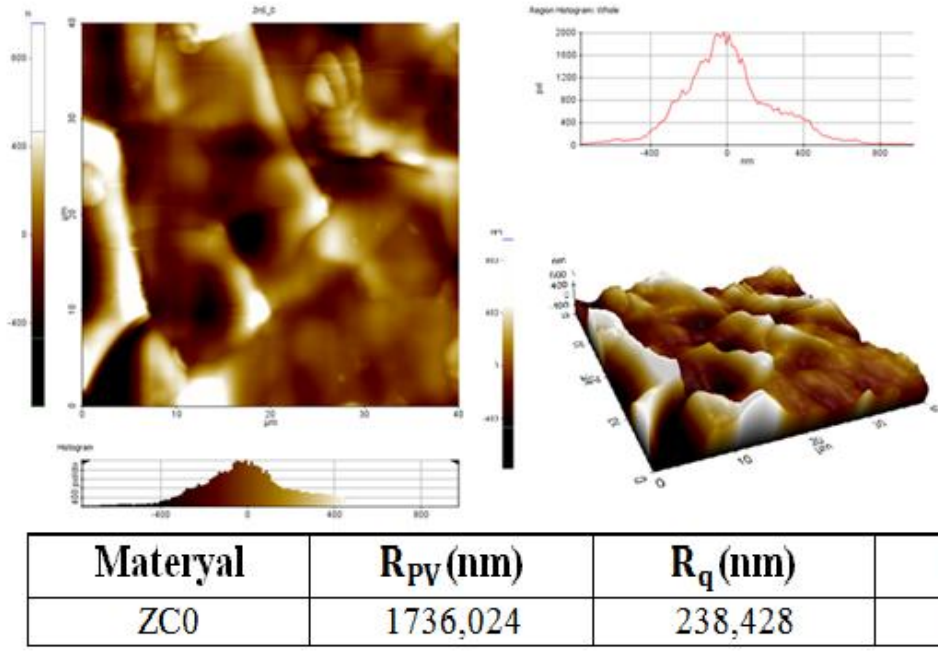


Şekil 4.10 $Zn_{0.10}Cd_{0.40}S$ filminin (a) x50 (b) x100 büyütme optik mikroskop görüntüleri.

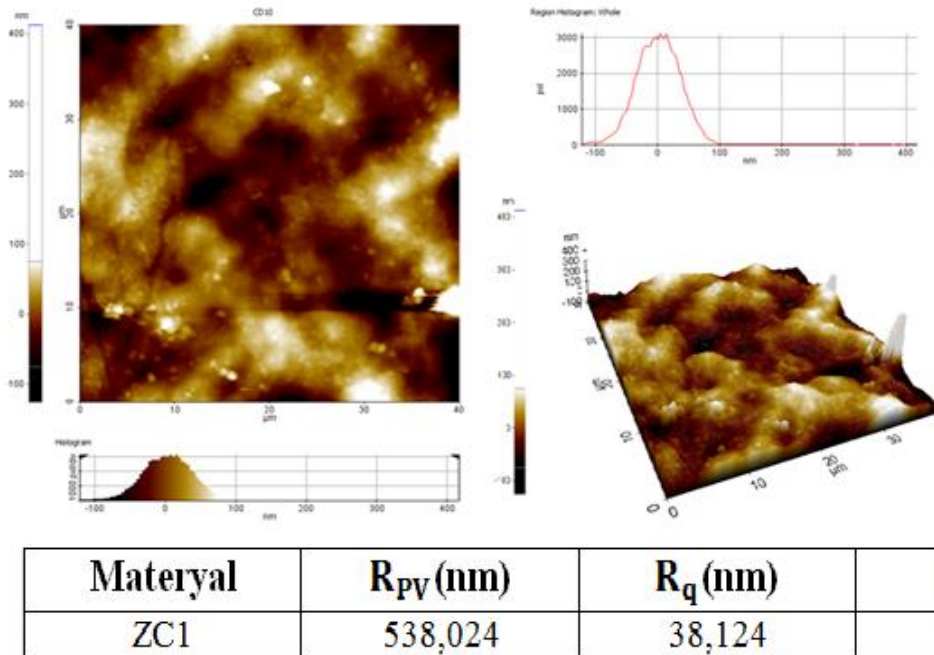
Elde edilen optik mikroskop görüntülerinden artan Cd konsantrasyonuna göre film yüzeyinde yeşile kayan bir renk tonu görünmektedir. Bunun nedeninin film yüzeyindeki eksik bağlardan kaynaklanabileceğini tahmin etmekteyiz. Yapının bozulduğu görülmektedir.

4.4 Zn_{1-x}Cd_xS Filmlerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri

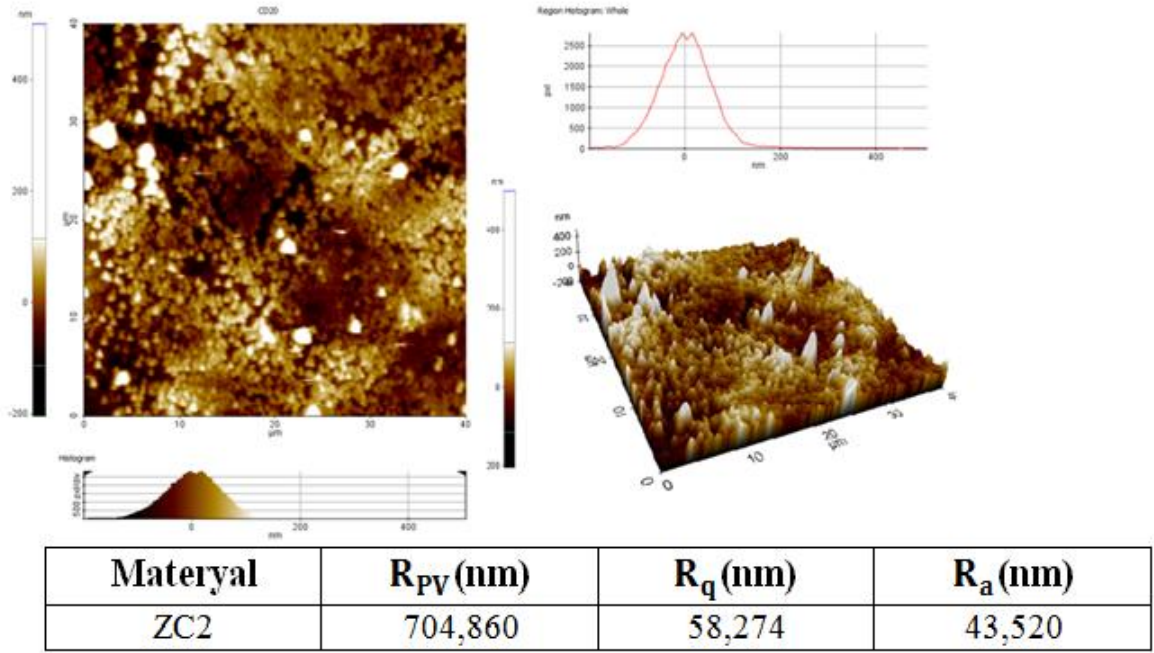
Taramalı uç mikroskobunun en yaygın olarak kullanılanı atomik kuvvet mikroskobudur (Atomic Force Microscope, AFM). AFM'ları numuneyi nano boyutta görüntülemek, ölçmek ve değiştirmek için kullanılan en önemli mikroskoplardandır. Bu teknikte bilgi yüzeyi tip adı verilen mekanik bir uç vasıtasıyla hissederek elde edilir. AFM ile elde edilen yüzey görüntüsünden numunenin büyüme şekli, yüzey pürüzlülüğü ve yüzeyinde oluşabilecek atomik yığılmalar hakkında bilgi edilebilir. Elde edilen Zn_{1-x}Cd_xS filmlerinin 3D AFM görüntüleri Şekil.4.11-4.15'te verilmektedir.



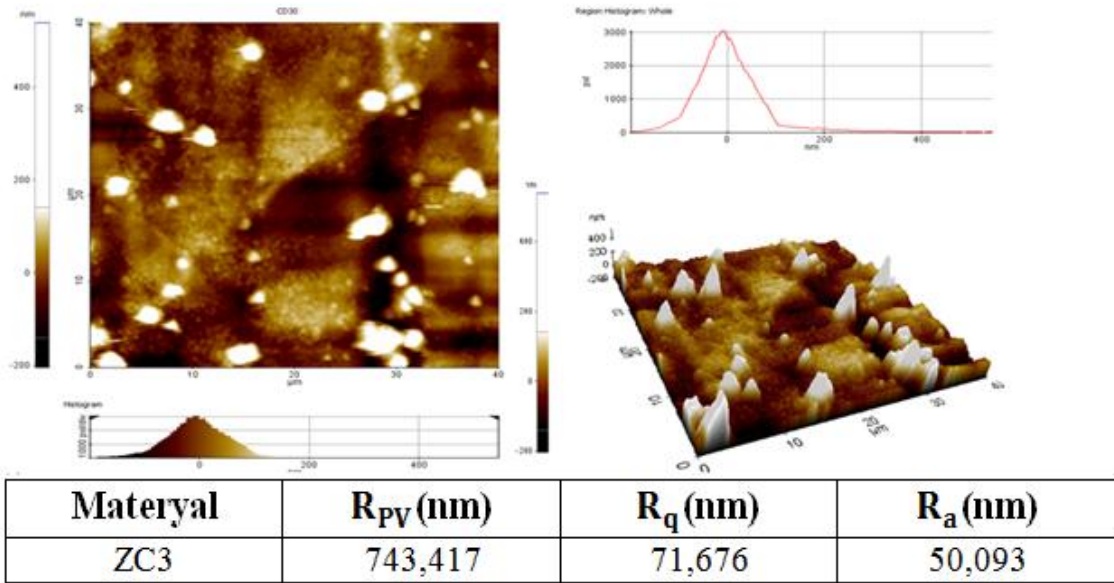
Şekil 4.11 ZnS filminin 3D AFM görüntüleri.



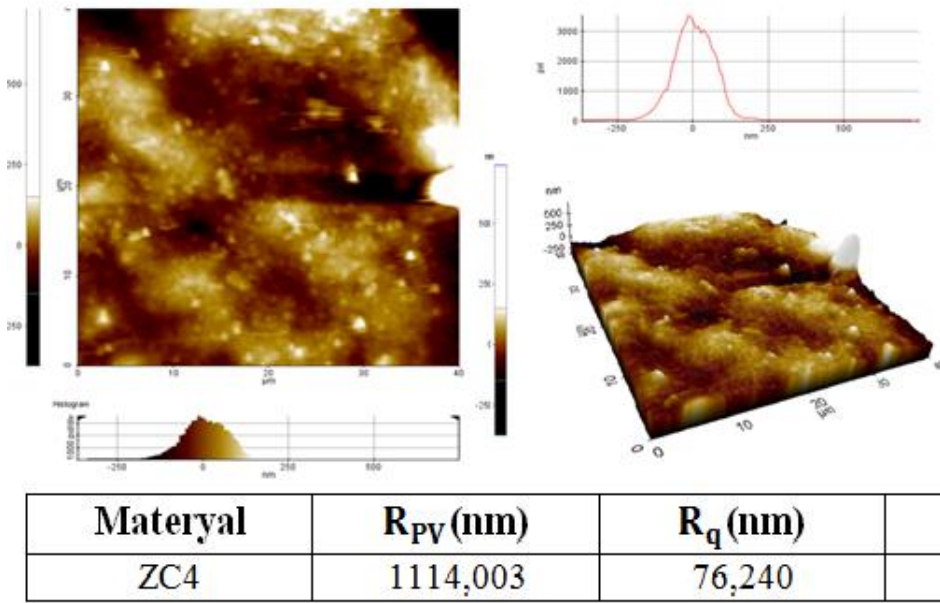
Şekil 4.12 $Zn_{0.40}Cd_{0.10}S$ filminin 3D AFM görüntüleri.



Şekil 4.13 $Zn_{0.30}Cd_{0.20}S$ filminin 3D AFM görüntüleri.



Şekil 4.14 $Zn_{0.20}Cd_{0.30}S$ filminin 3D AFM görüntüleri.



Şekil 4.15 $Zn_{0.10}Cd_{0.40}S$ filminin 3D AFM görüntüleri.

Yüzeyde görülen beyaz bölgeler atomların üst üste yığılmaları sonucunda oluşan kümelenmeleri gösterirken, siyah bölgeler yüzey üzerinde bulunan boşlukları göstermektedir. Boşlukların varlığı, film oluşumu sırasında yüzeye gelen atomların bu yerleri tercih etmemesi yüzünden siyah görünür. Beyaz bölgelerdeki tanelerin diğer tanelere göre büyük olması film oluşumu esnasında tanelerin bir araya gelip daha büyük kümeler oluşturmasıyla da açıklanabilir. Ayrıca taban olarak kullanılan camın yüzeyinde bulunan çukur veya herhangi bir kusur da büyüme merkezi olarak filmin homojenliğini etkiler. Görüntüler incelendiğinde film oluşumunun Cd katkısı arttıkça yüzeydeki atomik yığılmaların ve vadilerin oluşumunun farklılık göstermektedir.

Cd katkılı filmlerin görüntüleri incelendiğinde, tüm filmlerdeki taneli yapıların katkısız ZnS 'e göre yükseklik ve büyüklüklerinde artma görülmektedir. Yüzeyde iğneli yapının az olması nedeniyle daha homojen bir oluşum göstermiştir. Katkılama arttıkça yığılma şeklindeki kusurların sivrilğini kaybettiği görülmektedir. Böylece taneler birbirine yaklaşarak daha sıkı bir yapı oluşturmaya başlamıştır.

İğneli yapı aktif yüzeyi daraltır bu nedenle Cd katkı oranı ile Şekil 4.12’de CZ1, filmlerinde yol şeklindeki siyah boşlukların bazı bölgelerde fazlaştığı belirlenmiştir. Şekil 4.13’de iğneli yapıların arttığı fakat küçüldüğü ve siyah bölgelerin azaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.14’teki filmde iğneli yapının büyüdüğü ve karanlık bölgelerin arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.15’teki iğneli yapıların tamamen azalmaya meyilli olduğu gözlemlenmiştir.

$Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 \leq x \leq 40$ ml) filmlerinin R_q (rms pürüzlülük), R_a (ortalama pürüzlülük), değerleri Çizelge 4.2’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü üzere, R_a pürüzlülük değeri 181-56 nm arasında, R_q pürüzlülük değeri 238-77 nm arasındadır. Kadmiyumun yapıya girmesi ile birlikte tüm filmlerin ZC0 filmine göre R_q (pürüzlülük değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. ZC1 ve ZC2, R_q pürüzlülük değerinin en düşük olduğu iki numunedir ve Cd katkı yüzdeliği arttıkça R_q pürüzlülük değerlerinde artış gözlemlenmiştir. En yüksek katkılı filmlerin R_q pürüzlülük değeri ZC4 filmde ortaya çıkmıştır. Çizelge 4.2’de elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin R_{pv} , R_q ve R_a pürüzlülük değerleri bir arada verilmiştir.

Çizelge 4. 2 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin R_{pv} , R_q ve R_a pürüzlülük değerleri.

Materyal	R_{pv}(nm)	R_q(nm)	R_a(nm)
ZC0	1736,024	238,428	181,801
ZC1	538,024	38,124	28,531
ZC2	704,860	58,274	43,520
ZC3	743,417	71,676	50,093
ZC4	1114,003	76,240	55,537

5.OPTİK ÖZELLİKLER

5.1 Giriş

Yarıiletken filmlerin yasak enerji aralığı hem de özdirenç değerleri yarıiletkenlerinin karakteristik özelliklerini taşımaktadır. Hem yasak enerji aralığı hem de özdirenç değerleri materyalleri ayırıcı özelliklerdir. Fotovoltaik güneş pillerinde pencere materyallerinin özdirenç değerlerinin düşük, geçirgenliğinin yüksek olması beklenir. Çünkü yüksek özdirenç değerleri güneş pilinin iç direncini artırır ve pilin çıkış gücü düşmektedir. Fotovoltaik güneş pillerinde absorplayıcı tabaka olarak direkt band yapılı ve yasak enerji aralığı, güneş spektrumunun görünür bölgesine düşen yarıiletken materyallerin kullanımı pilin verimi açısından avantaj sağlamaktadır.

5.2. Elde Edilen Filmlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Yarıiletkenlerin çoğu yüksek reflektansları nedeniyle görünüm olarak metallere zor ayırt edilebilir. Bunlar spektrumun görünür bölgesinde genel olarak metaller gibi şiddetli absorplayıcı olup, absorpsiyon katsayıları 10^5 mertebesindedir. Bütün saf yarıiletkenlerin karakteristik özelliği, genellikle yakın ya da orta kızıl ötesi bölgedeki belirli bir dalga boyunda absorpsiyon katsayısının aniden hızla azalması ve daha uzun dalga boylarında ise geçirgen olmalarıdır. Absorpsiyondaki bu karakteristik düşme literatürde “**absorpsiyon kenarı**” olarak bilinir.

Yarıiletkenlerin, absorpsiyon kenarı ötesindeki dalga boylarında gösterdiği saydamlık, ancak yarıiletkenin serbest taşıyıcılardan ileri gelen absorpsiyonunun temel absorpsiyonu bastırmayacak kadar küçük olmasını sağlayacak derecede saflaştırılmış olması halinde kendini gösterir. Safsızlıkların bulunması halinde yarıiletken morötesi bölgeden radyo dalgalarına kadar genellikle opak olur.

Yarıiletkenlerin bant yapısının belirlenmesinde kullanılan en basit metot absorpsiyon spektrumunu ölçmektir. Optik absorpsiyon spektrumunun analizi bant yapısı ve yasak enerji aralığı hakkında önemli bilgiler sağlar. Spektrumun düşük enerji parçası atomik titreşimler hakkında bilgi verirken, yüksek enerji parçası malzemedeki elektron enerji düzeyleri hakkında bilgi verir. Fotonla uyarılan elektronik geçişler ya bant aralığının belirlenmesine götüren bant arası geçişler ya da serbest taşıyıcı absorpsiyonu gibi bir bant içerisinde oluşan geçişler şeklinde olabilir.

Bir ortamın absorpsiyonu, ışığın yayıldığı yol boyunca şiddetindeki azalmanın bağlı oranını tanımlayana katsayısı cinsinden ifade edilir. Absorpsiyon katsayısı ise, ortamda birim uzunluktaki yol boyunca absorplanan şiddet kesri olarak tanımlanır. “Lineer absorpsiyon katsayısı ile $\ln I_0/I$ arasındaki bağıntı Denk.(5.1) ile verilmektedir (Martin, vd., 2000; Ilenikhena, 2008; Bagul vd., 2007).

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln I/I_0 \quad (5.1)$$

Ortamın geçirgenliği ile absorbansı (A) arasındaki bağıntı Denk.(5.2)'de verilmiştir.

$$A = -\log(T) \quad (5.2)$$

Bağıntısı olduğundan dolayı ‘ α ’ lineer absorpsiyon katsayısı, absorbans ve numune kalınlığı, yani ışığın numune içerisinde aldığı yol arasındaki bağıntı,

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{d} \quad (5.3)$$

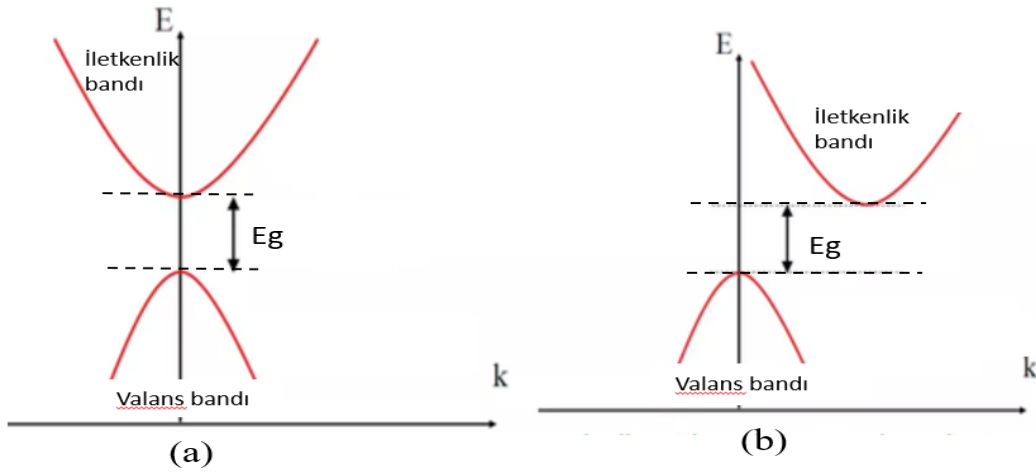
ile ifade edilmektedir.

Birçok amorf yarıiletkenlerde “absorpsiyon kenarı” yakınındaki absorpsiyon katsayısı foton enerjisine üstel bir fonksiyonla bağlıdır (Sagade vd., 2008; George vd.,

1984; Derin vd., 2009; Gadave vd., 1993; Rastogi vd.,1982; Martin vd., 2000; Ilenikhena, 2008).

$$(ah\nu)=\beta(h\nu-E_g)^n \quad (5.4)$$

Burada $h\nu$ foton enerjisi, E_g yarıiletkenin yasak band aralığı, β bir sabit, n geçişlerin cinsini ifade eden bir sayı olup; direkt bant yapılı yarıiletkenlerde, izin geçişler için $1/2$ ' ye, yasaklanmış geçişler için $3/2$ 'dir. İndirekt bant yapılı yarıiletkenlerde ise izin geçişler için 2 'ye, yasaklanmış geçişler için 3 'dür (Pankove,1971). Yarıiletkenlerin direkt ve indirekt bant geçişleri Şekil 5.1' de verilmiştir.



Şekil 5.1 Momentum uzayında yarıiletkenlerde (a) direkt (b) indirekt optik bant geçişler.

5.3. $Zn_{1-x}Cd_xS$ Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları

Yarıiletken malzemelerin fotonlarla (elektromagnetik dalga) etkileşiminin incelenmesi; optiksel özelliklerinin fotovoltaik güneş pili gibi diğer optoelektronik cihazlarda kullanım alanlarının belirtilmesinde önemlidir. Çünkü optoelektronik cihazlarda kullanılan yarıiletkenlerin uygun optik özelliklere sahip olması gerekmektedir (Ziman, 1972; Grundmann, 2010). Elektromanyetik dalgaların foton denilen küçük parçacıklar tarafından yayılan enerjileri vardır. Elektromanyetik dalgaların elektrik alan bileşeni, malzemede bulunan elektronlar ile etkileşirler ve optik özellikler de bu şekilde ortaya çıkar. Bir malzemenin belirli optik özelliklerini renklilik, saydamlık, opaklık, parlaklık, yansımaya, kırılma, soğurma, geçirgenlik ve lüminesans olarak sıralayabiliriz. Bu yüzden

üretileen yarıiletken malzemelerin optik özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekir. Optik özelliklerin incelenmesi sonucunda bir yarıiletkenin bant yapısı ile elektron ve hollerin davranışları hakkında bilgiler elde edilebilmektedir (Özkan, 2007).

Elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin absorpsiyon spektrumları 300-900 nm dalgaboyu aralığında Shimadzu SolidSpec-2550 UV-VIS-NIR Spektrofotometre 190-1100 nm ve spektroskopik elipsometre aygıtları kullanılarak filmlerin yasak enerji aralığına kadmiyum (Cd) katkısının etkisi incelenmiştir.

Herhangi bir yarıiletken üzerine farklı frekanslardan oluşan foton (ışık demeti) geldiğinde atomların elektronları ile gelen foton arasında etkileşim oluşur ve bu etkileşimin türüne göre soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi malzemelerin optik özellikleri ortaya çıkar.

Bir yarıiletkenin valans bandında bulunan bir elektronun üzerine gelen fotonu absorplayarak iletim bandına geçmesine temel absorpsiyon (soğurma) olayı denir. Bu olayın gerçekleşebilmesi için yarıiletken maddenin üzerine gelen fotonun ($h\nu$) enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit ya da daha büyük olmalıdır. Yani absorpsiyonları $h\nu \geq E_g$ sağlanmalıdır.

Elektronun geçişi sırasında valans bandında bir elektron boşluğu (hol) bırakır ve elektron-hol çifti oluşur. Absorpsiyon olayının matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir;

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (5.5)$$

Bu eşitlikte, $h\nu$ gelen fotonun enerjisi, yasak enerji aralığını değerini, λ_g bu yasak enerji aralığına karşılık gelen fotonun dalgaboyu ve c boş uzayda ışığın hızıdır temsil etmektedir. Bu dalga boyundan büyük olan fotonlar absorplanmadan geçmektedir (Öztürk, 2010).

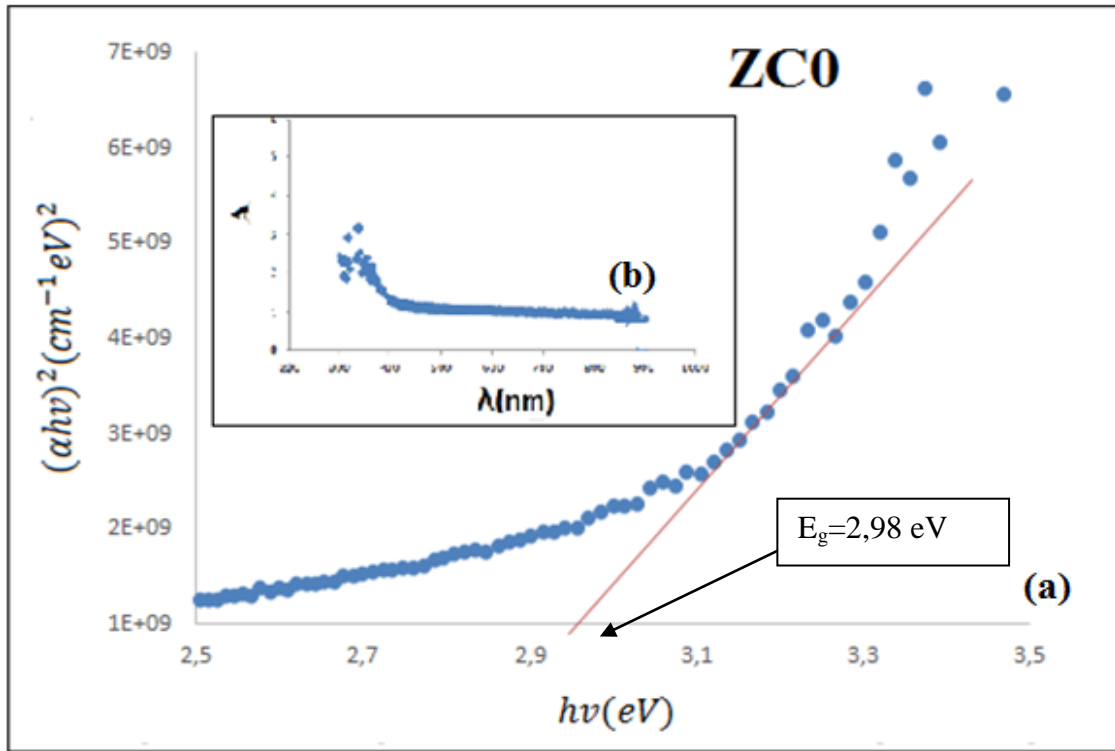
$Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin 300-900 nm aralığında alınan absorptans spektrumları Şekil 5.2-5.6'da (a) kısmında verilmektedir. Filmlerin absorptans değerinde 380 nm'den daha kısa dalga boylarında gözle görünür bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bu spektrumlarda ilk kez Cd katkı miktarının artırılmasıyla filmlerin bant soğurma kenarlarının daha yüksek dalga boylarına kırmızıya doğru kayması, ayrıca artan püskürtme süresi ile absorpsiyon değerlerinin artması çekmektedir.

Yarıiletken malzemelerin yasak bant aralığı (E_g), temel absorpsiyon spektrumunun ölçümü ile belirlenmektedir. Yasak enerji temel absorpsiyon bölgesinin içersisine de yer almaktadır. Yasak enerji aralığı, temel absorpsiyon bölgesine düşmektedir. E_g 'in değeri, $(\alpha hv)^2$ grafiğinin eyimin'in, hv eksenini $(\alpha hv)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın hv değeri yarıiletkenin yasak bant aralığını vermektedir. Yarıiletkenin direkt ya da indirekt bant aralığına sahip olduğu $(\alpha hv)^n$ denklemindeki n'in değerine göre belirlenir (Gonzalez ve Santiago, 2007).

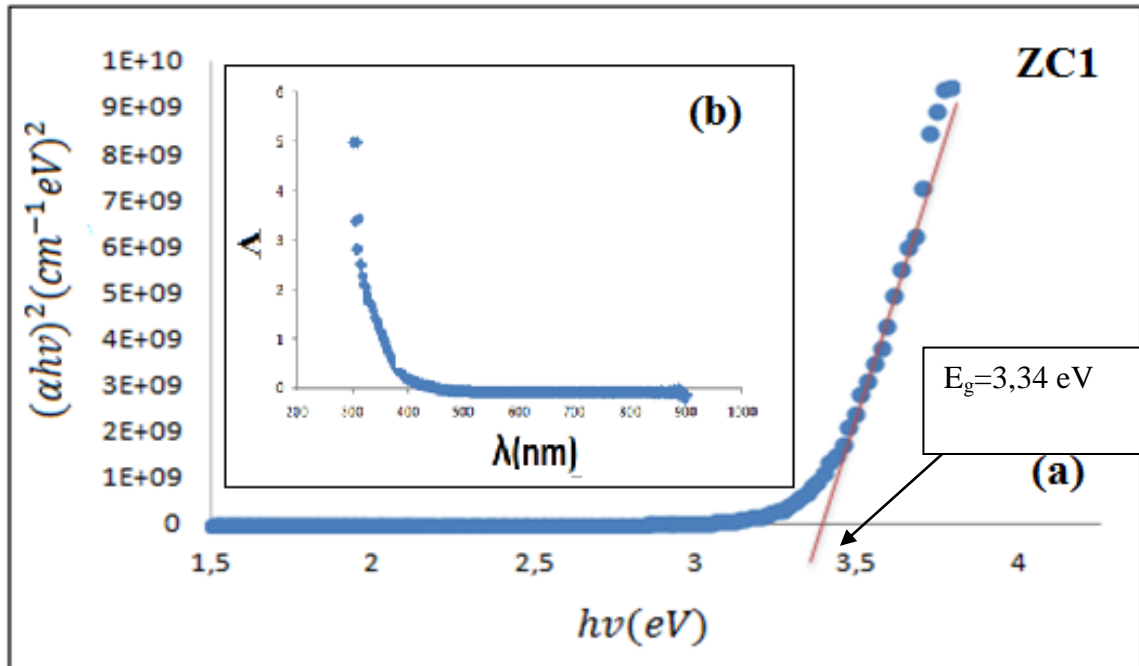
Direkt bant aralıklı yarıiletkenler için n değeri izinli bant geçişleri için 1/2 ve yasaklanmış bant geçişleri için ise 3/2 'dir. İndirekt bant geçişli yarıiletkenler ise izinli bant geçişleri için 2 ve yasaklanmış bant geçişleri için ise 3'tür (Pankov,1971).

Elde edilen filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri optik metot kullanılarak verilmiştir. Bu metodun avantajı sonuçlara hızlı ulaşılmasını sağlamaktadır.

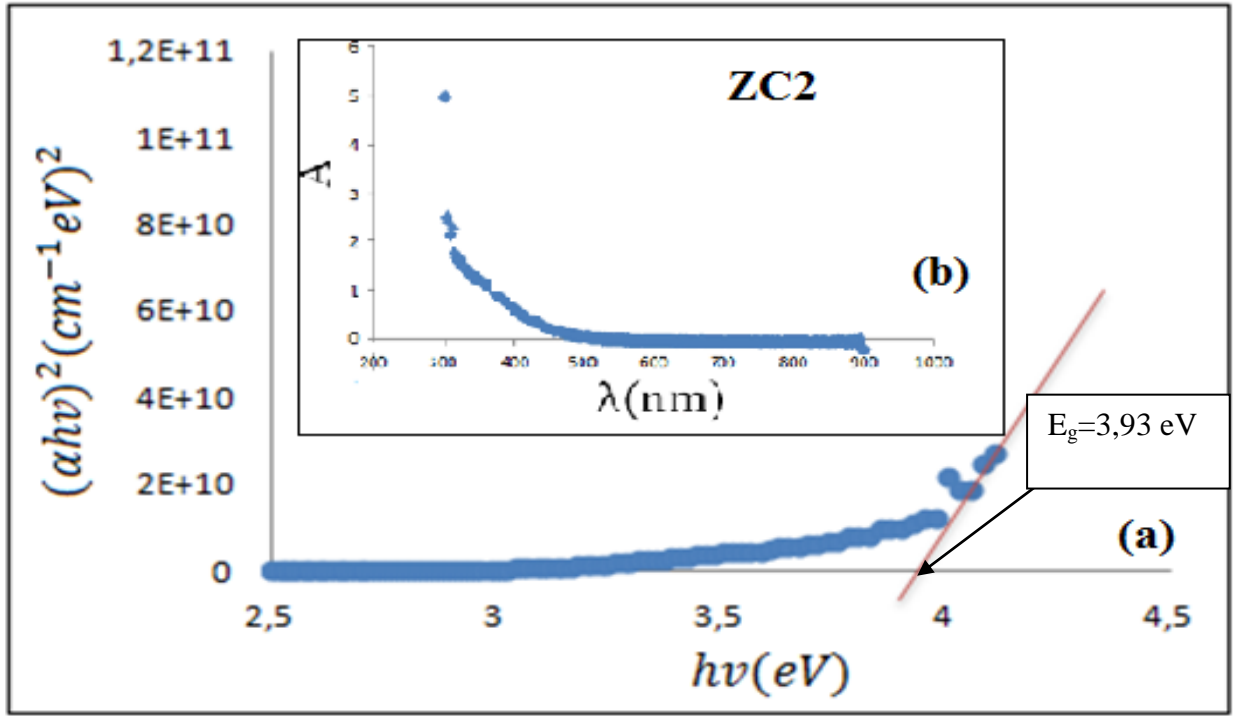
Katkısız ve kobalt katkılı ZnS filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ grafiklerinin lineer kısmının eğimlerinin $(\alpha hv)^2 = 0$ 'da enerji eksenini (hv) kesiği noktanın değeri, filmlerin yasak enerji aralıklarının değerlerini E_g (eV) vermektedir.



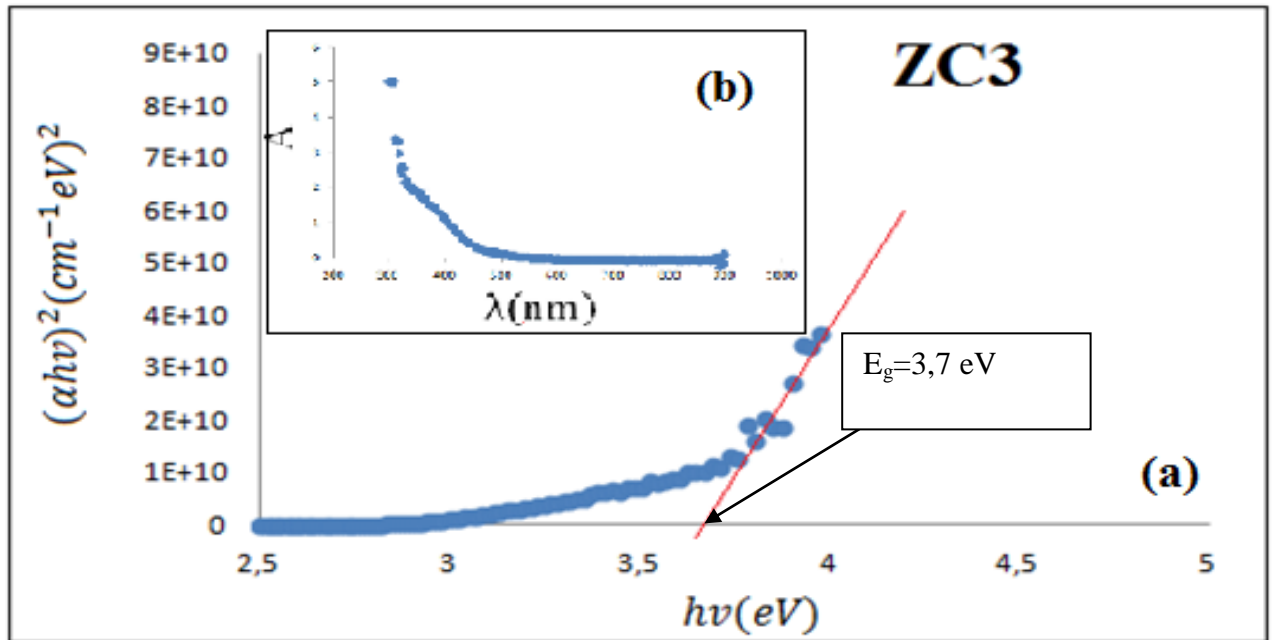
Şekil 5.2 (a) $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafikleri ve (b) ZC0 filminin oda sıcaklığındaki (~ 300 K) absorbans spektrumları.



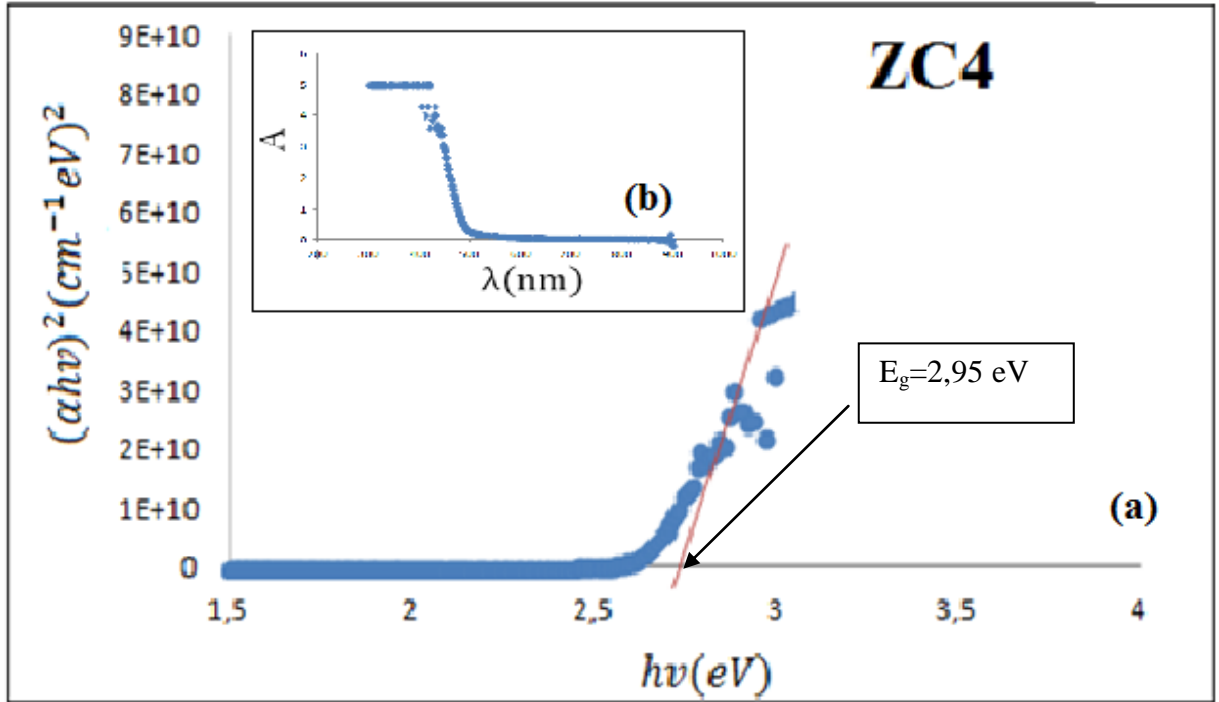
Şekil 5.3 (a) $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafikleri ve (b) ZC1 filminin oda sıcaklığındaki (~ 300 K) absorbans spektrumları.



Şekil 5.4 (a) $(ahv)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri ve (b) ZC2 filminin oda sıcaklığındaki ($\sim 300\text{K}$) absorban spektrumları.



Şekil 5.5 (a) $(ahv)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri ve (b) ZC3 filminin oda sıcaklığındaki ($\sim 300\text{K}$) absorban spektrumları.



Şekil 5. 6 (a) $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafikleri ve (b) ZC4 filminin oda sıcaklığındaki ($\sim 300\text{K}$) absorbans spektrumları.

Elde edilen $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ filmlerinin yasak enerji aralıklarının değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Kadmiyum katkısının artmasına göre ZnS filmlerinin yasak enerji aralığında ciddi azalan veya artan yönde bir değişimin olmadığı görülmektedir.

Çizelge 5.1 Elde edilen $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ filmlerinin yasak enerji aralıkları.

Materyal	ZC0	ZC1	ZC2	ZC3	ZC4
E_g (eV)	2,98	3,34	3,93	3,7	2,95

Elde edilen Cd katkılı ZnS filmlerin absorbans spektrumlarının aldığı cihazın fotoğrafı (200-1100 nm) Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7 Absorbans spektrum spektrometresi ile aldığı spektrofotometer cihazının fotoğrafı.

5.4. $Zn_{1-x}Cd_xS$ Filmlerinin Fotolüminesans Spektrumları

Herhangi bir kaynaktan yayılan UV-vıS ışınının madde tarafından absorplanması sonucu, bu madde içerisindeki atom veya molekülleri kendisini uyaran ışığın enerjisinden daha düşük enerjili, görünür bölgede ışık yayarak taban durumuna dönmesine fotolüminesans olayı adı verilir.

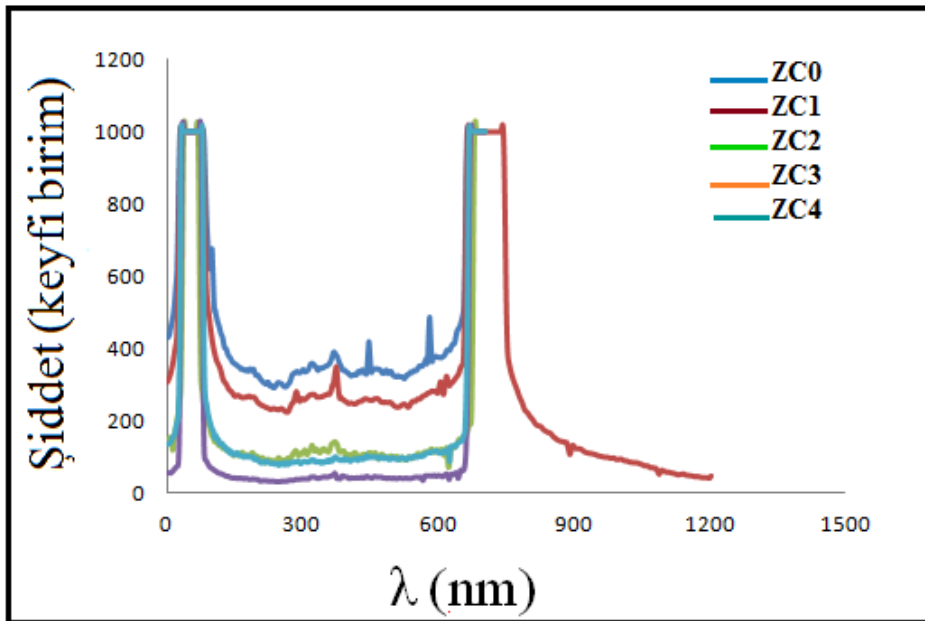
Işık ile uyarılan bir madde atomları veya molekülleri, absorpladığı enerjinin bir kısmını veya tamamını uzun veya kısa sürede görünür bölgede ışık yayarak, taban durumuna geçer. Eğer fotolüminesans olayına sebep olan ışık ortadan kalktıktan sonra atom ve moleküllerin taban durumuna uzun sürede (10^{-6} - 10^2 s) dönüyorsa fosforesans, kısa sürede (10^{-10} - 10^{-6} s) gerçekleşiyorsa floresans olarak adlandırılmaktadır.

Bu bölümde Pl spektrumlarını inceleyerek kadmiyum katkısının fotolüminesans üzerindeki etki araştırılmıştır. Bu spektrumlar Şekil 5.8’de verilmiştir. Bu spektrumlardan ZnS filmine ait PL spektrumu incelendiğinde 325 nm ve 650 nm dalgaboylarında şiddetli iki pik dikkat çekmektedir. Bu şiddetli pikler malzemenin üzerine gelen ışığın malzeme

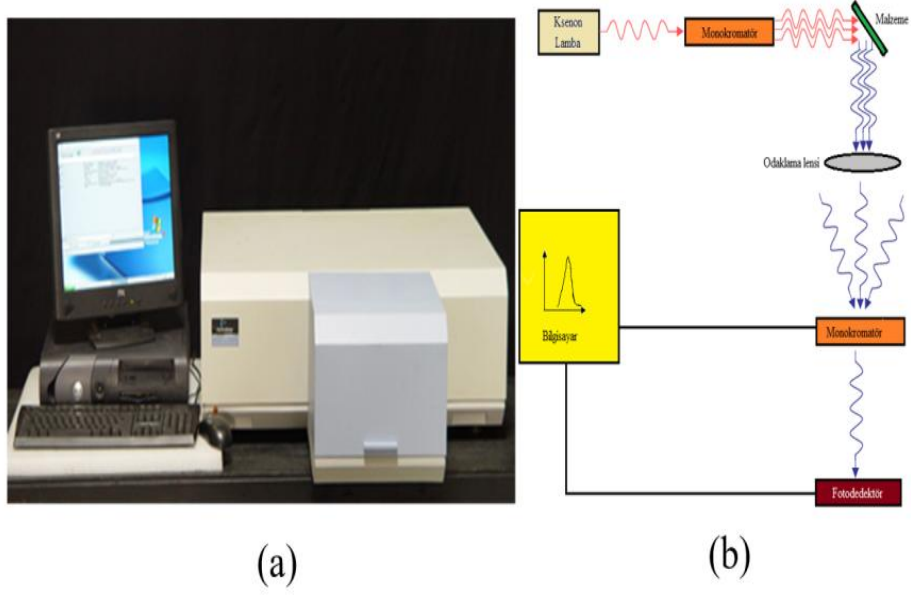
üzerinden yansıdığını gösteren kuvvetli Rayleigh saçılmasına aittir. Kadmiyum elementinin yapıya girmesi ile bu piklerin durumu buna paralel olarak değiştiği görülmektedir.

Kadmiyum katkısının artması ile fotoluminesans spektrumlarında ZnS ye paralel olarak pik şiddetlerinde değişimin olduğu belirlenmiştir. Özellikle kristalin yapısı ile ilgili olan, UV emisyonunu temsil eden kırmızı ve mavi pikin diğer piklerden farklı olduğu görülmektedir. Bu durum ZC1 filminin kristal yapısı ile ZC0'in yapısı ile kıyaslandığında daha iyi olduğunu söyleyebiliriz.

XRD desenleri de bunu desteklemektedir. Mavi emisyonunu temsil eden piklerin şiddeti armıştır. Özellikle ZC2, ZC3 ve ZC45 filmlerinin kadmiyum etkisi ile bozulduğunu, kusur yoğunluklarının arttığını tahmin etmekteyiz. Sonuç olarak Şekil 3.8' deki mavi (ZC0) ve kırmızı pikleri (ZC1) numunelerdeki kusur yoğunluğunu diğer numunelere göre yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Emin olmamakla birlikte, buna sülfür boşluklarının buna sebep olduğunu ya da çinko atomlarının ara atom olarak yapı içerisinde yer alabileceğini söyleyebiliriz. Şekil 5.9'da $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerin fotoluminesans spektrometre cihazı ve şematik diyagramı verilmiştir.



Şekil 5.8 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin fotoluminesans spektrumu.



Şekil 5.9 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerin fotolüminesans spektrometre cihazı ve şematik diyagramı.

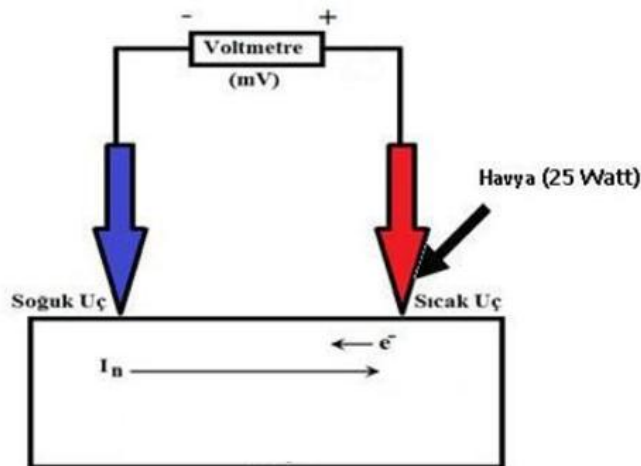
6. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER

6.1 Giriş

Bu bölümde $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 < x < 40$ ml) filmlerinin elektriksel özdirenci ve iletkenlik türü belirlenmiştir. Özdirenç değerleri için sıcak-uç tekniği ve özdirenç değerlerini belirlemek için de dört-uç tekniği kullanılmıştır.

6.2 Sıcak Uç Tekniği

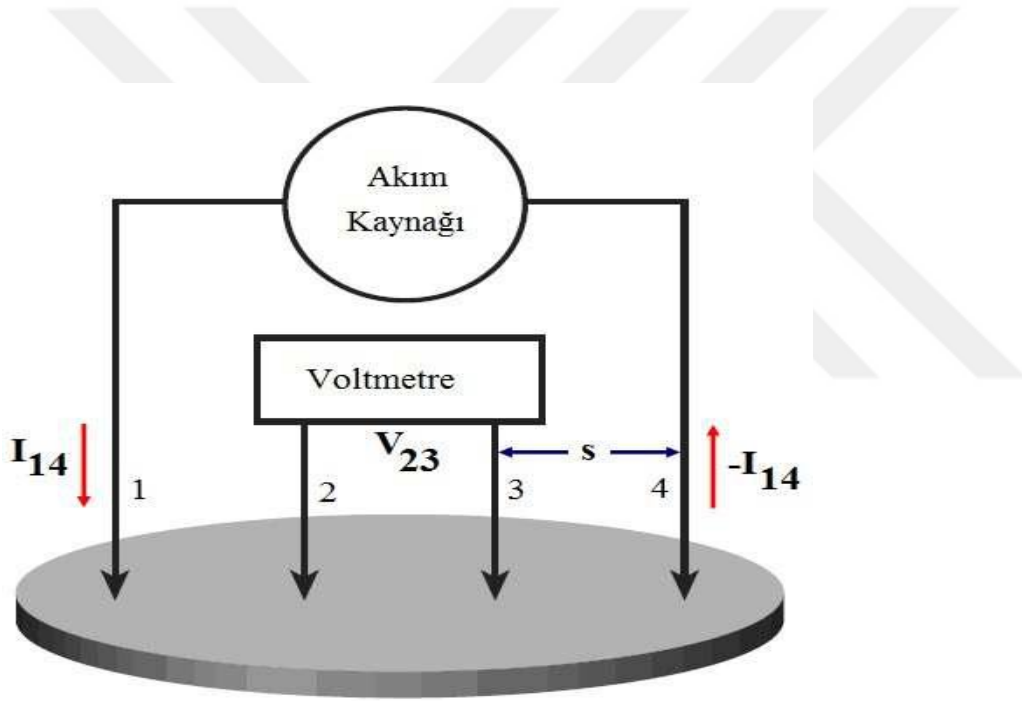
Sıcak uç tekniği bir hava ve standart bir voltmetre (mV, mertebesine ayarlanmış) yardımıyla yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlik tiplerini belirlemek için kullanılan basit bir yöntemdir. Isıtılan hava numune yüzeyine yaklaştırılarak bir sıcak uç elde edilir. Yaratılan sıcaklık değişimi sonucunda oluşturulan ısıl elektromotor kuvvetin işareti taşıyıcı tipi hakkında bilgi verir. Sıcak uç tekniğinin şematik gösterimi Şekil 6.1'de verilmiştir (Schroder, 1990).



Şekil 6.1 Sıcak uç tekniği (Schroder, 1990).

6.3 Dört Uç Tekniği

Dört uç tekniği ilk olarak 1916 yılında Wenner tarafından, dünyanın öz direncini ölçmek amacıyla tasarlanmıştır ve Jeofizikte Wenner metodu olarak bilinir. Dört uç tekniği 1954 yılında Valdes tarafından yarıiletken silisyumun öz direnç ölçümleri için kullanılmıştır. Bu teknikte uçlar genel olarak eşit aralıklarla düzenlenmiştir fakat daha farklı dizilimler de mümkündür. Şekil 6.2 'de elektriksel öz direnç ölçümünde kullanılan dört uç tekniğinin şematik gösterimi verilmektedir (Dieter, 1999).



Şekil 6.2 Dört uç tekniği ile öz direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi (Dieter, 1999).

Dört uç tekniğinde uçlardan ikisi akım kaynağı olarak kullanılırken, diğer ikisi gerilimi ölçmek için kullanılır. Gerilimi ölçmek için kullanılan tellerden akım geçemeyeceği için, bu teller üzerinde ve bağlantı ara yüzeyleri üzerinde gerilim düşmesi olmayacaktır. Böylece, bu uçlardan elde edilecek gerilim sadece malzemedeki akım geçmesi nedeniyle oluşur. Burada dikkat edilmesi gereken nokta gerilimin ölçüldüğü uçlar arasındaki numune direncinin, gerilim değerini ölçen cihazın iç direncine göre çok küçük olması gerektiğidir. Aksi durumda ölçüm cihazından da akım geçeceği için cihaz ve

numune paralel bağılı iki direnç gibi çalışacaktır. Bu durum, ölçümün hatalı olmasına yol açar ve yalıtkan olan numunelerde direnç çok büyük olduğundan daha dikkatli olunması gerekir (Yılmaz, 2005).

6.4 $Zn_{1-x}Cd_xS$ Filmlerinin Elektriksel Özdirençleri

$Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin elektriksel özdirençleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan "Keitley2601 A System Sourcemeter" cihazı kullanılarak dört-uç yöntemi ile belirlenmiştir. Tüm filmlerin dört uç tekniği ile belirlenen özdirenç değerleri ve sıcak uç tekniği ile belirlenen elektriksel iletkenlik tipleri Çizelge 6.1'de verilmektedir. Çizelge 6.1'den ZnS filmlerinin elektriksel özdirenç değerlerinin yüksek olduğu ve Cd elementinin eklenmesi ile özdirenç değerlerinin azaldığı görülmektedir. Buradan ZnS filmlerinin elektriksel iletkenlikleri üzerinde Cd elementinin olumlu bir etki yarattığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin dört uç tekniğinde düzlemsel formda ölçüm yapıldığı için filmlerin yüzey özellikleri elektriksel özellikleri etkileyecektir. Yüzey pürüzlüğü fazla olan malzemelerde yüzey saçılmaları daha fazla olabileceği için özdirenci arttırabilir. Ayrıca filmlerin kristalleşme seviyesi ve kusurlar da elektriksel iletkenliği etkiler.

Çizelge 6.1 $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin özdirenç değerleri ve elektriksel iletkenlik tipleri.

MATERYAL	ρ (Ω -cm) $\times 10^6$	Elektriksel İletkenlik türü
ZC0	1,10	n-tipi
ZC1	1,20	n-tipi
ZC2	1,08	n-tipi
ZC3	1,14	n-tipi
ZC4	1,33	n-tipi

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Fotovoltaik güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanımı düşünülen ZnS filmlerinin yüksek özdirençli ($1,64 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$) olması, kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu çalışmada $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($0 < x < 40\text{ml}$) filmleri payreks mikroskop cam tabanlar üzerine ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği (UKP) ile yaklaşık $350 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklıklarında elde edilmiştir.

ZnS içerisini dört farklı oranda kadmiyum katkılanarak ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$; $0 \leq x \leq 40 \text{ ml}$) filmleri $350 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilerek, bazı elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri incelenmiştir. Kalınlıkları ortalama olup, $0,36-2,45 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Bu kalınlık değerleri filmlerin homojen olmadığını göstermektedir. Ölçüm için seçilen filmler genellikle püskürtme konisinin merkezi veya merkezine yakın olan bölgelerden alınmıştır.

Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile sulu çözeltilerden katı elde edilen katkısız ve kadmiyum katkılı ZnS filmlerinin yasak enerji aralıkları, optik metodu ile $2,85-3,93 \text{ eV}$ aralığında bulunmuştur. Filmlerin optik bant geçişlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinin eğiminin lineerliğinden direkt bant yapılı olduğu belirlenmiştir. Kadmiyum katkısının artışına göre ZnS filmlerinin yasak enerji aralığında azalan veya artan yönde bir artışın olmadığı görülmektedir.

Özdirenç değerleri, $1,08-1,33 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ aralığında dört uç tekniği ile belirlenmiştir. Her iki ölçüm de oda sıcaklığında alınmıştır. Filmlerin kalınlıkları $0,36-2,45 \mu\text{m}$ aralığında ölçülmüştür. Kadmiyum katkılamanın ZnS filmlerinin özdirenç değerleri üzerine düzgün azalış görülmemiştir.

Üretilen kadmiyum katkılı ve katkısız ZnS filmlerinin elektriksel iletkenlik türleri, sıcak uç tekniği (hot probe technique) kullanılarak, n-tipi yapıda oldukları belirlenmiştir.

Üretilen filmlerin yapısal özellikleri toz tekniği ile alınan XRD difraksiyon desenleri ve ASTM kartları kullanılarak incelenmiştir. İki faz oluşmuştur birincisi ZnS ve ikincisi CdS dür. Polikristal yapıda oluşan filmlerin tane boyutları 218,03-480,56 nm arasında değişmektedir. Her iki fazında kübik yapıda oluştuğu ve kristal yapı açısından en iyi oluşan ZC1 ($Zn_{40}Cd_{10}S_{50}$) numunesidir. Kadmiyum konsantrasyonu artarken ZnS yapısının bozulduğu görülmüştür. Bunu hem OPM, SEM ve AFM yüzey görüntüleri hem de XRD desenleri doğrulamaktadır.

Bu çalışma da ZC1 ($Zn_{10}Cd_{40}S_{50}$) filminin bu açıdan bakıldığında kristalleşme derecesinin en iyi olduğu görülmektedir. Kadmiyum oranının artmasıyla kristal yapının bozulduğu görülmektedir.

AFM, OPM ve SEM ile filmlerin yüzey durumları incelenmiştir. Üç boyutlu AFM yüzey görüntülerinden nano yapısının değişimi aratan kadmiyumun miktarına göre homojenlik gözlenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile artan kadmiyum miktarına göre yüzey görüntülerindeki değişimi ve elementel kimyasal analizleri (EDS) ile analizler yapılmıştır.

Artan kadmiyum miktarına göre, ZnS filmlerinin içerisinde kadmiyum hem elementel hem de atomik olarak baskın olduğu görülmüştür. Sülfürde bu kadmiyum oranına bağlı olarak değişmektedir. Çünkü çözüldüden katı filmlerin elde edilmesi esnasında sıcak taban üzerinde kimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bunun neticesinde hiç bir elementin ZnCdS üçlü bileşiğinin içerisindeki elementlerin yüzde olarak elementel ve atomik olarak beklenen düzeyde olamayacaktır. Bu üçlü yapı içerisinde hem Zn hemde S elementleri kadmiyuma göre azalış göstermişlerdir.

Optik mikroskop görüntülerin de ise kadmiyum artarken yüzey renklerinin yeşil tonunda olduğu ve artan kadmiyum oranına göre yüzey görüntülerinde bozulmaların meydana geldiği açık bir şekilde görülmektedir. XRD desenleri de ZC3 ve ZC4 filmleri için bozulmanın olduğunu desteklemektedir.

$Zn_{10}Cd_{40}S_{50}$ numunesi için filminin hem kristal yapısının (XRD deseninden) hem de yüzey durumunu önemli ölçü de bozulduğunu göstermektedir. Kadmiyum katkısının artması ile $Zn_{20}Cd_{20}S_{50}$ ve $Zn_{10}Cd_{40}S_{50}$ filmlerinin yüzey durumlarındaki tane yapıların bozulduğu açık bir şekilde görülmektedir.

Elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 < x < 40$ ml) filmlerinin tane boyutları, 218,03-480,570 nm, dislokasyon yoğunlukları, $4,33 \times 10^{-8}$ - $2,04 \times 10^{-8}$ (\AA) $\times 10^{-2}$ ve mikro gerilmeleri 224,63-10719,72 arasında değişmektedir.

XRD desenlerindeki pik sayılarının fazla oluşu yansıma düzlemlerinin fazlalığının bir işareti olup, filmlerin polikristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Eğer pik sayısı az, yarı pik genişlikleri oldukça küçük ve şiddeti yüksek ise kristal yapının iyi kristalleşmiş olduğunu söyleyebiliriz.

Elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ EDS sonuçları incelendiğinde, başlangıç çözeltisinin elementleri beklendiği gibi filmin yapısında Zn ve S elementlerinin mevcut olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, en düşük R_q , R_a ve R_{pv} pürüzlülük değerleri ZC10 filmlerine ait olduğundan bu filmlerin tanelerini yüzeye daha homojen dağıldığını, yükseltelerin (tepeciklerin) birbirine daha yakın olduğunu ve sıkı paketlenmiş tanelerden oluştuğunu söyleyebiliriz.

Bu çalışmada, ZnS filmlerine Cd katkılanarak elde edilen filmlerin optiksel, elektriksel, yapısal ve yüzey özellikleri incelenmiştir. En uygun katkı oranının %10 oranında kadmiyum katkılı olan filmlerin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu filmlerin fotovoltaik güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılabilceğini düşünmekteyiz.

Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 < x < 40$ ml) yarıiletken filmlerinin kalınlıkları homojen değildir. Çünkü daha önceki ve bu

çalışmalarımızda sabit taban kullanılmıştır. Bu nedenle elde edilen film kalınlıkları ve yüzey pürüzlülükleri homojen olmamaktadır.

ZnS numunelerinin öz dirençlerinin yüksek ve ışığa karşı duyarlılığının düşük olması farklı elementler katkılanarak, bu numunelerin fotovoltaik güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılabilir. ZnS filmlerinin yasak enerji aralığının yüksek olması güneş spektrumunun görünür bölgesinin ortalarına düşürülmesi, için uygun oranlar da, kadmiyum, kobalt, indiyum, demir gibi elementlerin kullanılması, bu materyalin fotovoltaik güneş pillerinde bir pencere materyali olarak kullanılabilceğini söyleyebiliriz.

Kimyasal püskürtme tekniğinde filmlerin oluşturduğu tabanların ileri-geri, döner tabanların kullanılması, kalınlıklarının daha homojen ve kristalleşme derecesinin iyi olacağını söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akyüz, İ., 2000, Püskürtme Tekniği İle Elde Edilen Zn_{1-x}Cd_xS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 67s (Yayınlanmamış).
- Alaçakır, B., Güneş Pilleri, Çevre ve Enerji Kongresi, Ankara, 277-282, 5-7 Haziran 1997.
- Atay,F., 2002, Cd_{1-x}Ni_xS Filmlerinin Elektriksel , Optiksel, Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 145s.
- Bagul S. V.,Chavhan S. D. ve Sharma R. 2007, Growth and Characterization of Cu_xS (x=1.0, 1.76 ve 2.0) Thin Films Grown by Solution Growth Technique (SGT), Journal of Physics and Chemical of Solids, 68, 1623-1629.
- Cullity, B. D., 1996, X-Işımları Difraksiyonu (Çeviren: Sümer A.), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Cullity, B. D. and Stock, S. R. 2001 Elements of X-Ray Diffraction. Prentice Hall, Upper, Saddle River.
- Derin H. 1997, Vakumda Buharlaştırma Yöntemiyle Hazırlanan Cu ve Au Yüzeyleri Üzerindeki Isısal Cu₂O önce Filmlerinin Optik Özellikleri Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 45s.
- Dieter, K. S., 1999, Semiconductor Material and Device Characterization, Interscience Publicatio New York, 598p.
- Engin, M., 2006, Cu:ZnO Filmlerinin Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 82s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gonzalez, A. E. J. And Santiago, S. G., 2007, Structural and Optoelectronic, Characterization of TiO₂ Films Prepared Using the Sol-gel Technique, Semiconductor Science and Technology , 22, 7, 9-16p.
- Gündüz, E., 1999, Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:100, İzmir, Türkiye.
- Kumar H., Renu Rani, Raj K. Salar, 2010, The European Conference of Chemical Engineering, and European Conference of Civil Engineering, and European Conference of Mechanical Engineering, and European Conference on Control (ECCE-10), 30 Nov.- 2 Dec., 2010, Tennrife Inslan, Spain 88-94.
- Hook, J.R., Hall, H.E., 1999, Katıhal Fiziği, (Çevirenler: Köksal, F., Altunbaş, M., Dinçer, M., Başaran, E), Literatür Yayıncılık, İstanbul, 467s.
- Ilenikhena, P. A. 2008, Optical Characterization and Possible Solar Energy Applications of Improved Solution Grown Cobalt Oxide (CoO) Thin Film at 300 K African Physical Review, Nigeria
- Ilıcan, S. and Zor, M., 2001 .Structural and Optical Properties of Cd_{0,22}Zn_{0,79}S Films Produced by Spray Pyrolysis Method, Anad. Uni. J. Sci. and Tech., 4, 1, 47-52. Kittel, C., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, Bilgi Tek Yayıncılık, İstanbul, 433s.
- Koelmans, H., 1971, Application of Semiconducting Thin Films, Thin Solid Films, 8,19-33.
- Köse, S., 1993, Spray Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen Zn_{1-x}Cd_xS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 111s (Yayınlanmamış).
- Ketenci, E., 2010, CdO: F Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 114s (Yayınlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kırmızıgül, F., 2008, CdO Filmlerin Püskürtme Tekniği ile Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 108s.
- Kumar, H., Rani, R., 2013, International Letters of chemistry, Physics and Astronomy,14, 26-36.
- Krebs, F.C., 2008 , Polymer Photovoltaics A Practical Approach 1, Washington USA: SPIE Press, 1-9
- Martin R. W. and Strobel O. A. 2000, "Optical Properties of Semiconductors" 30. ASEE/IEEE Frontiers in Education Conference, Kansas City The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 728p.
- Omar, M. A., 1975, Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 669p.
- Özer, T., 2010, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmlerinin Bazı Fiziksel, Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 112s (Yayınlanmamış).
- Öztürk, H. Y., 2010, Co Katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 53s (Yayınlanmamış).
- Özkan Ş., 2007, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 254s. (Yayınlanmamış).
- Pankove, J.I., 1971 Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, Inc. New York

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Patil, P. S., 1999, Versatility of Chemical Spray Pyrolysis Technique, *Materials Chemistry and Physics* 59, 185-198.
- Peker, M., 2000, Ultrasonik Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilen $Cd_{1-x}Sn_x$ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 142s (Yayınlanmamış).
- Peksöz, A., 2016, Güneş Pili Uygulamaları için CdTe Yarıiletken İnce Filmlerin Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilmesi, *Dergi* <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/236540> adresinden alındı.
- Polat, M., 2012, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Mn Katkılı CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir
- Rastogi, A. C. and Salkalachen S., 1982, Optical Absorption Behaviour of Evaporated Cu_xS Thin films *Thin Solid Films*, 97, 191-199.
- Skoog, D. A., 2000, *Analytical Chemistry. An Introduction* Emily Barrosse, New York.
- Xia, X. H., Tu, J. P. and Zhang, J., Xiang, J. Y., Wang, X. I., Zhao, X. B., 2010, Fast Electrochromic Properties of Self-Supported Co_3O_4 Nanowire Array Film, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 96, 386-389.
- Yılmaz, S., 2005, Dy_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 , Katkılanmış $\beta-Bi_2O_3$ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları ve Katıhal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 187s.
- Ziman J. M., 1972, *Principles of The Theory of Solids* (2nd ed.), Cambridge University, England, 435p.
- Zor, M., 1982, Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen $AgInS_2$ Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri, Ankara.