

SPRAY-PYROLYSIS YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN
CdS_xSe_{1-x} FİLİMLERİNİN BAZI
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

ÖMER ÖZBAŞ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

1993

28602

SPRAY-PYROLYSIS YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN
CdS_xSe_{1-x} FİLİMLERİNİN BAZI
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Ömer ÖZBAŞ

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
FİZİK Anabilim Dalı
KATİHAL FİZİĞİ Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR

1993

Ömer ÖZBAŞ'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "SPRAY PYROLYSIS YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN CdS_xSe_{1-x} FİLİMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

18/10/1993

DANIŞMAN: Prof. Dr. Muhsin ZOR



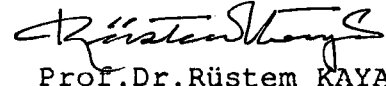
Üye: Prof. Dr. Özcan ÖKTÜ



Üye: Prof. Dr. Ö. Asım SAÇLI



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 2.4. KASIM 1993.gün ve 364.-16.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Rüstem KAYA

Enstitü Müdürü

Enstitümüz, Anadolu Üniversitesine bağlı iken
10.8.1993 tarih ve 496 sayılı KHK ile
Osmangazi Üniversitesine bağlanmıştır.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖZET

II-VI-VI elementlerinden oluşan CdS_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) filimleri spray-pyrolysis yöntemiyle elde edilmiştir.

Filimler elde edilirken 225-335°C arasında beş farklı taban sıcaklığı ve aralıkları 0,25 olan beş farklı çözelti konsantrasyonu tercih edilmiştir. Filimler hava ortamında tavllanmış, bazı fiziksel özellikleri tavlama öncesi ile tavlama sonrası olarak karşılaştırılmıştır.

Filimlerin iletkenlik türü hot-probe tekniği ile n-tipi olarak belirlenmiştir. Elektriksel ölçümler 5 mW/cm² 'lik aydınlatma şiddeti altında yapılmış ve filimlerin özdirençleri 10¹-10³ ohm-cm mertebesinde hesaplanmıştır. Akım-voltaj karakteristikleri, taban sıcaklıkları arasında karşılaştırma yapılarak, değerlendirildiğinde 250±5°C ve 275±5°C taban sıcaklıklarında elde edilen filimlerin fotoiletkenliklerinin daha iyi olduğu gözlenmiştir. 250±5°C taban sıcaklığında elde edilen filimler hava ortamında, beş farklı sıcaklıkta, yarım saat süre ile tavlama yapılmıştır. Tavlama sonucunda CdS, CdS_{0,75}Se_{0,25}, CdS_{0,5}Se_{0,5} filimleri en iyi fotoiletkenliği 450±25°C tavlama sıcaklığında göstermişlerdir.

Filimlerin optik özellikleri oda sıcaklığında 200-900 nm arasında değişen absorpsiyon grafiklerinden elde edilmiştir. $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 'ya göre grafiklerinden direkt enerji-bant aralığına sahip oldukları belirlenmiştir. CdS filimlerin yasak enerji aralıkları taban sıcaklığına bağlı olarak 2,42-2,44 eV arasında, CdSe filimlerin ise 1,72-1,75 eV arasında hesaplanmıştır. Tavlama yapılan 250±5°C taban sıcaklığındaki filimlerde yasak enerji aralıklarının önemli bir değişim göstermediği gözlenmiştir.

X-ışını kırınım desenlerinden filimlerin polikristal oldukları, CdS ve CdSe filimlerin hekzagonal faza ait olduğu, diğer filimlerde ise, genelde hekzagonal ve monoclinic yapılara rastlanmıştır. 250±5°C taban sıcaklığında elde edilen filimlerin tavlama sonucundaki kırınım desenlerinden, bazı CdS piklerinin 450±25°C tavlama sıcaklığında, diğer tavlama sıcaklıklarına göre küçüldüğü gözlenmiştir.

Filimlerin yüzeyleri bir optik mikroskopla taranarak çekilen fotoğraflarında siyah lekeler görülmüştür.

SUMMARY

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) films were obtained by using spray-pyrolysis method.

Five different substrate temperatures and five different solvent concentrations were used at 225–335°C to obtain these films. The films were thermally processed. Some physical properties of films were compared before and after annealing.

The type of conductivity of films were determined as n-type. Electrical measurements were carried out under illumination of 5mW/cm². Resistivity of films were calculated as 10¹–10³ ohm-cm.

Films obtained at 250±5°C and 275±5°C substrate temperatures showed better photoconductivity compared to those obtained at substrate temperatures in terms of current-voltage characteristics of the films. Films obtained at 250±5°C substrate temperature were thermally processed for half an hour in a special furnace at five different temperatures. At the end of thermal processing, CdS, CdS_{0,75}Se_{0,25} and CdS_{0,5}Se_{0,5} showed the best photoconductivity at annealing temperature of 450±25°C. The optical properties of films were obtained from absorption spectra between 200 and 900 nm at room temperature. $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ diagrams indicated that the films have direct energy gap. The forbidden energy gaps of CdS and CdSe films were 2,42–2,44 eV and 1,72–1,75 eV, respectively depending on substrate temperatures. The forbidden energy gaps of the films obtained at 250±5°C substrate temperature which were thermal processed didn't show any significant change with annealing temperature.

X-ray diffraction patterns indicated that CdS and CdSe have hexagonal structure, the rest have generally hexagonal and monoclinic. Some of the CdS peaks seen in the films obtained at 250±5°C substrate temperatures observed to become smaller at annealing temperature of 450±25°C than the other annealing temperatures.

The optical micrographs of the films showed some black spots on the surface.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için bana gerekli izini veren Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yöneticilerine, maddi ve manevi desteğini hiç bir zaman esirgemeyen, her konuda olduğu gibi tezimin hazırlanması süresince beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Prof.Dr. Muhsin ZOR'a, Fizik Bölümü öğretim üye ve yardımcılara, şükran ve teşekkürü bir borç bilirim.

Filimlerin absorpsiyon grafiklerinin çekilmesinde gerekli izini veren Kimya Bölümü eski başkanı sayın Prof.Dr. Cemil ÖĞRETİR'e, yeni başkanı sayın Prof.Dr.D. Lâle ZOR'a, grafikleri çeken sayın Öğr.Gör. Necmettin CANER'e, filimlerin yüzey fotoğraflarının çekilmesine yardımcı olan Biyoloji Bölümü Araştırma Görevlisi sayın Atilla OCAK'a, x-ışınları kırımın desenleri için gerekli izini veren Hacettepe Üniversitesi Yer Bilimleri Enstitüsü öğretim elemanlarına ve kırınım desenlerini çeken sayın Vahdet KULAKSIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Danışman hocamla beraber konuların tartışmalarını yaptığım değerli arkadaşlarım sayın Öğr.Gör. Salih KÖSE ve sayın Öğr. Gör. Şadan KORKMAZ'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER**Sayfa No**

ÖZET.....	I
SUMMARY.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
TABLolar LİSTESİ.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	XIII

BÖLÜM I**GİRİŞ VE AMAÇ**

1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletkenler.....	2
1.2.1. Kristal Oluşumu ve Bantlar.....	2
1.2.2. Fermi Enerji Düzeyi.....	3
1.2.3. Has (Intrinsic) Yarıiletkenler.....	4
1.2.4. Katkılı Yarıiletkenler.....	5
i) n-tipi Yarıiletkenler.....	5
ii) p-tipi Yarıiletkenler.....	6
1.2.5. Elektron İstatistiği.....	7
1.2.6. Taşıyıcı Yoğunlukları.....	9
1.2.7. İletkenlik, Mobilite ve Özdirenç.....	10
1.2.8. Absorpsiyon.....	11
1.2.9. Bantlar Arası Elektronik Geçişler.....	12
i) Direkt Geçiş.....	12
ii) Endirekt Geçiş.....	13
1.2.10. Yarıiletken Bileşikler.....	14
i) İkili ve Üçlü Bileşikler.....	15
1.3. CdS _x Se _{1-x} Materyali.....	18
1.4. Bu Çalışmanın Amacı.....	18

BÖLÜM II**CdS_xSe_{1-x} FİLİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ**

2.1. Giriş.....	20
2.2. Spray-Pyrolysis Yöntemi.....	20
2.2.1. Püskürtme (spray) Odası.....	20

2.3. CdS _x Se _{1-x} Filimlerinin Elde Edilmesi.....	22
2.3.1. Çözeltinin Hazırlanışı.....	22
i) CdCl ₂ +H ₂ O Çözeltisi.....	22
ii) H ₂ NCSNH ₂ (tioüre) Çözeltisi.....	23
iii) (CH ₃) ₂ NC(Se)NH ₂ (1,1 dimetil,2 selenüre) Çözeltisi.....	23
2.3.2. Sıcaklık Kontrolü, Seçilen Sıcaklıklar ve Çözelti Konsantrasyonları.....	23
2.3.3. Çözelti Akış Hızı(spray-rate), Püskürtme Basıncı ve Püskürtme Odası.....	23
2.3.4. Püskürtücü(spray-head).....	24
2.3.5. CdS _x Se _{1-x} Filimler.....	25
2.3.6. Elde edilen CdS _x Se _{1-x} Filimlerinin Kalınlıkları.....	26
2.4. CdS _x Se _{1-x} Filimlerinin Elde Edilmesinde Kullanılan Diğer Yöntemler.....	27
i) Termal Evaporation Yöntemi.....	27
ii) Cathodic Sputtering Yöntemi.....	28
iii) Chemical Electrodeposition Yöntemi.....	28

BÖLÜM III

ELDE EDİLEN CdS _x Se _{1-x} FİLİMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	
3.1. Giriş.....	30
3.2. CdS _x Se _{1-x} Filimlerinin İletim Türü ve Öz dirençleri....	30
3.3. CdS _x Se _{1-x} Filimlerinin Akım-Voltaaj Karakteristikleri..	31
3.3.1. CdS Filimleri.....	31
3.3.2. CdS _{0,75} Se _{0,25} Filimleri.....	32
3.3.3. CdS _{0,5} Se _{0,5} Filimleri.....	33
3.3.4. CdS _{0,25} Se _{0,75} Filimleri.....	33
3.3.5. CdSe Filimleri.....	34
3.4. Tavlanmış Filimlerin Akım-Voltaaj Karakteristikleri....	35
3.4.1. Tavlanmış CdS Filimi.....	35
3.4.2. Tavlanmış CdS _{0,25} Se _{0,75} Filimi.....	36
3.4.3. Tavlanmış CdSe Filimi.....	36

BÖLÜM IVELDE EDİLEN CdS_xSe_{1-x} FİLİMLERİNİN ABSORPSİYON GRAFİKLERİ

4.1. Giriş.....	38
4.2. Elde edilen CdS_xSe_{1-x} Filimlerinin Absorpsiyon Grafikleri.....	39
4.2.1. 225±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler.....	39
4.2.2. 250±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler.....	40
4.2.3. 275±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler.....	41
4.2.4. 300±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler.....	41
4.2.5. 335±8°C Taban Sıcaklığındaki Filimler.....	42
4.3. CdS_xSe_{1-x} Filimlerinin Tavlamadan Sonraki Absorpsiyon Grafikleri.....	50

BÖLÜM VELDE EDİLEN CdS_xSe_{1-x} FİLİMLERİNİN X-IŞINLARI KIRINIM DESENLERİ

5.1. Giriş.....	62
5.2. CdS_xSe_{1-x} Filimlerinin kırınım desenleri.....	62
5.2.1. 225±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler.....	62
5.2.2. 250±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler.....	63
5.2.3. 275±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler.....	64
5.2.4. 300±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler.....	64
5.2.5. 335±8°C Taban Sıcaklığındaki Filimler.....	65
5.3. Tavlanmış Filimlerin Kırınım Desenleri.....	72

BÖLÜM VIELDE EDİLEN CdS_xSe_{1-x} FİLİMLERİNİN YÜZEY FOTOĞRAFLARI

6.1. Giriş.....	75
6.2. CdS_xSe_{1-x} Filimlerinin Yüzey Fotoğrafları.....	75

BÖLÜM VII

SONUÇ VE TARTIŞMA.....	81
KAYNAKLAR.....	85

ÖZGEÇMİŞ

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Bazı elementlerin Fermi enerji değerleri.....	4
Tabla 1.2. Si ve Ge'un mobiliteleri (300 K).....	11
Tablo 2.1. Elde edilen CdS_xSe_{1-x} filimlerinin kalınlık ve yoğunlukları.....	27
Tablo 3.1. CdS_xSe_{1-x} filimlerinin öz direnç değerleri.....	31
Tablo 4.1. $225\pm 5^\circ C$ taban sıcaklığında elde edilen filimlerin yasak enerji aralıkları.....	40
Tablo 4.2. $250\pm 5^\circ C$ taban sıcaklığında elde edilen filimlerin yasak enerji aralıkları.....	41
Tablo 4.3. $275\pm 5^\circ C$ taban sıcaklığında elde edilen filimlerin yasak enerji aralıkları.....	41
Tablo 4.4. $300\pm 5^\circ C$ taban sıcaklığında elde edilen filimlerin yasak enerji aralıkları.....	42
Tablo 4.5. $335\pm 8^\circ C$ taban sıcaklığında elde edilen filimlerin yasak enerji aralıkları.....	42
Tablo 4.6. Elde edilen CdS_xSe_{1-x} filimlerinin $350\pm 25^\circ C$ sıcaklıkta tavlandıktan sonra, hesaplanan E_{g_1} yasak enerji aralıkları.....	50
Tablo.5.1. CdS filimlerinin hegzagonalite parametreleri H(%) ve fotoiletkenlikleri σ	66

Şekil 1.1. Karbonun enerji-bant yapısının atomlar arası uzaklığa göre değişimi.....	3
Şekil 1.2. Has yarıiletkenlerin enerji-bant diyagramları (a) T=0 K (b) T>0 K.....	4
Şekil 1.3. Si Kristaline katkılanmış As atomu.....	6
Şekil 1.4. Si Kristaline katkılanmış In atomu.....	7
Şekil 1.5. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu.....	8
Şekil 1.6. Direkt geçiş ($\Delta k=0$).....	13
Şekil 1.7. Endirekt geçişlerde fonon yayılması veya absorplanması ($\Delta k \neq 0$).....	13
Şekil.1.8. (a) Kübik (b) Hekzagonal kristal yapı.....	16
Şekil 1.9. I-III-VI ₂ ve I-IV-V ₂ yarıiletken bileşiklerin IV. grup elementlerinden elektron-atom oranı 4 'ü koruyarak oluşumları.....	17
Şekil 1.10 I-III-VI ₂ bileşiğinin tetragonal (chalcopyrite) yapısı.....	17
Şekil 2.1 Spray-pyrolysis sistemi.....	20
Şekil 2.2. Sıcak tabanlar üzerine düşen damlaların pyrolysis olması.....	21
Şekil 2.3. Spray-pyrolysis'te kullanılan püskürtücünün aerodinamiği.....	24
Şekil 3.1. CdS filimlerinin I-V karakteristikleri.....	32
Şekil 3.2. CdS _{0,75} Se _{0,25} filimlerinin I-V karakteristikleri.....	32
Şekil 3.3. CdS _{0,5} Se _{0,5} filimlerinin I-V karakteristikleri.....	33
Şekil 3.4. CdS _{0,25} Se _{0,75} filimlerinin I-V karakteristikleri.....	34
Şekil 3.5. CdSe filimlerinin I-V karakteristikleri.....	34
Şekil 3.6. Tavlanmış CdS filiminin I-V karakteristiği.....	35
Şekil 3.7. Tavlanmış CdS _{0,25} Se _{0,75} filiminin I-V karakteristiği.....	36
Şekil 3.8. Tavlanmış CdSe filiminin I-V karakteristiği.....	37

- Şekil 4.1. T=225±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....43
- Şekil 4.2. T=225±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdSe filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....44
- Şekil 4.3. T=250±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....45
- Şekil 4.4. T=250±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0,75}Se_{0,25} filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi....46
- Şekil 4.5. T=275±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0,75}Se_{0,25} filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi....47
- Şekil 4.6. T=300±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0,25}Se_{0,75} filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi....48
- Şekil 4.7. T=335±8°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0,25}Se_{0,75} filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi....49
- Şekil 4.8. T=250±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS filiminin 350±25°C 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi....51
- Şekil 4.9. T=250±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0,75}Se_{0,25} filiminin 350±25°C 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....52
- Şekil 4.10. T=250±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0,5}Se_{0,5} filiminin 350±25°C 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....53

- Şekil 4.11. $T=250\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filiminin $350\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....54
- Şekil 4.12. $T=250\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdSe filiminin $350\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi....55
- Şekil 4.13. $T=275\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filiminin $350\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....56
- Şekil 4.14. $T=300\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ filiminin $350\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....57
- Şekil 4.15. $T=300\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filiminin $350\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....58
- Şekil 4.16. $T=335\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filiminin $350\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi....59
- Şekil 4.17. $T=335\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ filiminin $350\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....60
- Şekil 4.18. $T=335\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filiminin $350\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi.....61

- Şekil 5.1. $T=225\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0\leq x\leq 1$) filimlerinin x-ışınları kırınım desenleri..... 67
- Şekil 5.2. $T=250\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0\leq x\leq 1$) filimlerinin x-ışınları kırınım desenleri..... 68
- Şekil 5.3. $T=275\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0\leq x\leq 1$) filimlerinin x-ışınları kırınım desenleri..... 69
- Şekil 5.4. $T=300\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0\leq x\leq 1$) filimlerinin x-ışınları kırınım desenleri..... 70
- Şekil 5.5. $T=335\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0\leq x\leq 1$) filimlerinin x-ışınları kırınım desenleri..... 71
- Şekil 5.6. $T=250\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0\leq x\leq 1$) filimlerinin $350\pm 25^{\circ}\text{C}$ ve $400\pm 25^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda tavlandıktan sonra x-ışınları kırınım desenleri..... 73
- Şekil 5.7. $T=250\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0\leq x\leq 1$) filimlerinin $450\pm 25^{\circ}\text{C}$ ve $500\pm 25^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda tavlandıktan sonra x-ışınları kırınım desenleri..... 74
- Şekil 6.1. $T=225\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen (a) CdS (b) $\text{CdS}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$ filimlerinin yüzey fotoğrafları..... 76
- Şekil 6.2. $T=225\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen (a) $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ (b) $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filimlerinin yüzey fotoğrafları..... 77
- Şekil 6.3. $T=225\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdSe filiminin yüzey fotoğrafı..... 78

- Şekil 6.4. $T=250\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen
 $\text{CdS}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$ filiminin yüzey fotoğrafı.....79
- Şekil 6.5. $T=335\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen
 $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ filiminin yüzey fotoğrafı.....79



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

- E_g : Yasak enerji aralığı
 r_0 : Kristalde atomlar arası uzaklık
 E_F : Fermi enerjisi
 m_e : Elektronun kütlesi
 m_e^* : Elektronun etkin kütlesi
 m_h^* : Holün etkin kütlesi
 h : Planck sabiti
 eV : Elektron volt
 E_C : İletim bandı alt sınırı
 E_V : Valans bandı üst sınırı
 T : Mutlak sıcaklık
 n : İletim bandındaki elektron yoğunluğu
 p : Valans bandındaki hol yoğunluğu
 k : Boltzmann sabiti
 n_i : Has yarıiletkendeki elektron veya hol yoğunluğu
 E_{F_i} : Has yarıiletkendeki Fermi enerji düzeyi
 J : Akım yoğunluğu vektörü
 μ_e : Elektronun mobilitesi
 μ_h : Holün mobilitesi
 E : Elektrik alan
 ρ : Özdirenç
 σ : İletkenlik
 v_n : n-tipi yarıiletkende elektronun sürüklenme hızı
 v_p : p-tipi yarıiletkende holün sürüklenme hızı
 $I-V$: Akım-Voltaaj karakteristiği
 I_0 : Filim üzerine düşen ışık şiddeti
 I : Filim içerisinden geçen ışık şiddeti
 α : Absorpsiyon katsayısı
 n_0 : Kırılma indisi
 $E_{fot}=h\nu$: Fotonun enerjisi
 $E_{fon}=h\nu_0$: Fononun enerjisi

SEMBOLLER VE KISALTMALAR (Devamı)

M : Molarite
cc : Santimetreküp
h : Filim kalınlığı
l : Kontak uzunluğu
L : Kontaklar arası uzaklık
mW : Miliwatt
x : Çözelti konsantrasyonu
d : Kristalde düzlemler arası uzaklık
 μ A : Mikroamper
 μ m : Mikrometre
Å : Angstrom
k : Dalga vektörü
hex.:Hekzagonal kristal yapı
küb.:Kübik kristal yapı
(h k l):Miller indisleri
 α h :Absorbans
H :Hekzagonallik parametresi
R :Kübik-hekzagonallik oranı

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. GİRİŞ

Günümüzde çok çeşitli tekniklerin kullanılmasıyla elde edilen ince katı filimler, çok eskilerden beri de gününün teknikleriyle elde edilmekteydi. Seramik ve cam yüzeyler üzerine gümüş filimler elde edilmesi yüzyıllar önce bilinmekteydi. İlk metal filimi Faraday¹ 1857 'de elde etmiştir. Film elde etmekte elektroliz yöntemi, 1938 'li yıllarda kullanılmaya başlandı. 1887 'de Nahrwald² vakum oluşturmak için "Joule ısıtması" kullanarak platin ince filimlerini elde etti. Daha sonra Kundt³ aynı yöntemle metal filimler elde etmiştir.

Vakum cihazlarının gelişmesine kadar, buharlaştırılarak elde edilen ince filimler akademik ilgiden ve ilmi meraktan öteye bir gelişme göstermemiştir⁴. Son 40-45 senedir ince katı filimler üzerine yoğun çalışmalar devam etmektedir.

Yarıiletken ince katı filimler üç temel grupta değerlendirilmektedir;

i) Tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial) filimler, tek kristal film yine aynı materyalden taban üzerine tek kristal olarak büyütülür,

ii) Çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) filimler, tek kristal film, farklı tek kristal taban üzerine büyütülür,

iii) Polikristal filimler, yaygın olarak amorf (cam, mika gibi) tabanlar üzerine büyütülür⁵.

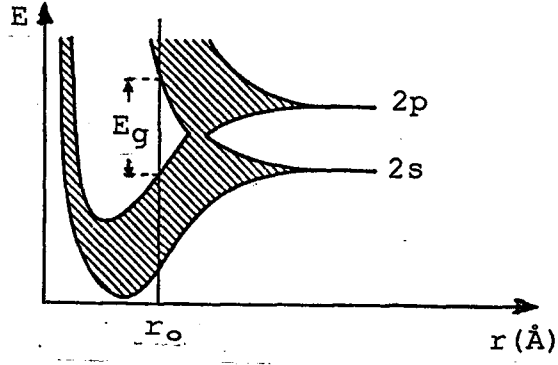
"İnce film" terimi, literatürde kalınlığı 1 μ m 'den daha az olan filimler için kullanılır⁵. Tek ve çokkatlı epitaksiyel filimlerle, polikristal filimlere ince film özelliği kazandırmak için safsızlığı kontrol etmenin kolay olamayacağı bir gerçektir.

1.2.1. Kristal oluşumu ve bantlar

Bir tek atomun kuantum mekaniksel olarak kesikli enerji seviyeleri vardır. Bu seviyelerde elektronlar Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler. Örneğin Si atomu için elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ olmaktadır. En dıştaki kabukta ($n=3$) 4 tane valans elektronu bulunmaktadır. Bu valans elektronlarından 2 tanesi s durumunda 2 tanesi de p durumunda yer alırlar.

Ayrı atom veya moleküllere bir elektrik alan uygulandığında hareket edecek yüklü parçacık bulunmadığından elektriği iletmez. Fakat N tane atom birbirlerine yeterince yaklaştıkça katıyı oluştururlar. Serbest haldeyken $1s, 2s, 2p, \dots$ enerji düzeyleri katı halde yarılmalara uğrayarak enerji bantlarını oluştururlar. Atomlar arası uzaklığa bağlı olarak C kristaline ait bant yapısının oluşması şekil (1.1) 'de gösterilmiştir.





Şekil 1.1 Karbonun enerji-bant yapısının atomlar arası uzaklığa göre değişimi⁶.

Katının oluşumu atomların, ideal bir düşünceyle, belirli doğrultularda periyodik olarak dizilmesiyle gerçekleşir. Buna kristal yapı adını veriyoruz. Kristalde bantlar oluştuktan sonra, bantlar arası elektron geçişleri başlar, bu geçişler istatistiksel bir denge kuruluncaya kadar devam eder. En üstteki dolu banta valans bandı adı verilir, dolu olması nedeniyle bu bantta elektriksel iletim meydana gelmez. Valans bantının üzerinde bulunan ve atomların dış yörüngelerine karşılık gelen boş veya kısmen boş banta ise iletim bandı adı verilir. Elektriksel iletim bu bantta mümkün olmaktadır. Valans ve iletim bantları arasında, elektron bulunmayan aralığa ise yasak enerji aralığı (E_g) adı verilir.

1.2.2. Fermi Enerji Düzeyi

Mutlak sıfır sıcaklıkta bir katının elektronlarının Pauli ilkesine uygun olarak, bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye fermi enerjisi veya Fermi düzeyi E_F adı verilir. Bu düzey dolmuş yörüngeleri dolmamış yörüngelerden ayırır (0 K 'de). Tablo-1.1 'de bazı elementler için Fermi enerji değerleri verilmiştir⁷.

Tablo.1.1. Bazı elementlerin Fermi enerji değerleri.

Element	Fermi enerjisi E_F (eV)
Cu	7,00
Ag	5,48
Zn	9,39
Cd	7,46
Pb	9,37

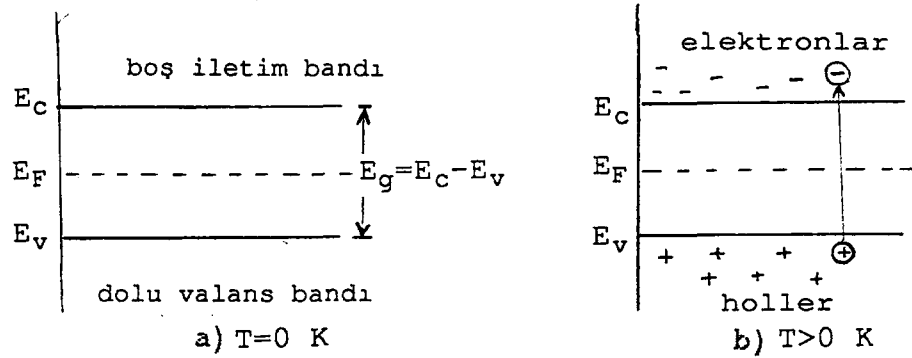
Fermi enerjisinin ifadesi

$$E_F = \frac{h^2}{8\pi m_e} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (1.1)$$

şeklinde verilir. İfadedeki V hacim, N bu hacimdeki elektron sayısı, m_e ise elektronun kütlesidir.

1.2.3. Has (Intrinsic) Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin enerji-bant diyagramları, birbirlerinden belirli bir enerji aralığı ile ayrılmış valans ve iletim bantlarından ibaret olarak gösterilebilir, şekil (1.2). Fermi enerji düzeyi ise bu enerji aralığında yer alır.



Şekil 1.2. Has yarıiletkenlerin enerji-bant diyagramları.

$T=0\text{ K}$ 'de yarıiletkenin bütün elektronları valans banttadır, şekil (1.2.a). İletim bandında elektron bulunmaz, elektriksel iletim de gözlenmez. Bu durumda yarıiletken çok iyi bir yalıtkan davranış göstermektedir. $T>0\text{ K}$ 'de sıcaklık yükselirken valans banttaki elektronlar yasak enerji aralığına (E_g 'ye) eşit bir enerjiye sahip olunca iletim bandına çıkarlar, şekil (1.2.b). Elektron valans bandından ayrılırken yerinde bir boşluk, hol (hole) meydana gelir. Bu hol yine valans bantta bulunan bir elektron tarafından doldurulur, sanki hol dolduran elektronun geldiği yere hareket etmiş gibi düşünülür. Yani elektronun valans bantta hareket etmesi yerine valans bantta pozitif yüklü hollerin hareketi sözkonusu olur. Böylece yarıiletkenlerden iletim bandında elektronlar, valans bandında da holler hareket ederek ilettime katkıda bulunurlar ($T>0\text{ K}$).

Valans banttan iletim bandına herhangi bir etki ile bir elektron çıkarsa yerinde de bir tane hol oluşur. Bu nedenle iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n), valans bandındaki hol yoğunluğuna (p) eşit olacaktır, $n=p$. Bu tür yarıiletkenlere has (intrinsic) yarıiletkenler adı verilir. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji düzeyi E_F , elektron ve hol etkin kütleleri birbirlerine eşit ise yasak enerji aralığının tam ortasındadır.

1.2.4. Katkılı Yarıiletkenler

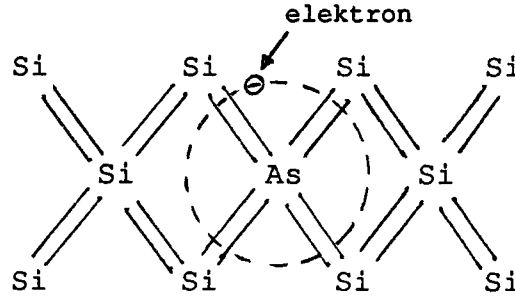
Yarıiletken materyallerde, istenilen özellikleri elde etmek amacıyla, kristali oluşturan atomların yerine farklı (impurity) atomlar katkılanır. Katkılama sonucunda iki tip yarıiletken ortaya çıkar; n-tipi ve p-tipi.

i) n-tipi yarıiletkenler

IV. grup elementlerden Si veya Ge 'a belirli yöntemlerle V. grup elementlerden herhangi birisinin (As, Sb, P, N,...) katkılanmasıyla elde edilir, şekil (1.3).

Şekildeki As atomu Si kristali içerisinde dört

elektronu ile bağ yapar, beşinci elektron ise bağ yapmadan



şekil 1.3. Si kristaline katkılanmış As atomu.

çok zayıf bir kuvvetle As atomuna bağlıdır. Karşılığında bir hol oluşmaksızın As atomunun yapıya girmesiyle, kristal bir elektron kazandığı için bu tür yarıiletken n-tipi yarıiletken adı verilir. Kristale katkılanan elementlere de elektron verici anlamında donör, katkılanan atomların buldukları enerji seviyelerine de donör seviyesi adı verilir. Donör seviyesi yasak enerji aralığı içerisinde ve iletim bandına yakın olarak yer alır. Fermi enerji düzeyi de yasak enerji aralığının orta kısmından iletim bandına doğru kayma yapar. Donör elektronları çok küçük bir enerji ile iletim bandına çıkarlar. Bu enerjiye katkılanan atomun iyonlaşma enerjisi adı verilir. Si kristali içerisinde arsenik 0,05 eV, fosfor 0,045 eV, antimon 0,039 eV 'luk iyonlaşma enerjisine sahiptir⁷.

n-tipi yarıiletkenlerde donör seviyesinden iletim bandına çıkan elektronların yanısıra, valans bandındaki elektronların da çıkmasıyla iletim bandındaki taşıyıcı sayısı valans bandındaki hol sayısından fazla olacaktır. Bu nedenle n-tipi yarıiletkende elektronlara çoğunluk taşıyıcıları (n_n), hollere ise azınlık taşıyıcıları (p_n) adı verilir.

ii) p-tipi Yarıiletkenler.

IV. gruptan Si kristali içerisinde III. gruptan

çıkmamıştır. Bu nedenle katkı atomunun kristalden elektron alma eğilimi olduğundan, katkı atomlarına alıcı anlamında akseptör, buldukları enerji seviyelerine de akseptör seviyesi adı verilir. Akseptörlerin enerji düzeyleri yasak enerji aralığı içerisinde ve valans bandına yakındır. Si kristaline katılanmış akseptörlerin iyonlaşma enerjileri B(bor) için 0,045 eV, Al için 0,06 eV, Ga için 0,07 eV, In için 0,16 eV değerindedir⁷.

Akseptör katkılı yarıiletkenlerde valans bandındaki hol yoğunluğu iletim bandındaki elektron yoğunluğundan fazla olduğu için p-tipi yarıiletkenler adını alır. p-tipi yarıiletkenlerde holler (p_p) çoğunluk taşıyıcıları, elektronlar (n_p) ise azınlık taşıyıcılarıdır. Fermi enerji düzeyi valans bandına daha yakındır.

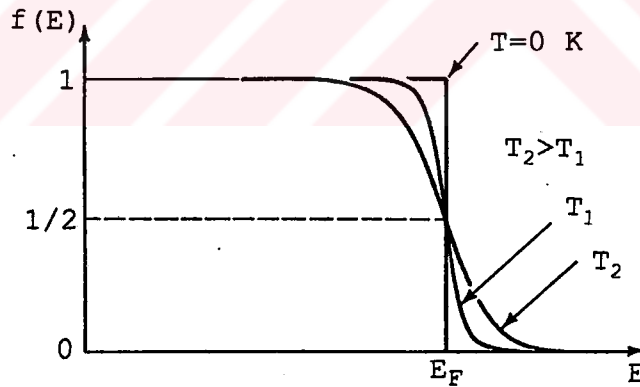
1.2.5. Elektron İstatistiği

Bir yarıiletkende, 0 K 'de elektronların bulunabileceği en üst seviyeye Fermi enerji seviyesi denildiğine daha önce

değınmiştık. Yarıiletkenlerdeki elektronlar ve holler Fermi-Dirac istatistiğine uygun bir dağılım gösterir. Fermi-Dirac istatistiği Pauli dışarlama ilkesine dayanır ve bir enerji seviyesinin dolu olmasını, bir olasılık fonksiyonu ile tanımlar. Bu fonksiyon, dolu olma olasılığı söz konusu edilen seviyenin enerjisini, belirli bir referans enerjiye göre tanımlayan bir terim içerir. Referans enerji seviyesi iletim ve valans bantlarındaki taşıyıcı yoğunluğuna göre, yasak enerji aralığında bulunan "Fermi enerji seviyesi" dir. Buna göre herhangi bir E enerjili seviyenin dolu olma olasılığını tanımlayan Fermi-Dirac fonksiyonu

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} \quad (1.2)$$

olarak verilir, şekil (1.5). İfadedeki E_F Fermi enerjisi, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklıktır.



Şekil 1.5 Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu⁸.

Has yarıiletkenler için Fermi enerji düzeyi hesaplandığında ifade

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{1}{2} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{3/2} \quad (1.3)$$

şeklinde verilir; m_h^* holün valans bantta ve m_e^* elektronun iletim bandındaki etkin kütleleridir. Katkılı yarıiletkenlerde ise Fermi enerji düzeyinin yeri katkı oranlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişir;

$$E_F = E_{F_i} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (1.4)$$

ifadedeki E_{F_i} has yarıiletkendeki Fermi enerji düzeyi, N_D ve N_A sırasıyla donör ve akseptör yoğunluklarıdır. Bu ifadeden de görüleceği gibi Fermi enerji düzeyi n-tipinde iletim bandına, p-tipinde de valans banta daha yakındır.

1.2.6. Taşıyıcı Yoğunlukları

Yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektron yoğunluğu

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{(E_C - E_F)}{kT}} = N_C e^{-\frac{(E_C - E_F)}{kT}} \quad (1.5)$$

valans banttaki hol yoğunluğu ise

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{(E_F - E_V)}{kT}} = N_V e^{-\frac{(E_F - E_V)}{kT}} \quad (1.6)$$

ifadeleriyle verilir. Eşit (1.5 ve 6) 'nın çarpımına bakarsak;

$$np = N_C N_V e^{-\frac{(E_C - E_V)}{kT}} = N_C N_V e^{-E_g/kT} \quad (1.7)$$

ifadenin sıcaklığa, E_g yasak enerji aralığına, N_c ve N_v 'nin içerdiği etkin kütlelere bağlı olduğu görülür. Herhangi bir yarıiletken için E_g ve etkin kütleler sabit olacağından, n_p çarpımı da sadece sıcaklığa bağlı olmaktadır. Has yarıiletkenlerde $n=p=n_i$ olduğundan eşit. (1.7) 'nin sağ tarafı da n_i^2 ,ye eşit olacaktır.

Aynı şekilde katkılı yarıiletkenlerin de n-tipi ve p-tipi için

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2 (T) \quad (1.8)$$

elde edilir. Bu ifade verilen bir sıcaklıkta elektron ve hol yoğunluklarının sadece çarpımının sabit, toplamlarının farklı olabileceğini ifade ederki, bu elektriksel iletkenlikte oldukça önemlidir. Taşıyıcıların sayıları uygun katkılama yapılarak aşırı derecede azaltılabilir. Çünkü elektron konsantrasyonunun artması hol konsantrasyonunu azalacaktır.

1.2.7. İletkenlik, Mobilite ve Özdirenc

Genel anlamda iletkenlik tanımı, iletim ve valans bantlarındaki elektron ve hol sayıları ile yasak enerji aralığının genişliğine göre yapılabilir. Taşıyıcı sayısı çok az ve yasak enerji aralığı büyükse yalıtkan, valans ve iletim bantları çakışık veya üstüste binmiş halde ise iletken, bu iki değerlendirme arasında özellik gösteren katılara ise yarıiletken adı verilir.

Yarıiletkenlere bir elektrik alan uygulandığında elektron ve hollerin akım yoğunluklarının toplam ifadesi

$$J = e(nv_n + pv_p) \quad (1.9)$$

dir. Mobilite ise birim elektrik alan başına düşen sürüklenme hızı olarak ifade edilir. Materyalin cinsine, saf olup olmasına ve sıcaklığa bağlıdır. Eşit (1.9) ifadesine

mobilité terimi yerleştirilirse

$$J = e(n\mu_e + p\mu_h)E \quad (1.10)$$

şeklini alır. Elektriksel iletkenlik (σ), birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanır

$$\sigma = \frac{J}{E} = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (1.11)$$

iletkenlik taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitéye bağlıdır. Sıcaklık artınca taşıyıcı yoğunluğu da artacağından, iletkenlik de artar. İletkenliğin tersi olarak tanımlanan özdirenç (ρ) ifadesi

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e(n\mu_e + p\mu_h)} \quad (1.12)$$

şeklindedir.

Tablo 1.2. Si ve Ge 'un mobiliteleri' (300K)

Yarıiletken	μ_e (cm ² /volt.s)	μ_h (cm ² /volt.s)
Si	1300	500
Ge	4500	3500

1.2.8. Absorpsiyon

Absorpsiyon, katıya gelen elektromagnetik ışınının aşağıdaki nedenlerden herhangi biri veya birkaçıyla soğurulmasıdır. Bu nedenlerin en belirginleri şunlardır. Kristal kusurlarını dikkate almazsak ışığın absorplanması;

- i) Kristalde titreşimlerin oluşturulması,
- ii) Eksitonların oluşturulması,
- iii) İzinli bantlardaki elektron ve hollerin uyarılması (uyarılmalar yasak enerji aralığından daha küçük enerjiyle

olabilir),

IV) Yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması,

V) Valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması⁹ şeklinde olabilir. Burada elektromagnetik ışınım ile yüklü taneciklerin etkileşimleri söz konusudur⁴.

Kalınlığı x olan bir yarıiletken materyale gelen ışık şiddetiyle (I_0), materyali geçen ışık şiddeti (I) arasında şu bağıntı mevcuttur

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.13)$$

ifadedeki α lineer absorpsiyon katsayısı olup, kullanılan ışığın dalga boyuyla filimin yapısına bağlıdır¹⁰. Geçen ışık şiddeti, gelen ışık şiddetinden üstel bir şekilde azalır. Bu azalma ne kadar hızlı ise lineer absorpsiyon katsayısı da o kadar büyüktür.

1.2.9. Bantlar Arası Elektronik Geçişler

Yarıiletken materyallerde absorplanan ışık, valans bandındaki bir elektronu iletim bandına şu iki yoldan birisiyle çıkarabilir. Bunlar direkt ve endirekt geçişlerdir. Bu geçişler genel olarak kristal haldeki yarıiletkenlerde görülür. Kristallerin direkt veya endirekt geçiş yapma özellikleri kullanım amaçlarında önem kazanmaktadır.

i) Direkt Geçiş

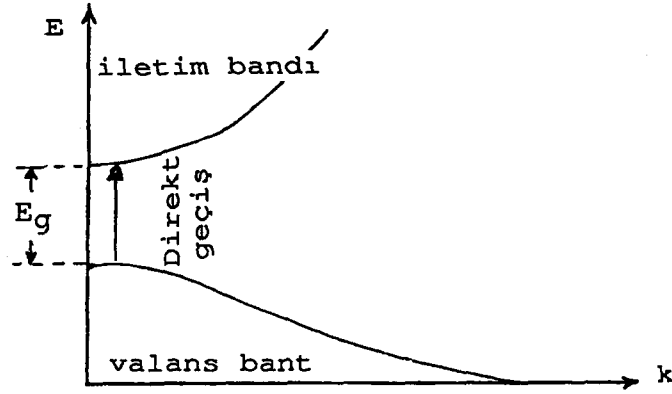
İletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu aynı k değerinde ise geçişler direkt olmaktadır, ($\Delta k=0$) şekil (1.6).

Direkt geçişlerde hem enerji hem de momentum korunur. Geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı α , gelen fotonun

enerjisine

$$\alpha n_0 h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad (1.14)$$

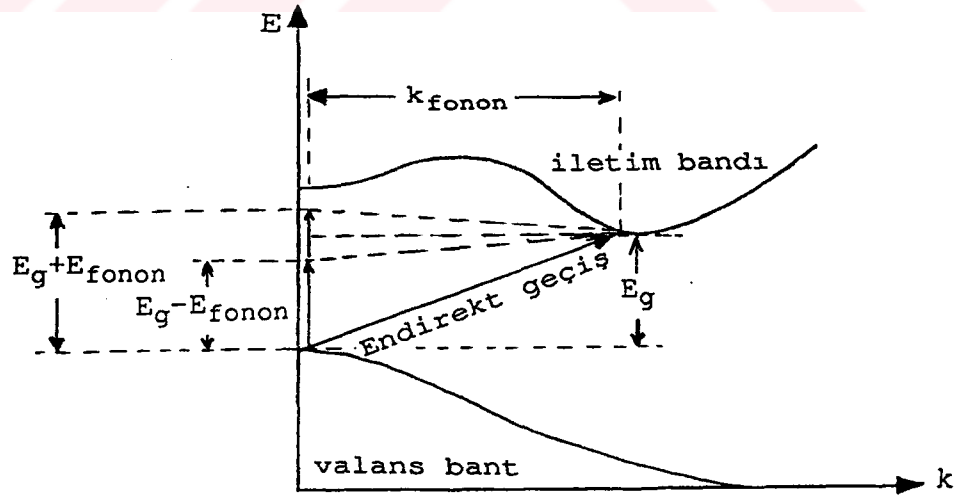
ifadesiyle bağlıdır. İfadedeki n_0 kırılma indisi, n ise belirli değerler alabilen bir sabittir¹¹.



Şekil 1.6. Direkt geçiş ($\Delta k=0$)

ii) Endirekt Geçiş

Yarıiletkenin valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu çakışmıyorsa, yani aynı k değerine



Şekil 1.7 Endirekt geçişlerde fonon yayılması veya absorplanması ($\Delta k \neq 0$).

karşılık gelmiyorsa ($\Delta k \neq 0$) geçişler endirekt olmaktadır şekil (1.7).

Endirekt geçişlerde de enerji ve momentum korunur. Ancak burada momentumun korunabilmesi için ya kristale fonon aktarılır veya kristalden bir fonon absorplanır,

$$k_{\text{fon}} = k_s - k_i \quad (1.15)$$

ifadedeki; k_{fon} fononun dalga vektörü k_s ve k_i ise sırasıyla geçişin yapıldığı son ve ilk durum vektörleridir. Enerjinin korunumu ise

$$E_{\text{fot}} \pm E_{\text{fon}} = E_g \quad (1.16)$$

şeklindedir, burada $E_{\text{fot}} = h\nu$ fotonun enerjisi, $E_{\text{fon}} = h\nu_0$ fononun enerjisidir. (+) ve (-) işaretleri sırasıyla absorplama ve kristale aktarma şeklindedir.

Endirekt geçişlerde absorpsiyon katsayısı α 'nın fotonun enerjisi $h\nu$ 'ye bağlılığı,

$$\alpha_{n_0 h\nu} \sim \frac{(h\nu - E_g + h\nu_0)^n}{\exp(h\nu_0/kT) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - h\nu_0)^n}{1 - \exp(h\nu_0/kT)} \quad (1.17)$$

olarak ifade edilir¹¹. Eşit (1.17) 'nin sağ tarafındaki ilk terim fononun soğurulmasını, ikinci terim de fononun yayılmasını ifade eder.

Eşit (1.14 ve 17) 'deki α değerleri n 'nin alabileceği değerlere göre ifade edilir ve geçişler mümkün olur^{12,13}.

1.2.10 Yarıiletken Bileşikler

Elektronik endüstrisindeki hızlı gelişmenin yarıiletkenler teknolojisini yeni arayışlara sürüklediği

açıktır. IV. grup yarıiletkenlerin benzer özelliklerini gösteren ve katkılama ile ortaya çıkan yarıiletken bileşikler, son yılların en yoğun çalışılan konuları olmuştur. Bu çalışmalarda, elektronik cihazlarda sürekli yenilenmeye yol açan çok sayıda parametre elde edilmiş, ilginç taşınım (transport) özellikleri ortaya çıkarılmıştır.

i) İkili ve Üçlü Bileşikler

III-V ve II-VI bileşikleri oldukça geniş araştırma ve uygulama özelliklerine sahiptir.

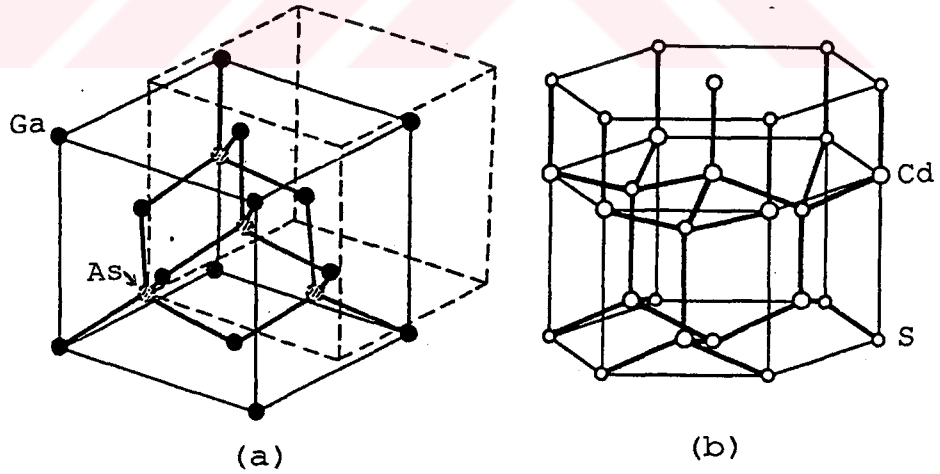
III. grup elementlerinden alüminyum, indiyum ve galyumun, V. grup elementlerinden arsenik, antimon ve fosforla karşılıklı yaptıkları ikili bileşikler, literatürde geniş olarak yer almaktadır.

GaAs bileşiği Si 'un rakibi durumundadır. Direkt enerji-bant aralığına sahip olan bu bileşik mikrodalga ve optik cihazlarda tercih edilmektedir. GaAs 'deki elektronların Si 'dakilere göre beş kat daha hızlı olması nedeniyle önemi artmaktadır.

II-VI yarıiletken bileşikleri II. grup elementlerden kadmiyum, çinko ve civanın VI. grup elementler kükürt, selenyum, tellür ve oksijenle yaptığı bileşiklerdir. Bunlar yaygın kullanım alanlarına sahiptirler¹⁴. Transistör, heteroeklem diyod, fotorezistörler, fosforlu materyaller, fotoiletkenler, iyonlaşma ışınları için dozmetre¹⁵, güneş pilleri ve infrared bölgede çalışan fotodedektörler Si ve GaAs 'in alternatifi olarak tercih edilmektedir¹⁶. Bu yarıiletken bileşiklerden ZnO ve CdS kuvvetli piezoelektrik özellik gösterdiğinden elektro-akustik cihazlarda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Yine CdS, CdTe güneş pillerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. CdTe yarıiletken bileşiği 1,43 eV yasak enerji aralığına sahip olması nedeniyle güneş spektrumunu içerisinde çok uygun bir yerde bulunmaktadır. Oda sıcaklığında 2,42 eV yasak enerji aralığına sahip olan CdS bileşiği p-Si/n-CdS¹⁷, CdS/CdTe¹⁸, CuInSe₂/CdS¹⁹ veya CdS/Cu₂S²⁰

güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılır^{21,22}. CdS/CdTe güneş pillerinde kullanılan CdS 'ün bu özelliği azınlık taşıyıcılarının yarı ömürleri nedeniyledir²³, yüksek optik soğurma katsayısına sahip olan CdTe ise bir soğurucu olarak kullanılır²⁴.Yine CdS yarıiletken bileşiği; ince filim transistörler, optik data kaydediciler²⁵ ve fotoiletken materyallerde de kullanılır. II-VI yarıiletken bileşiklerinden olan CdSe, CdSe/CdTe, CdSe/ZnTe ince filim güneş pillerinde^{26,27}, LED (Light Emitting Diyod)²⁸ gibi ışığa hassas materyallerde aktif element olarak rol alır²⁷. Bu cihazların yapımında çok kaliteli CdSe filimlerine ihtiyaç duyulur. Filimler oluşturulurken mikroyapıyı çok çeşitli katkılama parametreleri etkilemektedir. Polikristal CdSe filimlerinin etkinlikleri hazırlama şartlarındaki kriterlere ve bunun sonucundaki ısıl işlemlere bağlıdır²⁹.

III-V ve II-VI yarıiletken bileşikleri genelde kübik(zincblende, bu yapı sphlarite olarakta bilinir) ve hekzagonal (wurtzite) kristal yapıya sahiptirler³⁰, şekil(1.8).



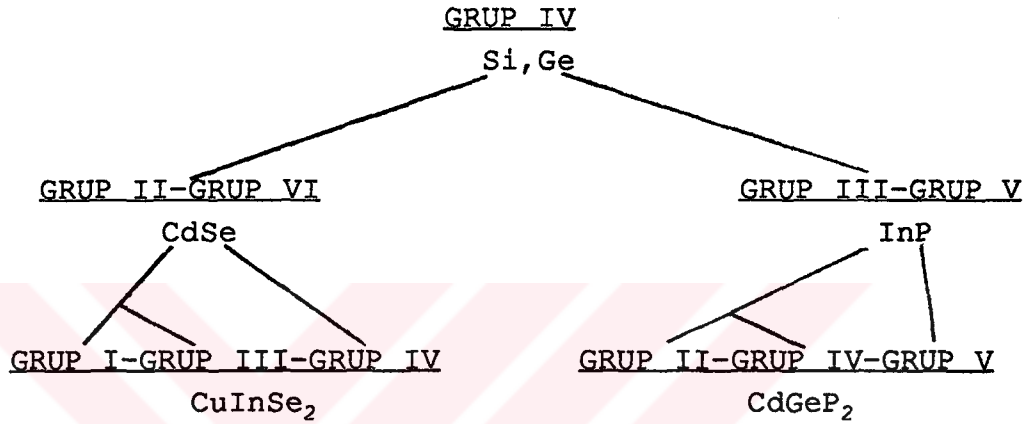
Şekil 1.8. (a) Kübik (b) Hekzagonal kristal yapı

Kübik (zincblende) kristal yapı içiçe girmiş iki tane yüzey merkezli kübik örgüden oluşmuştur. Örneğin, kristal

yapısı kübik olan GaAs 'de, örgünün birisinde Ga bulunuyorsa diğerinde de As bulunur³¹.

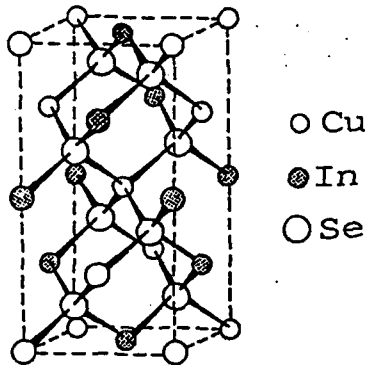
Hekzagonal (Wurtzite) kristal yapı ise içiçe girmiş iki tane sıkı paketlenmiş hekzagonal örgüden oluşur. Örneğin CdS hekzagonal yapıda da olabilir, örgünün birisinde Cd varsa diğerinde de S vardır³¹.

Üçlü bileşikler II-VI ve III-V ikili bileşiklerinin benzeri yapıda elde edilebilirler. Si ve Ge 'dan bu fazların türetilmesi şematik olarak gösterilebilir, şekil (1.9)^{4,32}.



Şekil (1.9). I-III-VI₂ ve I-IV-V₂ yarıiletken bileşiklerin IV. grup elementlerinden elektron-atom oranı olan 4 'ü koruyarak oluşumları.

I-II-VI₂ bileşiğinin tabiatta doğal olarak bulunan CuFeS₂ minerali chalcopyrite adıyla anılır.



Şekil 1.10 I-III-VI₂ bileşiğinin tetragonal (Chalcopyrite) yapısı.

Bu yüzden tetragonal yapıdaki I-III-VI₂ ve II-IV-V₂ üçlü bileşikleri chalcopyrite veya chalcopyrite fazındaki bileşikler olarak bilinirler şekil (1.10)^{4,33,34}.

1.3. CdS_xSe_{1-x} Materyali

Optoelektronik teknolojisinde CdS_xSe_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1) gibi ışığa çok hassas filimlere ihtiyaç duyulur ve fotodetektörlerin bütün çeşitlerinde önemli bir eleman olan fotorezistör olarak kullanılır. Bunun yanı sıra; suyun ışık ile hidrojen ve oksijene ayrıştırılması (photo-dissociation) esnasında optimum 2,2 eV 'luk yasak enerji aralığına sahip materyallere ihtiyaç duyulur ki en uygunu CdS_xSe_{1-x} olmaktadır³⁵. Yine, bu materyalle ince filim p-n eklemi de (p-Ge/n-CdS_xSe_{1-x}) yapılabilmektedir³⁶. Optoelektronikteki ışığa duyarlı filimlerde; geniş bir karanlık direncine sahip anlık değerler alma yeteneğinde olan, görünür bölgede kararlı ve eşik bir değerde sabit kalabilen, bütün yüzey üzerinde iletkenliği çok homojen olabilen, zamana karşı kararlı olabilen özellikler aranır.

II-VI-VI yarıiletken bileşiklerinde (bunlardan en uygunu CdS_xSe_{1-x} materyali) bütün bu parametreleri elde etmek çok zordur. Bu materyaller elde edilirken;

i) Kompleks yapıda olan çok sayıda elektriksel aktif kusurların girmesi,

ii) Oluşum şartlarına bağlı olarak hassaslığın değişmesi,

iii) Filimlerin yüzeylerinde ve içerisinde yerleşmiş fiziksel ve kimyasal bir çok olay yeralmaktadır³⁷.

1.4. Bu Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada; II-VI-VI bileşiklerinden olan CdS_xSe_{1-x} materyalinin spray-pyrolysis yöntemi ile farklı taban sıcaklığı ve farklı konsantrasyonlarda elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen filimlerin x-ışını kırınım

desenlerinden tercihli yönelimleri hakkında bilgi edinmek, oda sıcaklığındaki optik absorpsiyonlarından yasak enerji aralıklarını belirlemek, elektriksel öz direncini belirlemek ve yüzey fotoğraflarını incelemek hedeflenmiştir.



BÖLÜM II

CdS_xSe_{1-x} FİLİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

2.1. Giriş

Spray-pyrolysis yöntemi ile ilk filimlerin elde edilmesi 1940'lı yıllara dayanır⁴. Bu yöntemle ilk defa geniş yüzeyli filim elde etmek amacıyla yarıiletken bileşiklerden CdS ve CdSe filimleri Chamberlin ve Skarman tarafından elde edildi^{38,39}. Daha sonraki yıllarda polikristal filim elde etmekte yaygın olarak kullanılmıştır.

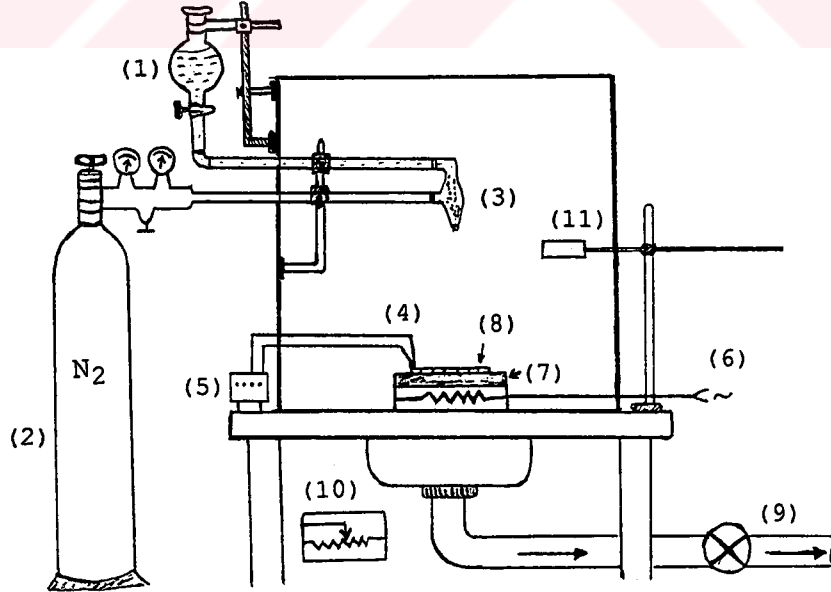
Bu çalışmada da CdS_xSe_{1-x} yarıiletken materyali yine spray-pyrolysis yöntemiyle elde edilmiştir.

2.2. Spray-Pyrolysis Yöntemi

Spray-pyrolysis, uygun çözeltilerin karıştırılarak sıcak tabanlara püskürtülmesidir⁴⁰. Polikristal filim elde etmekte en basit ve en ekonomik yöntemdir^{41,42,43}. Güneş pili endüstrisinde geniş yüzeyli materyallerin fabrikasyonunda maliyet faktöründen dolayı tercih edilebilmektedir⁴⁴. Çözeltisi içerisine katkı maddeleri uygun oranlarda konulabildiği için ve yenilenebilir olması gibi avantajları vardır^{45,46}.

2.2.1. Püskürtme (spray) Odası

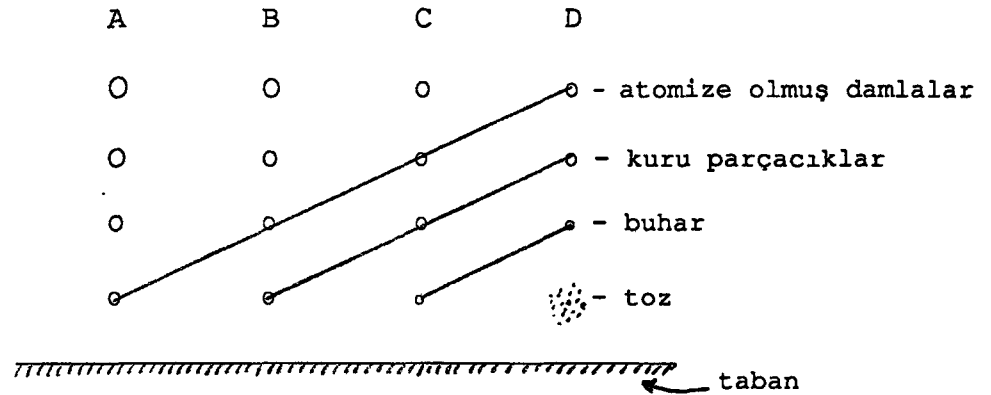
Deneyin yapıldığı sistem şekil (2.1) 'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Spray-pyrolysis sistemi

(1) Çözelti kabı, (2) Azot (N_2) tüpü, (3) Püskürtücü(spray-head), (4) Chromel-alumel termocifti, (5) Digital multimetre, (6) Varyak ile kontrol edilebilir ısıtıcı girişi, (7) Cu blok, (8) Payreks cam tabanlar, (9) Gaz çıkışı, (10) Varyak, (11) Damlaları tutabilmek için kullanılan hareketli kap.

Spray-pyrolysis yönteminin temelini kimyasal reaksiyonlar oluşturur. Isıtıcı üzerindeki bakır blok ve cam tabanlar istenilen sıcaklığa yükseltilir, şekil (2.1). Azot gazı çözelti kabındaki çözeltiyi püskürtme (spray) başlığının ucunda oluşan vakumda emme yaparak atomize eder ve sıcak tabanlara gönderir. Atomize olan damla taneciklerin sıcak tabana tam ulaştığı sırada pyrolysis olması sağlanır. Burada atomize olmuş çözelti sıcak tabanlara geldiğinde tabanların sabit sıcaklıkta tutulması önemlidir. Bu ise çözüldüden materyal üzerine düşürülecek damlaların iyice ayarlanmasını gerektirir. Tabanlar üzerinde en ideal filimin oluşumu, damlaların taban üzerine değdiği anda buharlaşmasıyla mümkün olacaktır, şekil (2.2). Bunun yanısıra düzgün damla oluşturabilmek zor olmakla birlikte, farklı çözümlerin damlaları da farklı olmaktadır.



Şekil 2.2. Sıcak taban üzerine düşen damlaların pyrolysis olması.

Şekildeki A sürecinde, damlanın kendisi büyük, çevresinden soğurduğu ısıda büyüktür. Damla tabana düşünceye

kadar ortamdan ısı soğurur fakat buharlaşmadan taban üzerine düşer ve bir çökelti bırakarak buharlaşır. Bu süreçte filim oluşumu kötüdür.

B sürecinde, damlalar tabana gelinceye kadar kurur ve yüzeye çarpar. Parçacıkların bir kısmı yüzeye çarpmadan buharlaşarak öncekilerle reaksiyona girer, bu nedenle yüzeyde (gaps) adı verilen olumsuz etkiler ortaya çıkar.

C sürecinde, işlem optimum filim özelliklerinin elde edilmesini sağlar, damlalar tamamıyla tabana ulaşmadan buharlaşarak heterojen bir reaksiyon gösterir. Bu heterojen reaksiyon; yüzeyde oluşan moleküllerin difüzyonu, yüzeyde bazı moleküllerin adsorbe (tutunma) veya desorbe (bırakılma) olmasını, örgü içerisinde yerleşim ve difüzyon gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

D sürecinde, damlalar buharlaşıp kuru parçacıklar olarak tabana düşerler. Bu durumda da filime iyi katkılama yapılmamıştır⁴⁷.

A,B,C,D süreçlerinin hepsinde de polikristal filim oluşur ama en ideali C sürecidir.

2.3. CdS_xSe_{1-x} Filimlerinin Elde Edilmesi

II-VI-VI materyali olan CdS_xSe_{1-x} filimleri şekil (2.1) 'deki düzenekte elde edilmiştir. Çözeltiyi oluştururken çözücü olarak, aktif anyon ve katyonları azaltılmış deiyonize su kullanılmıştır. Alkol yüksek sıcaklıkta parlama teşkil ettiği için tercih edilmemiştir.

2.3.1. Çözeltinin Hazırlanışı

CdS_xSe_{1-x} materyali Cd,S,Se içerdiği ve konsantrasyonu da değiştirileceği için bu elementlerin bileşikleri ayrı çözeltiler halinde hazırlanmıştır. Cd için CdCl₂+H₂O tuzu, S için tioüre ve Se için 1,1 dimetil, 2 selenüre organik bileşikleri kaynak olarak kullanılmıştır.

i) CdCl₂+H₂O Çözeltisi

CdCl₂+H₂O inorganik bileşiği suda yüksek çözünme

kapasitesine sahiptir. Çözeltide, 0,02 M madde içerecek şekilde, 500cc 'de 2,013 gr $CdCl_2 \cdot H_2O$ kullanılmıştır.

ii) H_2NCSNH_2 (tioüre) Çözeltisi

Bu organik bileşik de suda çok kolay çözünebilmektedir. 0,02 M tioüre çözeltisi için 500 cc 'de 0,761 gram H_2NCSNH_2 kullanılmıştır.

iii) $(CH_3)_2NC(Se)NH_2$ (1.1 dimetil,2 selenüre) Çözeltisi

Bu organik bileşik suda yavaş çözüldüğünden, 0.02 M olacak şekilde 500 cc 'de 1,511 gram $(CH_3)_2NC(Se)NH_2$ çözeltisi hazırlanmış, kullanmadan önce yaklaşık dört gün bekletilmiştir.

CdS_xSe_{1-x} materyalinde Cd ile birleşecek S veya Se atomları 1:1 olduğundan çözeltiler eşit molaritelerde hazırlanmıştır. Bu şekilde ayrı ayrı hazırlanan çözeltiler, arzu edilen bileşikteki x değerine göre belirli oranlarda karıştırılıp kullanılmıştır.

2.3.2.Sıcaklık Kontrolü, Seçilen Sıcaklıklar ve Çözelti Konsantrasyonları

Isıya dayanıklı direnç tellerinden oluşan ısıtıcının üzerinde sabit sıcaklık oluşturabilmek için $14 \times 14,5$ cm² ebadında 8 mm kalınlığında düz yüzeyli Cu blok kullanılmıştır. Cu blok üzerinde ısıya dayanıklı payreks cam tabanların sıcaklıkları chromel-alumel termoçiftle kontrol edilmiştir. Termoçiftin deney esnasında cam tabana teması lehim ile sağlanmış, sabit sıcaklık oluşturma işlemi ise varyak ile ayarlanmıştır.

Filimler 225,250,275,300,335°C taban sıcaklıklarında büyütülmüş, her taban sıcaklığında da 5 farklı çözelti konsantrasyonu (x=1; 0,75; 0,5; 0,25; 0) seçilmiştir.

2.3.3.Çözelti Akış Hızı (spray-rate), Püskürtme Basıncı ve Püskürtme Odası

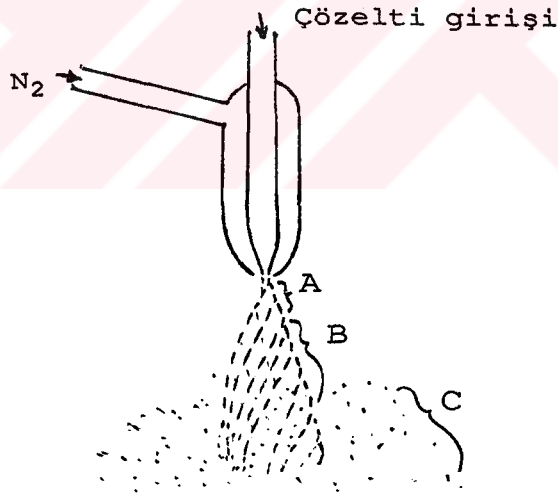
Her taban sıcaklığı ve her çözelti konsantrasyonu için

akış hızı tecrübe edilerek ayarlanmıştır. Ayarlama işlemi çözelti ve azot gazı çıkışından yapılmıştır. Bütün deneylerde 200 cc 'lik çözelti kullanılmış, deneyin yapılış süresi de belli olduğu için akış hızı hesaplanmıştır. Deneylerde çözelti akış hızları 3-3,5 cc/dak. ve püskürtme basıncıda 1-2 kg/cm² olarak uygun görülmüştür.

Püskürtme odası 82x84x92 cm³ ebadında ve 1,5 cm kalınlığında suntadan yapılmış, paslanmaz çelikten yapılan bir masa üzerine sabitleştirilmiştir, şekil (2.1). Ön kısmında açılabilen iki kapılı bir pencere, onun üzerinde de sabit bir penceresi bulunmaktadır. Odanın tabanında bulunan lavabo çıkışından, püskürtme esnasında ortamdaki artık gazlar bir fan aracılığı ile dışarı atılmaktadır.

2.3.4. Püskürtücü (spray-head)

Püskürtücü; taşıyıcı gazın (N₂), çözelti sıvısını atomize etmesini sağlar, şekil (2.3).



Şekil 2.3 Spray-pyrolysisde kullanılan püskürtücünün aerodinamiği

A bölgesinde; çözelti, taşıyıcı gaz (N₂) tarafından püskürtücünün ucundan ivmelendirilir. Akış girdaplı ve koni şeklindedir. Bu kısımda damlalar sıkışık haldedir.

B bölgesinde; taşıyıcı gazın, girdaplı akış içerisinde sıvıya uyguladığı kesme kuvvetleri atomize damla oluşumunu sağlar. Damlalar birbirlerinden uzaklaşarak sıcak tabana doğru hareket ederler. Akış püskürtücünün ucundan B bölgesinin sonuna kadar bir helis görünümündedir.

C bölgesi; istenmeyen bir durumdur. Bu bölgenin oluşumu püskürtücü ucundaki mekanik aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortunun akışı bozması neticesinde meydana gelir²⁸.

Damlalar sıcak tabana tam ulaştığı anda kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir.

CdS_xSe_{1-x} filimleri elde edilirken püskürtücünün tabandan olan yüksekliği için ~34 cm uygun görülmüştür.

2.3.5. CdS_xSe_{1-x} Filimler

Önceden hazırlanan çözeltiler belirlenen konsantrasyonlarda 200 cc olacak şekilde karıştırılıp çözelti kabına konulmaktadır, şekil (2.1). Püskürtme odasında ani ısı değişmelerini önleyen Cu blok ve püskürtücünün deneyden önce temiz olmasına dikkat edilmekte ve püskürtücünün önüne hareketli kap getirilerek deney esnasında herhangi bir nedenle çözelti damlalarının düşmesi önlenmiş olmaktadır. Isıya dayanıklı 2,6x7,6 cm² ebadında, 1,2 mm kalınlığındaki payreks camlar Cu blok üzerine dizilmişlerdir. Daha sonra da amaca uygun olarak kesilmiş payreks camlar çok itina ile temizlenip önceden konulan camların üzerine 9-10 cm² alanı kapsayacak şekilde ve filimler için taban olmak üzere yerleştirilmektedir. Bu camlardan birisinin üzerine de sıcaklık kontrolü yapmak için chromel-alumel termoçifti konulmuştur. Termoçift ile cam tabanların arasına deney esnasında temasın kesilmemesi için lehim yerleştirilmektedir. Püskürtme odasının kapısı kapatılıp ısıtıcı çalıştırılarak uygun koşullar elde edildiğinde püskürtücü çalıştırılmaktadır.

Termoçiftlerin bağlı bulunduğu Keithley 176 sayısal

multimetresinden tabanların istenilen sıcaklığa ulaştığı belirlendiğinde, hatta bu sıcaklığı biraz geçmesi daha iyi olmaktadır, önce azot gazı çok az olarak açılmakta sonra çözelti akışı sağlanmaktadır. Püskürtücünün ucundan düzgün bir atomize çıkış gözleninceye kadar, azot basıncı ayarlanmakta ve sonra hareketli kap çekilmektedir. Böylece püskürtme işlemi başlamış olmaktadır. Çözelti sıvısı ve azot gazı tabana göre daha soğuk olduğu için taban sıcaklığında doğal olarak biraz düşme görülmektedir. Çözelti kabındaki çözelti bittiğinde bir süre daha azot girişi açık kalmaktadır. Bu durum, ortamdaki çeşitli gazların filim yüzeyine yoğuşmasını bir ölçüde engellemektedir. Daha sonra hareketli kap püskürtücünün önüne getirilip azot gazı kapatılarak, filim yüzeyine düşecek muhtemel damlalar engellenmektedir. Filimler bu haliyle soğumaya bırakılırken dışarı gaz çıkışını sağlayan fan açık bırakılmaktadır. 2,5-3 saat sonra püskürtme odasının kapıları açılıp filimler çıkarılarak, merkeze yakın homojen görünenleri seçilmekte ve sonra incelenmek üzere petri kaplarına konulmaktadır.

2.3.6. Elde Edilen CdS_xSe_{1-x} Filimlerinin Kalınlıkları

Filim kalınlıkları tartı metoduyla bulunmuştur. Seçilen filimler tabanı ile birlikte Bosch 2000 tartı aletiyle tartılmıştır. Daha sonra filimler cam taban üzerinden nitrik asitle tamamen kazınarak cam tabanlar tekrar tartılıp filimlerin ağırlığı belirlenmiştir. Filimlerin hekzagonal yapıda oldukları varsayılarak (Bölüm IV) yoğunlukları CdS için $4,82 \text{ gr/cm}^3$, CdSe içinde $5,66 \text{ gr/cm}^3$ olarak alınmıştır⁴⁹. Filimlerin yüzey alanları da camların yüzey alanları ölçülerek belirlenip kalınlıklar hesaplanmıştır, tablo 2.1.

Tablo (2.1) 'deki veriler elde edilirken, filimin homojen kalınlıkta olduğu, yapının hekzagonal olduğu, yoğunlukların bulk değerine eşit olduğu varsayılmıştır. Bu nedenle tartı metoduyla yapılan filim kalınlığı hesaplarında

hata payının büyük olacağı muhakkaktır⁴.

Tablo 2.1. Elde edilen CdS_xSe_{1-x} filimlerinin kalınlık ve yoğunlukları

Taban sıcaklığı (°C)	225±5	250±5	275±5	300±5	335±8	filim yoğun. (gr/cm ³)
Filim kalınlığı (µm)	h	h	h	h	h	
CdS	2,03	3,19	1,90	1,74	0,76	4,82
$CdS_{0,75}Se_{0,25}$	3,46	9,86	5,52	0,82	0,56	5,03
$CdS_{0,5}Se_{0,5}$	2,91	8,64	4,18	1,39	1,43	5,24
$CdS_{0,25}Se_{0,75}$	8,59	1,37	9,59	0,81	0,51	5,45
CdSe	3,78	1,11	1,67	1,24	0,90	5.66

2.4. CdS_xSe_{1-x} Filimlerinin Elde Edilmesinde Kullanılan Diğer Yöntemler

CdS_xSe_{1-x} materyalinin elde edilebildiği, spray-pyrolysis'in alternatifi yöntemlerin birkaçı şunlardır.

i) Termal Evaporation Yöntemi

Vakum teknikleri; 10^{-6} torr. vakum kabini içerisinde bulunan buharlaştırılacak bir kaynak ve yoğunlaşmanın yapıldığı bir tabandan oluşur. Çok çeşitli olan vakum teknikleri birbirinin dezavantajlarını yok edecek şekilde gelişme göstermişlerdir. CdS_xSe_{1-x} filimleri bilinen bütün vakum teknikleriyle elde edilebilir fakat, hassas filim elde etmekte geliştirilmiş yöntemlerden birisi olan "kısmen izole edilmiş vakumda termal buharlaştırma ve yoğunlaştırma" tekniği kullanılmaktadır³⁷. Bu yöntemle kaynak ve taban vakum bölümünden ayrılmıştır. Böylece tabana gelen filimi oluşturacak demetin perdelenmiş olması dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır.

Kaynaktan buharlaşan parçacıklar bölmenin duvarlarıyla ve birbirleriyle çarpışarak taban üzerine kinetik enerjilerinin bir kısmını kaydederek ulaşırlar. Filimin ideal büyümesi düşük kinetik enerji ve yüksek konsantrasyona

sahip parçacıkların buharlaşmasıyla mümkün olmaktadır. Büyüyen filim ve buharlaşan parçacıkların sıcaklıkları aynıdır. Yani büyüme ve erime mekanizmaları aynı olmaktadır. Normal vakum sistemlerinde 300°C 'nin üzerinde filim üretilemezken, geliştirilmiş "izole edilmiş vakumda termal buharlaştırma ve yoğuşurma" tekniği ile 500°C 'nin üzerinde 1 mm/dak 'lık büyüme hızı elde edilmektedir³⁷.

ii) Cathodic Sputtering Yöntemi

Bu yöntem iki tane birbirinden bağımsız elektrodun vakumda yerleştirilmesiyle oluşur. Bunlar anod ve katot olup bunlar arasındaki bölgeye de taban ve hedef yerleştirilmiştir³⁷. Sputter terimi, hedefin yüzeyinden iyon bombardımanı nedeniyle momentum aktarılması sonucunda atomların sökülmesi anlamında kullanılır⁵⁰. Bu yöntemle hedeften (kaynak) atomların sökülmesi iyon bombardımanı ile yapılırken, bir önceki yöntemde ise buharlaştırılarak yapılıyordu.

Cathodic sputtering yöntemi teknolojisinin yenilenebilir olması nedeniyle termal evaporasyon yönteminden daha fazla tercih edilmektedir. Yine elektronikte kullanılan bütün çok katlı filimlerin hazırlanmasında da bu yöntem daha baskındır³⁷.

iii) Chemical Elektrodeposition Yöntemi

Bu yöntemde spray-pyrolysis yöntemi gibi basit ve yenilenebilirliği açısından önemlidir. Çok ekonomik ve çok sayıda filim üretilebilir. Sulu bir çözeltilerden katkılama esas olup, filimlerin yapıları, kalınlıkları, yüzeylerin pürüzsüzlüğü ve kararlılıkları homojene yakındır³⁷.

Bu yöntem farklı dizaynlarda kullanılabilenekte olup, hepsinde önemli olan kataliz olayını gerçekleştirmektir. Bu yöntemle CdS_xSe_{1-x} filimleri üretilse, kataliz şu iki kademedeki gerçekleşebilir³⁷.

(1). $Cd(OH)_2$ yüzeyi üzerinde S ve Se iyonları oluşturmak için tioüre ve selenüre kullanmak,

(2). S iyonlarının (veya Se) ve Cd iyonlarının

çözeltide biriken CdS (veya CdSe) ile etkileşmesi önemlidir. Bu durum bir sonra büyütülecek filimler için olumlu olmaktadır³⁷.

Bu katalizi gerçekleştirmek için kadmiyum tuzu, tioüre ve selenüre çözeltileri belirli pH 'larda bir kaba konur. 20-80°C arasındaki çözeltiye tabanlar yerleştirilip birkaç saat beklenir. Bu yöntemle 0,025-1,5 µm kalınlıkta CdS_xSe_{1-x} filimler elde edilmiştir^{18,51}. Bu filimler de cam tabanlar üzerinde büyüyen polikristal filimlerdir. Yüzeyleri üzerinde belirli bir yapısı olmayan taneciklere (300 Å çapında) rastlanabilmektedir³⁷.



BÖLÜM III

ELDE EDİLEN CdS_xSe_{1-x} FİLİMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

3.1. Giris

Elde edilen CdS_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) filimlerinin iletim türü, özdirençleri ve akım-voltaj (I-V) karakteristikleri taban sıcaklığına göre incelenmiştir.

Elektriksel ölçümler alınırken filimler üzerine bağlantı yapmak için In kontak kullanılmıştır.

Güç kaynağı olarak; GK 2302 d.c. güç kaynağı kullanılmış, akım değerleri Keithley 176 sayısal multimetreden okunmuştur.

I-V karakteristikleri aydınlıkta yapılmış, bunun için 150 Watt'lık tungsten lamba kullanılmıştır. Filimler üzerine düşen ışık şiddeti, maksimum değeri 125 mW/cm^2 olan Mod 776 solarmetre ile kontrol edilmiştir.

3.2. CdS_xSe_{1-x} Filimlerinin İletim Türü ve Öz dirençleri

Elde edilen bütün CdS_xSe_{1-x} filimlerin hot-probe (sıcak-uç) tekniği ile iletim türlerine bakılmış ve hepsinin de iletim türlerinin n-tipi olduğu belirlenmiştir.

Filimlerin öz dirençleri, 5 mW/cm^2 'lik bir aydınlatma şiddeti altında, iki In kontak arasına 5 volt'luk potansiyel farkı uygulanarak içinden geçen akımı okumak suretiyle ölçülmüştür. Hesaplamalarda

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{hl}{L} \quad (3.1)$$

eşitliği kullanılmış, buradaki V; kontaklar arasına uygulanan voltajı, I; filim içerisinden geçen akımı, h; filimin kalınlığını, l; In kontakların uzunluğunu, L ise iki In kontak arasındaki uzaklığı göstermektedir. Hesaplanan öz direnç değerleri tablo 3.1 'de görülmektedir.

Bütün filimlerin özdirenç değerleri 10^1-10^3 ohm-cm mertebesinde bulunmuştur. Sülfür konsantrasyonu içeren filimlerde özdirenç değerleri düşük taban sıcaklıklarında genel olarak daha büyük olmuştur. Sülfür konsantrasyonunun bulunmadığı CdSe filimlerde, düşük taban sıcaklıklarında özdirenç değerleri düşük, yüksek taban sıcaklıklarında ise daha yüksek olarak bulunmuştur.

Tablo 3.1. CdS_xSe_{1-x} filimlerinin hesaplanan özdirenç değerleri

Taban sıcaklığı (°C)	225±5	250±5	275±5	300±5	335±8
Özdirenç (ohm-cm)	ρ	ρ	ρ	ρ	ρ
CdS	$4,9.10^2$	$1,5.10^2$	$4,6.10^2$	$9,2.10^2$	$4,4.10^2$
$CdS_{0,75}Se_{0,25}$	$1,2.10^3$	$1,1.10^3$	$5,3.10^2$	$2,2.10^2$	$1,5.10^2$
$CdS_{0,5}Se_{0,5}$	$1,4.10^3$	$6,8.10^2$	$1,8.10^2$	$5,5.10^2$	$4,3.10^2$
$CdS_{0,25}Se_{0,75}$	$1,2.10^3$	$9,3.10^1$	$5,4.10^2$	$5,2.10^2$	$9,8.10^2$
CdSe	$7,7.10^1$	$2,5.10^1$	$2,2.10^1$	$1,5.10^3$	$1,4.10^2$

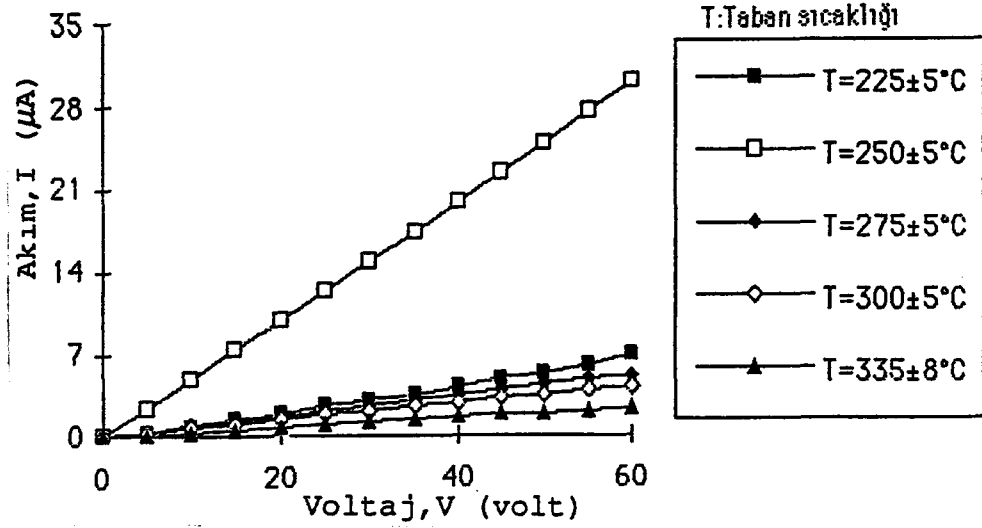
3.3. CdS_xSe_{1-x} Filimlerin Akım-Voltaj Karakteristikleri

CdS_xSe_{1-x} filimlerin 0-60 volt arasında 5 'er volt aralıklarla akım değerleri ölçülmüştür. Ölçümler 5 mW/cm² 'lik aydınlatma şiddeti altında yapılmıştır. Aynı çözelti konsantrasyonuna sahip farklı taban sıcaklıklarında elde edilen filimlerin I-V karakteristikleri ortak olarak incelenmiştir.

3.3.1. CdS Filimleri

Beş farklı taban sıcaklığında elde edilen CdS filimlerin I-V karakteristikleri şekil (3.1) 'de görülmektedir. Grafiğin yan tarafında görülen taban sıcaklıklarına ait CdS filimlerin hepsi de lineer olduklarından ohmik özellik göstermektedirler. Bunlardan en iyi fotoiletkenliği 250±5°C taban sıcaklığında elde edilen

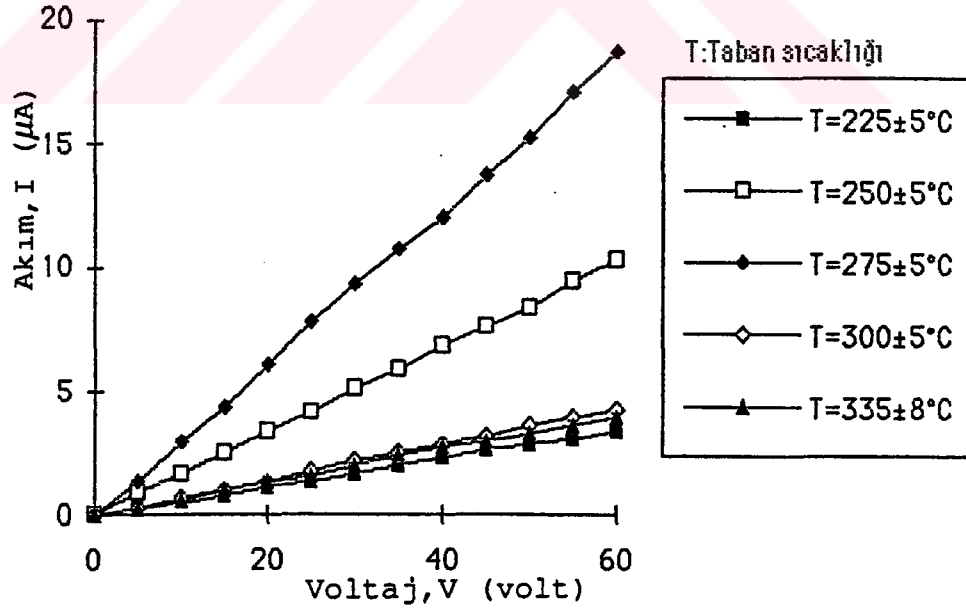
filimler gösterirken, diğer dört taban sıcaklığında elde edilen filimlerin fotoiletkenlikleri ise birbirine yakındır.



Şekil 3.1 CdS filimlerin I-V karakteristikleri

3.3.2. $CdS_{0,75}Se_{0,25}$ Filimleri

Bu filimlerin I-V karakteristikleri de aynı şekilde çizilmiştir, şekil (3.2).

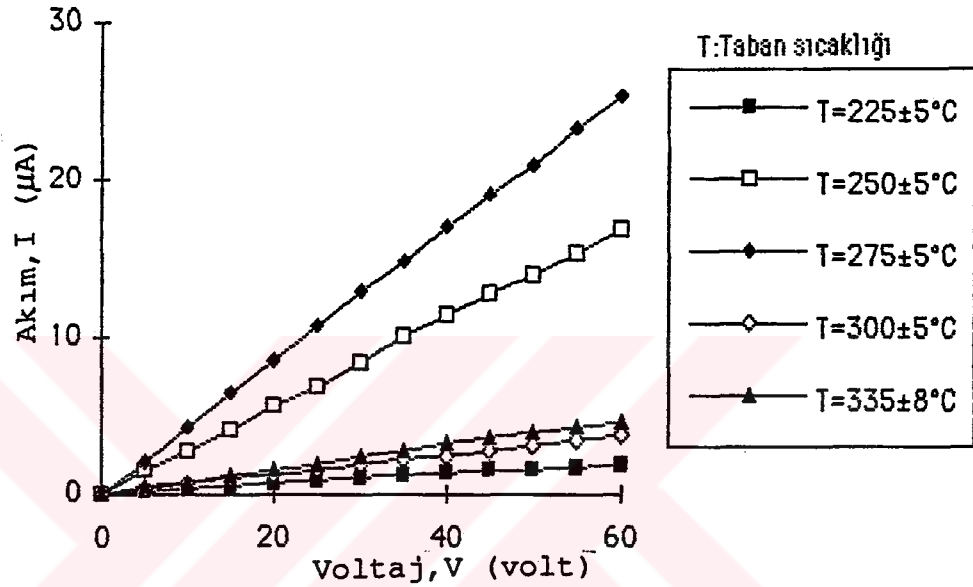


Şekil 3.2. $CdS_{0,75}Se_{0,25}$ filimlerin I-V karakteristikleri

Şekilden görüldüğü gibi $250\pm 5^\circ\text{C}$ 'deki filimlerin fotoiletkenlikleri düşerken $275\pm 5^\circ\text{C}$ 'deki filimlerin fotoiletkenliği yüksek olmuştur. Diğer taban sıcaklıklarındaki fotoiletim birbirleriyle aynı değerdedir.

3.3.3. $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ Filimleri

Filimlerin ortak I-V karakteristikleri şekil (3.3) 'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ filimlerin I-V karakteristikleri

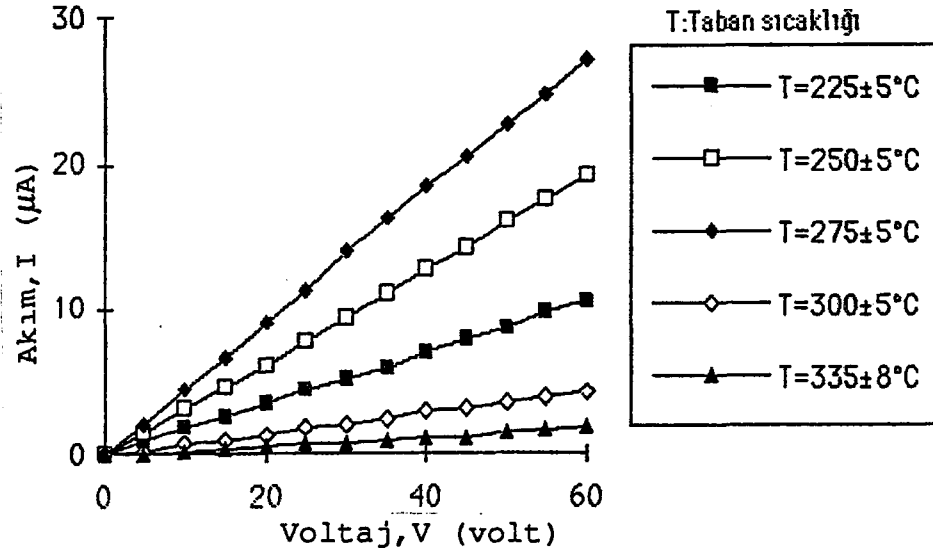
Bu çözelti konsantrasyonunda $275\pm 5^\circ\text{C}$ 'deki $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ filimi ile $250\pm 5^\circ\text{C}$ 'deki filim en iyi fotoiletkenliği göstermektedir. $225\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığındaki filim en düşük fotoiletimi bu çözelti konsantrasyonunda göstermektedir.

3.3.4. $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ Filimleri

$\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filimlerin I-V karakteristikleri şekil (3.4) 'te görülmektedir.

Şekilden görüldüğü gibi yine $275\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığındaki filimlerin fotoiletkenliği diğer taban sıcaklıklarına göre daha büyüktür. $225\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filiminin aynı taban sıcaklığında

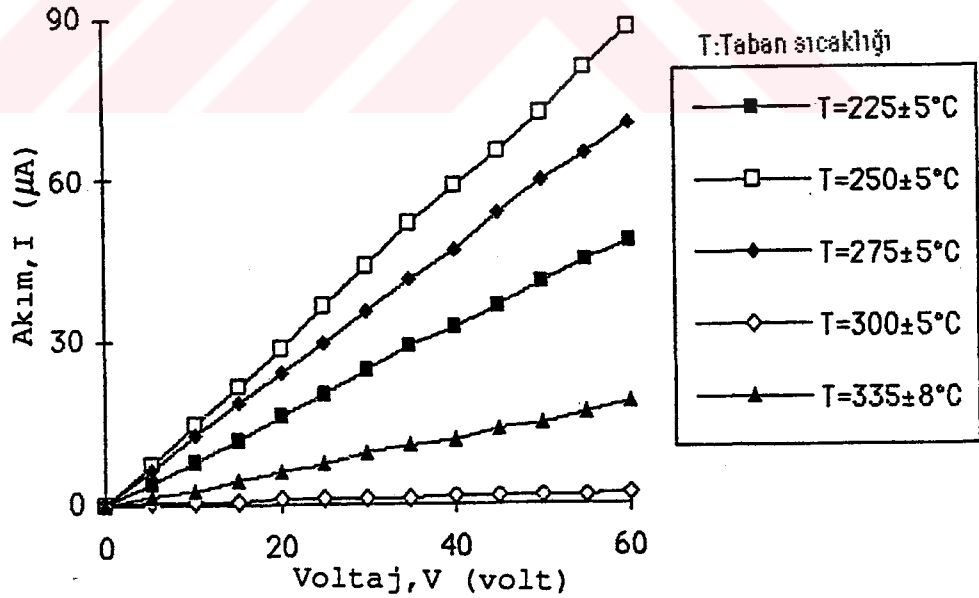
elde edilmiş CdS , $\text{CdS}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$, $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ filimlerine göre fotoiletkenliği daha yüksek olmaktadır.



Şekil 3.4. $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filimlerinin I-V karakteristikleri

3.3.5. CdSe Filimleri

Çözelti konsantrasyonunda S 'ün bulunmadığı filimlerin I-V karakteristikleri şekil (3.5) 'te görülmektedir.



Şekil 3.5. CdSe filimlerin I-V karakteristikleri

Bu filimlerden $250\pm5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında üretilenler

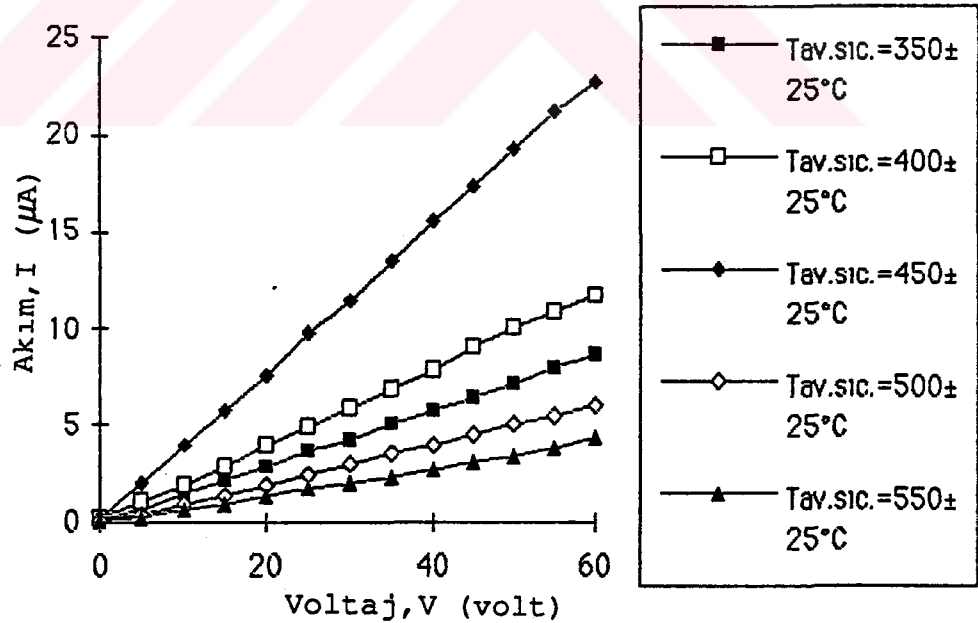
yine CdS 'de olduğu gibi en iyi fotoiletkenliği göstermektedir. Bütün taban sıcaklıklarındaki CdSe filimler ışığa duyarlı oldukları için fotoiletkenlikleri artmıştır. $300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığındaki filimlerin fotoiletkenliği de iyi olmakla birlikte diğerlerine göre düşük olmuştur.

3.4. Tavlanmış Filimlerin I-V Karakteristikleri

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ filimlerinden sadece $250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilenler hava ortamında, beş farklı sıcaklıkta, yarım saat süre ile tavlansmıştır. Aynı filimin her tavlama sonucunda I-V karakteristiği incelenmiş, tavlama işlemleri tamamlandıktan sonra ortak I-V karakteristikleri çizilerek fotoiletkenlikleri karşılaştırılmıştır.

3.4.1. Tavlanmış CdS filimi

$250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filiminin tavlama sıcaklıklarından sonra elde edilen I-V karakteristiği şekil (3.6) 'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Tavlanmış CdS filiminin I-V Karakteristiği

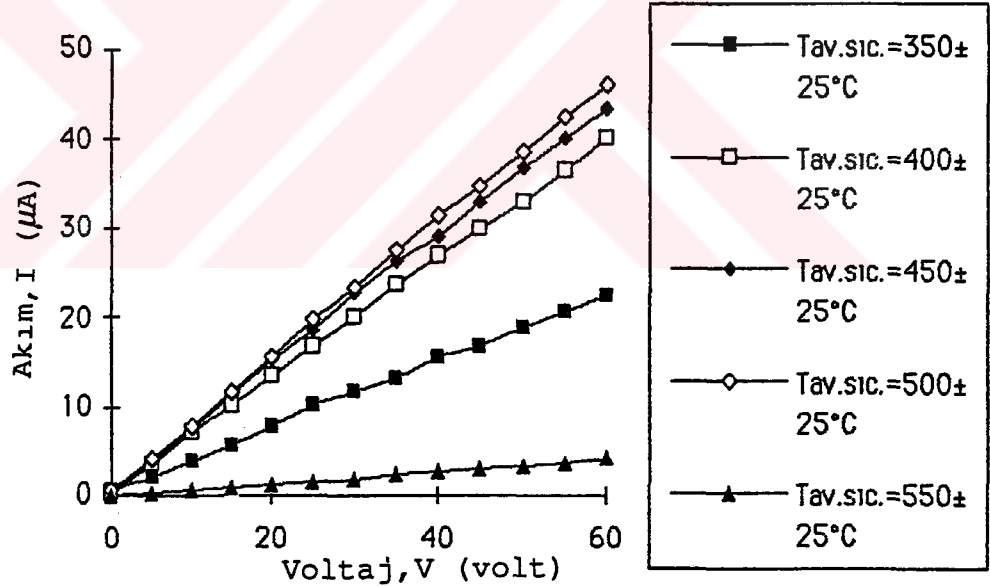
Filimler önce $350\pm 25^\circ\text{C}$ 'de tavlansın, takibeden tavlamlar 50°C aralıklarla yapılmıştır. Tavlama

sıcaklıklarında $\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'lik dalgalanmalara izin verilmiştir. CdS filimlerin için fotoiletkenlik tavlama sıcaklığının yükselmesiyle artmış, en iyi fotoiletkenlik $450 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenmiş, daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise azalma görülmüştür.

Aynı elektriksel özellik, $\text{CdS}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$ ve $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ filimlerinde de görülmüş, bunlardan da en iyi fotoiletkenlik $450 \pm 25^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında elde edilmiştir.

3.4.2. Tavllanmış $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ Filimi

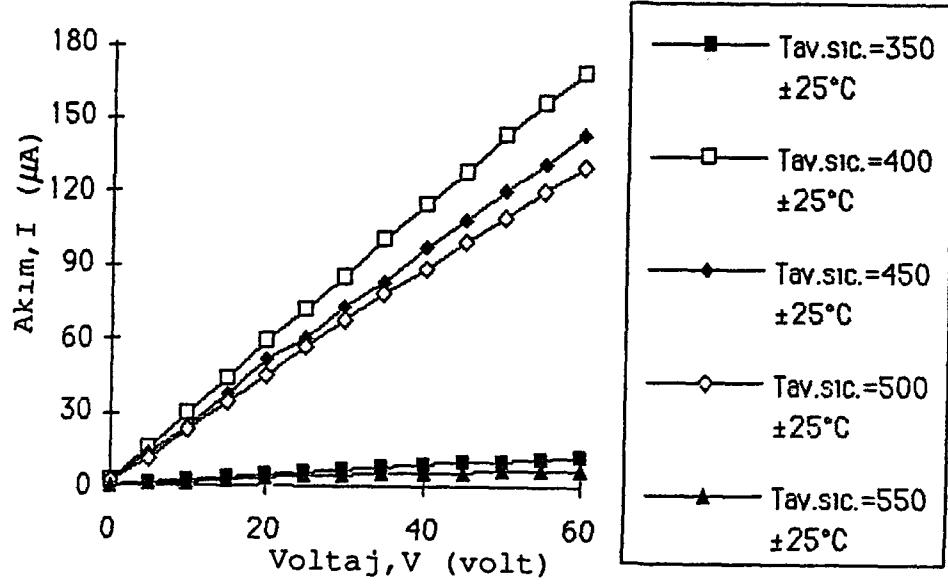
Tavlama sonucunda $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filiminin I-V karakteristiği şekil (3.7) 'de gösterilmiştir. Bu filimin tavlama sıcaklığı ile fotoiletkenliği $450 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 'den sonrada artmış ve $500 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de en iyi fotoiletkenlik gözlenerek daha yüksek tavlama sıcaklığında ise düşme gözlenmiştir.



Şekil 3.7. Tavllanmış $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filiminin I-V Karakteristiği

3.4.3. Tavllanmış CdSe Filimi

Tavllanmış CdSe filiminin I-V karakteristiği şekil (3.8) 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Tavllanmış CdSe filiminin I-V Karakteristiği.

Bu filimin de fotoiletkenliği tavlama sıcaklığının yükselmesiyle artmış, en iyi fotoiletimi $400 \pm 25^\circ\text{C}$ 'de göstermiştir. $450 \pm 25^\circ\text{C}$ ve $500 \pm 25^\circ\text{C}$ 'lerde fotoiletkenlik değerleri azalarak $550 \pm 25^\circ\text{C}$ 'de sifıra yaklaşmıştır.

BÖLÜM IV

ELDE EDİLEN CdS_xSe_{1-x} FİLİMLERİNİN ABSORPSİYON GRAFİKLERİ

4.1. Giriş

Yarıiletken bileşiklerin bant yapıları, onların absorpsiyon grafikleri elde edilerek öğrenilebilir. Absorpsiyon, yarıiletken materyal üzerine gelen elektromagnetik dalga ile madde içerisindeki yüklerin etkileşmesi sonucu oluşan enerji kaybından kaynaklanır⁴. Fotonun kaybettiği bu enerjiyle, eksiton oluşumu dikkate alınmazsa, valans bandındaki bir elektron iletim bandına çıkabilir. Yani gelen fotonun enerjisi $h\nu$, yasak enerji aralığına eşit veya ondan büyük olmaktadır,

$$E_g \leq h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$

ifadedeki, h Planck sabiti, c ışık hızı, λ ise gelen fotonun dalgaboyudur. Absorplanan ışıkla valans bandındaki elektron iki şekilde iletim bandına çıkabilir (Bölüm I). Bunlar direkt ve indirekt geçişlerdir. Absorpsiyon katsayısı α , fotonun enerjisi $h\nu$ 'ye

(a) direkt geçişlerde

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.2)$$

(b) indirekt geçişlerde

i) fonon soğurarak

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g + E_{\text{fonon}})^2 \quad (4.3)$$

$$h\nu > E_g - E_{\text{fonon}}$$

ii) fonon neşrederek

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g - E_{\text{fonon}}) \quad (4.4)$$

$$h\nu > E_g + E_{\text{fonon}}$$

ifadeleri ile bağlıdır^{4,11,52}.

4.2 Elde Edilen CdS_xSe_{1-x} Filimlerinin Absorpsiyon Grafikleri

CdS_xSe_{1-x} filimlerinin absorpsiyon grafikleri 190-900 nm tarama bölgesi olan Hitachi 150-20 spektrofotometrede, oda sıcaklığında elde edilmiştir. Bunlar taban sıcaklığına göre değerlendirilmiştir.

4.2.1 225±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler

Şekil (4.1.a) 'da CdS 'ün temel absorpsiyon grafiği görülmektedir. Absorpsiyon 515 nm dalga boyundan itibaren keskin bir yükseliş göstermekte yaklaşık 485 nm dalgaboyunda ise artış durmaktadır. Bu absorpsiyon sınırının dışında 515 nm 'den büyük dalgaboylarında materyal hemen hemen geçirgen, 485 nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında ise kuvvetli bir soğurucu olarak davranış gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran kısma ise temel absorpsiyon sınırı adı verilir.

Bütün filimlerin temel absorpsiyon grafikleri için eşit.(4.1,2,3) denenerek bunların direkt enerji-bant aralıklarına sahip olduğu belirlenmiştir.

CdS için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği şekil (4.1.b) 'de gösterilmiştir. Grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta, $[h\nu - E_g = 0]$ filimin yasak enerji aralığını verecektir. Bu şekilde CdS 'ün yasak enerji aralığı 2,42 eV olarak bulunmuştur. Çözelti konsantrasyonunda değişiklik yapıldığında, yani CdS_{0,75}Se_{0,25}, CdS_{0,5}Se_{0,5}, CdS_{0,25}Se_{0,75} olacak şekilde S konsantrasyonu azaltıldığında temel absorpsiyon sınırı büyük dalga boylarına doğru kayma göstermektedir. Bu

filimlere ait hesaplanan yasak enerji aralıkları tablo 4.1 'de verilmiştir.

Çözelti konsantrasyonunda S 'ün bulunmadığı CdSe filiminde temel absorpsiyon sınırı 690-720 nm dalgaboyları arasındadır şekil (4.2.a). CdSe için hesaplanan yasak enerji aralığında 1.72 eV civarındadır.

Tablo 4.1. 225±5°C taban sıcaklığında elde edilen filimlerin, hesaplanan yasak enerji aralıkları

Materyal	E_g (eV)
CdS	2,42
$CdS_{0,75}Se_{0,25}$	2,35
$CdS_{0,5}Se_{0,5}$	2,31
$CdS_{0,25}Se_{0,75}$	1,99
CdSe	1,72

4.2.2.250±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler

Bu taban sıcaklığında CdS filiminin absorpsiyon eğrisinden yasak enerji aralığı 2,44 eV civarında hesaplanmıştır, şekil (3.4). S konsantrasyonunun %25 azaldığı $CdS_{0,75}Se_{0,25}$ materyalinin absorpsiyon grafiğinden görüldüğü gibi, filim üzerine gelen ışık önce büyük dalgaboylarında soğurulmuş, sonrada daha küçük dalgaboylarında soğurma olmuştur, şekil (4.4.a). Bunların her ikisinde ayrı ayrı temel absorpsiyon sınırı olarak dikkate alınmış ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır, şekil (4.4.b).

Bunlar, küçük dalgaboyları için $E_{g_1}=2.36$ eV ve büyük dalgaboyları için $E_{g_2}=2,31$ eV olarak adlandırma yapıлып hesaplanmıştır. Bu iki değer arasındaki fark ise $\Delta E_g=E_{g_1}-E_{g_2}=0,05$ eV kadardır. Hesaplanan yasak enerji aralıkları tablo 4.2 'de verilmiştir.

Tablo 4.2. 250±5°C taban sıcaklığında elde edilen filimlerin, hesaplanan yasak enerji aralıkları

Materyal	E_{g_1} (eV)	E_{g_2} (eV)	ΔE_g (eV)
CdS	2,44	-	-
$CdS_{0,75}Se_{0,25}$	2,36	2,31	0,05
$CdS_{0,5}Se_{0,5}$	2,26	2,14	0,12
$CdS_{0,25}Se_{0,75}$	2,14	2	0,14
CdSe	1,73	-	-

4.2.3. 275±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler

Bu taban sıcaklığındaki filimlerin absorpsiyon grafiklerinden elde edilen yasak enerji aralıkları tablo 4.3 'de verilmiştir. $CdS_{0,75}Se_{0,25}$ materyalin absorpsiyon grafiği de şek(4.5) 'te görülmektedir.

Tablo 4.3. 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen filimlerin hesaplanan yasak enerji aralıkları

Materyal	E_{g_1} (eV)	E_{g_2} (eV)	ΔE_g (eV)
CdS	2,42	-	-
$CdS_{0,75}Se_{0,25}$	2,36	2,32	0,04
$CdS_{0,5}Se_{0,5}$	2,25	2,16	0,09
$CdS_{0,25}Se_{0,75}$	2,09	1,96	0,13
CdSe	1,75	-	-

4.2.4. 300±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler

Bu taban sıcaklığına ait filimlerin hesaplanan yasak enerji aralıkları tablo 4.4 'te verilmiştir. $CdS_{0,25}Se_{0,75}$ materyaline ait absorpsiyon grafiği de şekil (4.6) 'da görülmektedir. Bu taban sıcaklığında absorpsiyon değerlerinde bir miktar düşme gözlenmiştir.

Tablo 4.4. $300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen filimlerin hesaplanan yasak enerji aralıkları

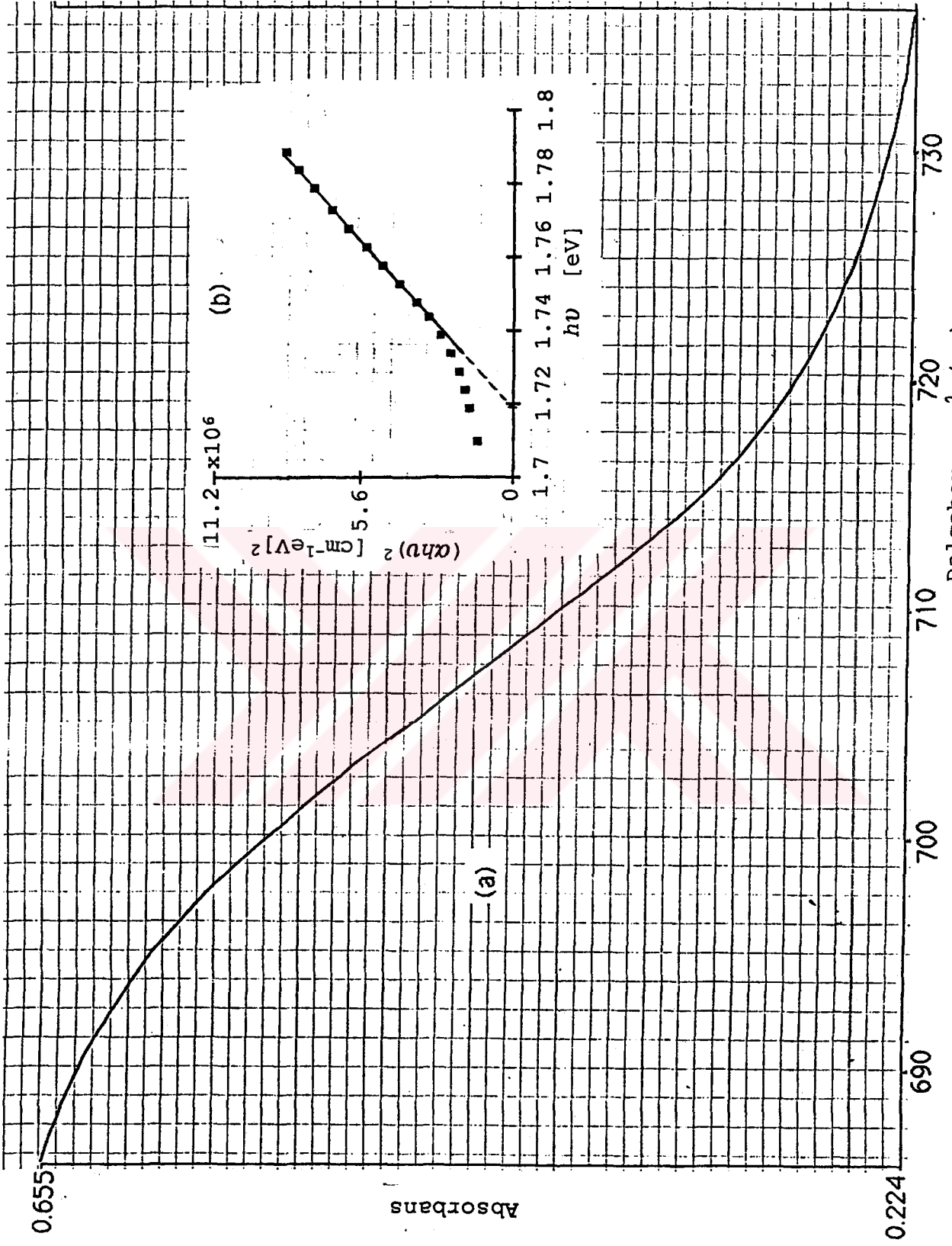
Materyal	E_{g_1} (eV)	E_{g_2} (eV)	ΔE_g (eV)
CdS	2,43	-	-
$\text{CdS}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$	2,36	2,32	0,04
$\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$	2,35	-	-
$\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$	2,15	2,02	0,13
CdSe	1,73	-	-

4.2.5. $335\pm 8^\circ\text{C}$ Taban Sıcaklığındaki Filimler

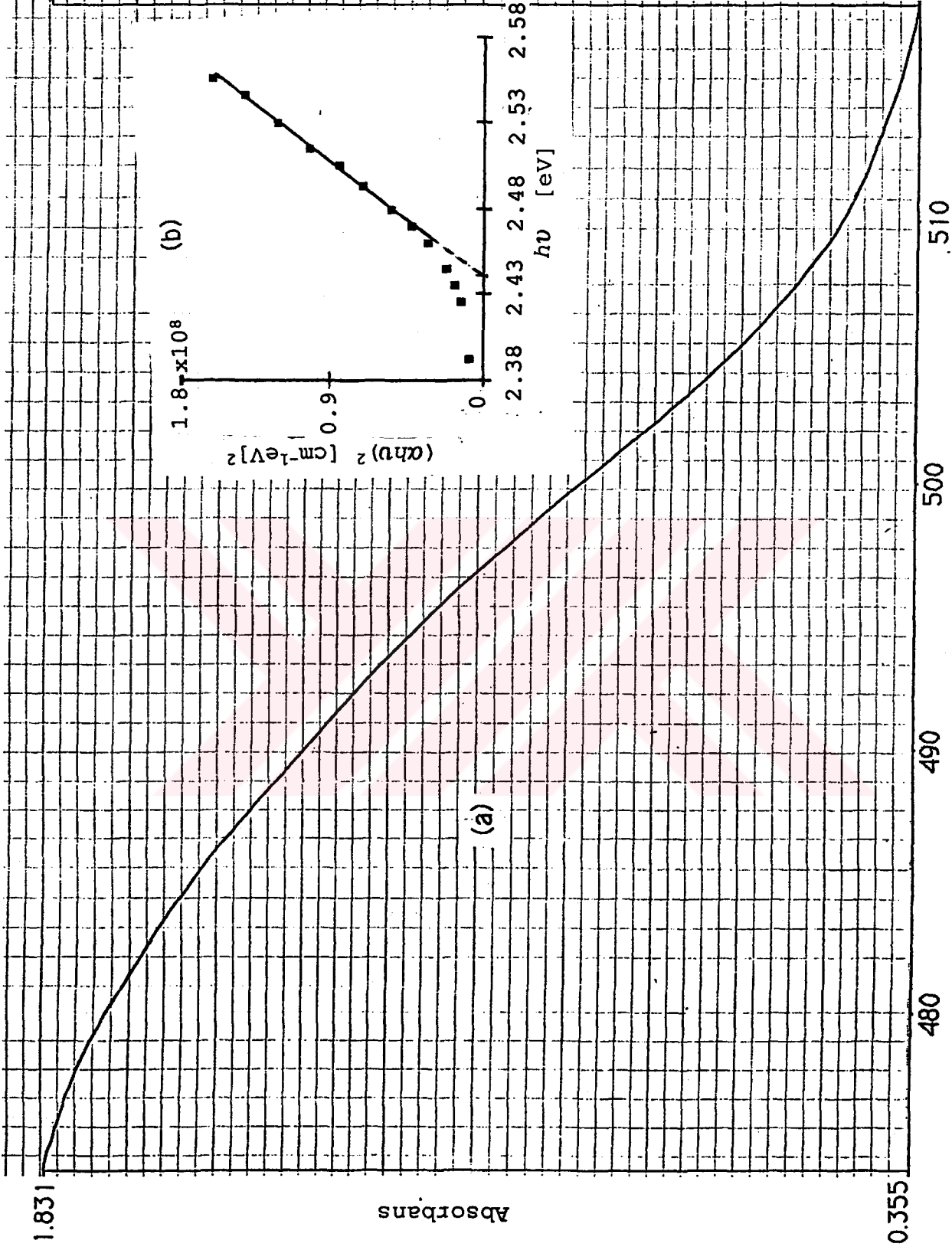
Bu taban sıcaklığında filimlerin elde edilmeleri yüksek sıcaklık nedeniyle zor olmuştur. $300\pm 5^\circ\text{C}$ ve $335\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığındaki filim kalınlıkları diğer taban sıcaklıklarından daha ince olmuştur tablo 2.1. $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ materyaline ait absorpsiyon grafiği şekil (4.7) 'de görülmektedir. Hesaplanan yasak enerji aralıkları tablo 4.5 'te verilmiştir.

Tablo 4.5. $335\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen filimlerin hesaplanan yasak enerji aralıkları

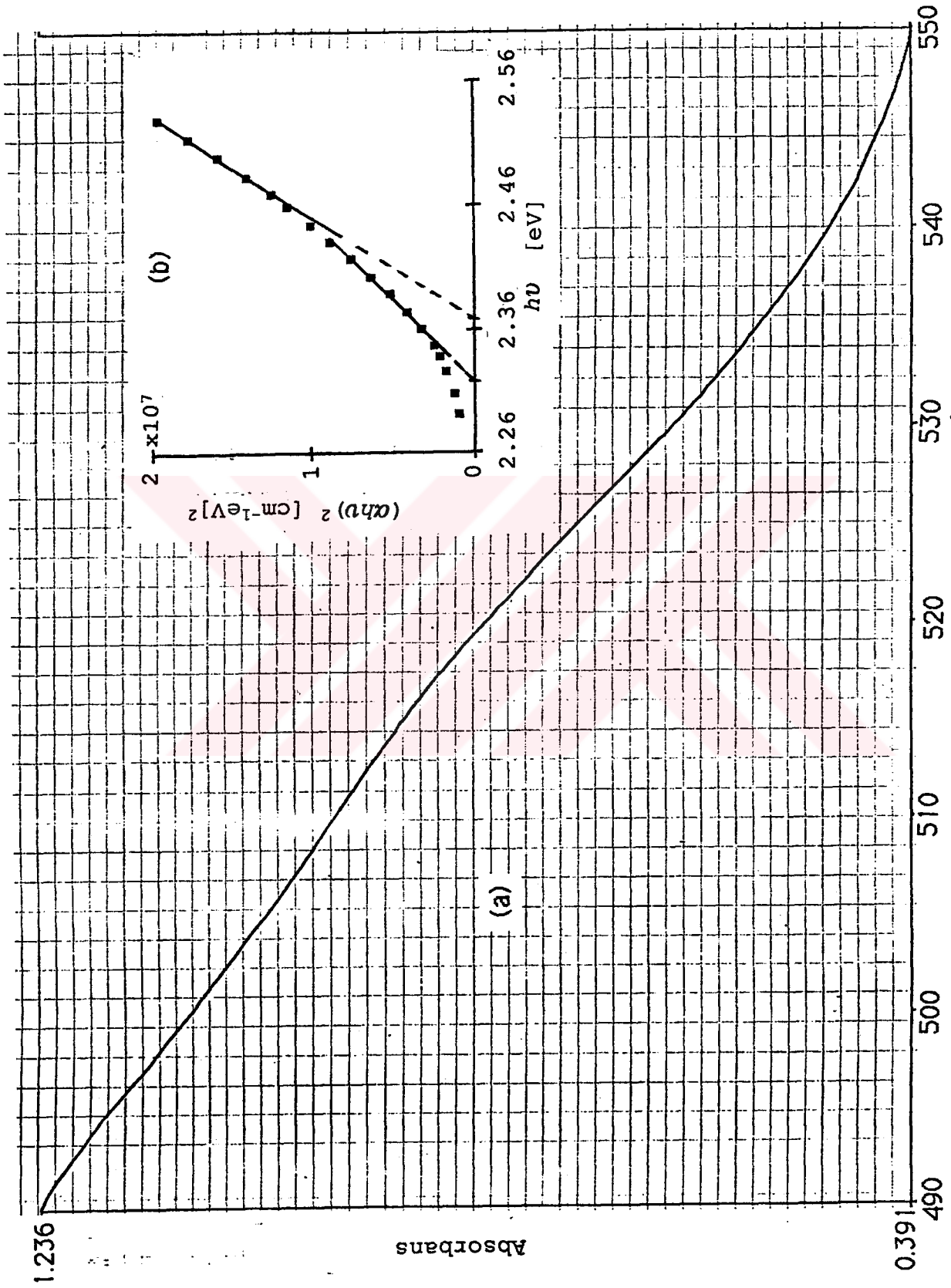
Materyal	E_{g_1} (eV)	E_{g_2} (eV)	ΔE_g (eV)
CdS	2,43	-	-
$\text{CdS}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$	2,36	-	-
$\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$	1,98	-	-
$\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$	2,19	2,05	0,14
CdSe	1,74	-	-



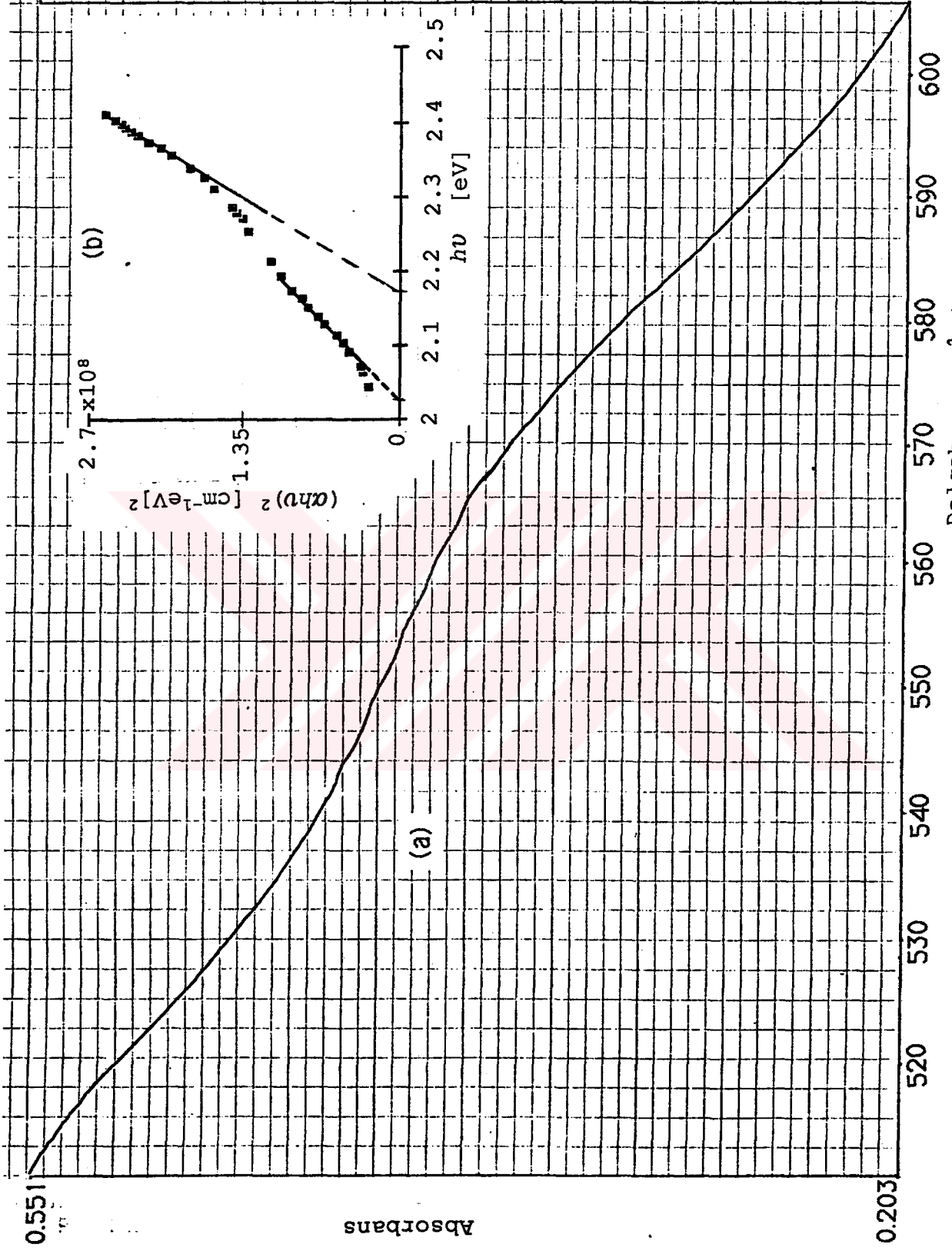
Şekil 4.2. $T=225\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdSe filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



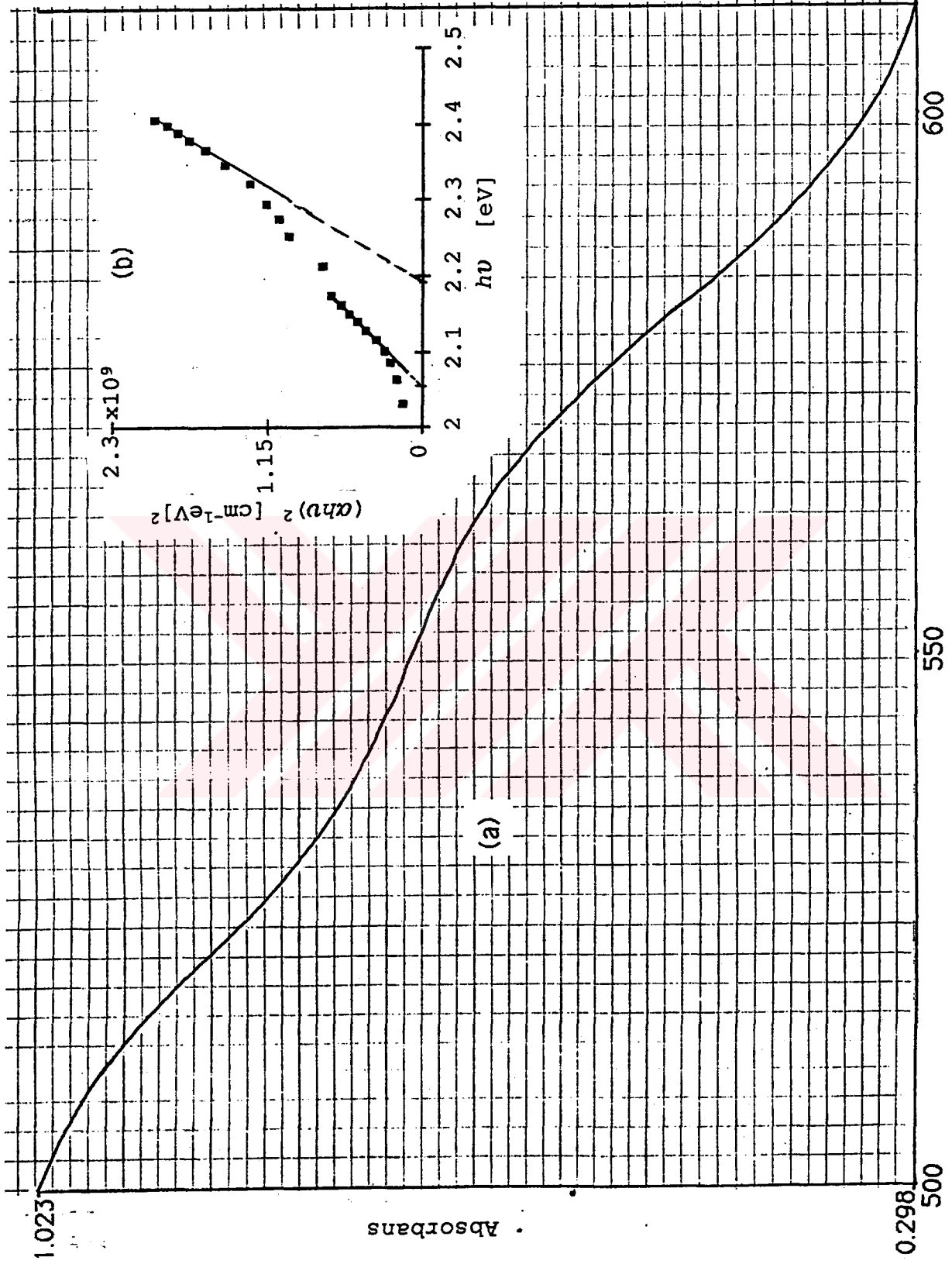
Şekil 4.3. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



Şekil 4.4. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0.75}Se_{0.25} filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



Şekil 4.6. $T=300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdSe_{0.25}Se_{0.75} filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



Şekil 4.7. $T=335\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0.25}Se_{0.75} filiminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi

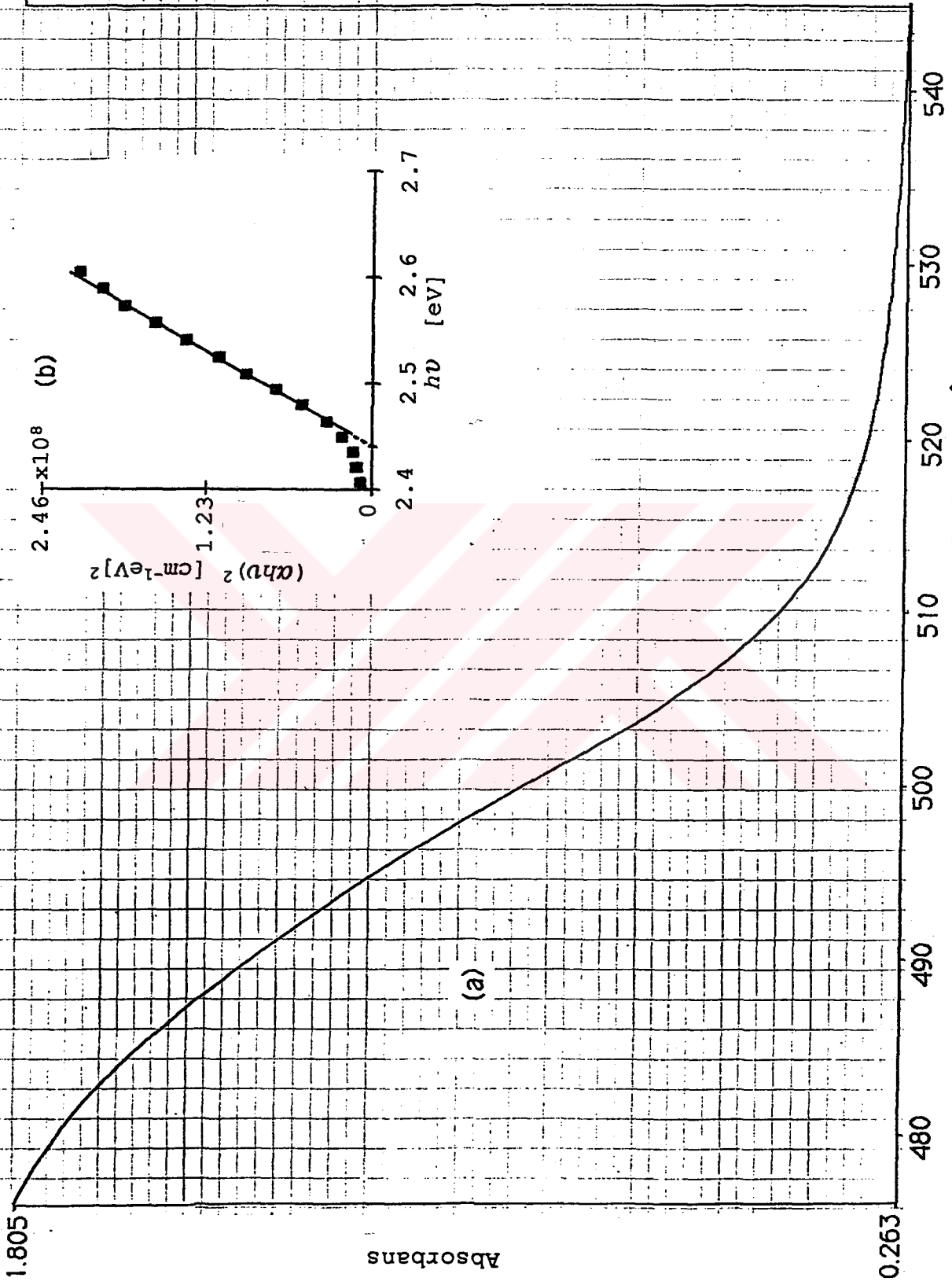
4.3. CdS_xSe_{1-x} filimlerinin tavlama sonrası absorpsiyon grafikleri

Elde edilen CdS_xSe_{1-x} filimler 350±25°C sıcaklıkta, bir fırın içerisinde, hava ortamında, bir saat süre ile tavllanmışlardır. Tavlama sonucunda filimler soğumaya bırakılmış ve sonradan aynı spektrofotometrede optik özellikleri incelenmek üzere absorpsiyon grafikleri çekilmiştir.

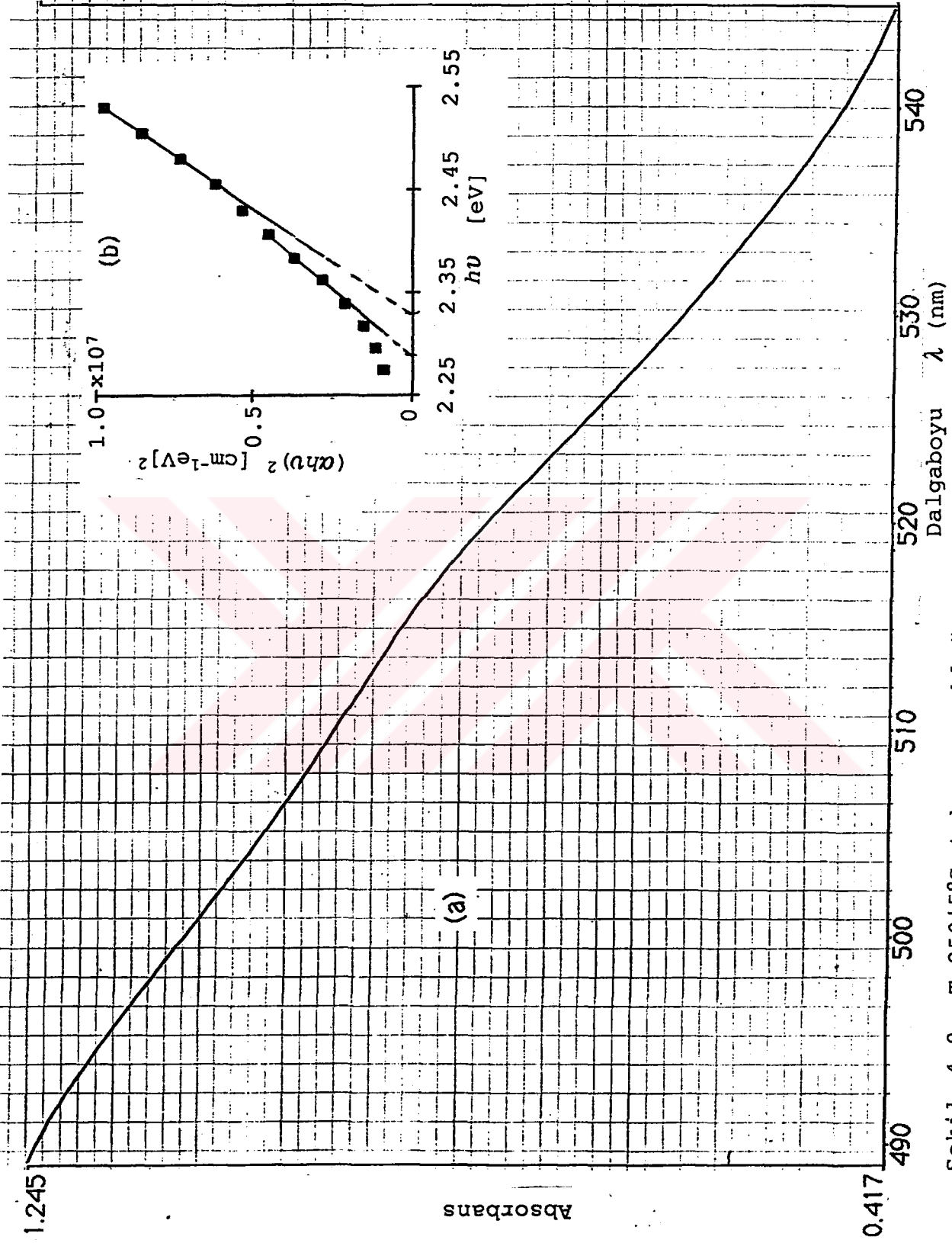
Absorpsiyon grafiklerinden filimlerin yasak enerji aralıkları hesaplanmış ve bulunan değerler tablo 4.6 'da verilmiştir. Bunlardan 250±5°C de elde edildikten sonra tavllanmış filimlerin absorpsiyon grafikleri şekil(4.8,9,10,11 ve 12) 'de, 275±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0,25}Se_{0,75} filiminin tavlama sonrası absorpsiyon grafiği şekil (4.13) 'de, 300±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0,5}Se_{0,5} ve CdS_{0,25}Se_{0,75} filimlerinin tavlama sonrası absorpsiyon grafikleri şekil (4.14 ve 15) 'te, 335±8°C taban sıcaklığında elde edilen filimlerden CdS, CdS_{0,5}Se_{0,5} ve CdS_{0,25}Se_{0,75} ün tavlama sonrasında absorpsiyon grafikleri şekil (4.16,17 ve 18) 'de görülmektedir.

Tablo 4.6. Elde edilen CdS_xSe_{1-x} filimlerin 350±25°C sıcaklıkta tavlandıktan sonra, hesaplanan Eg₁ yasak enerji aralıkları

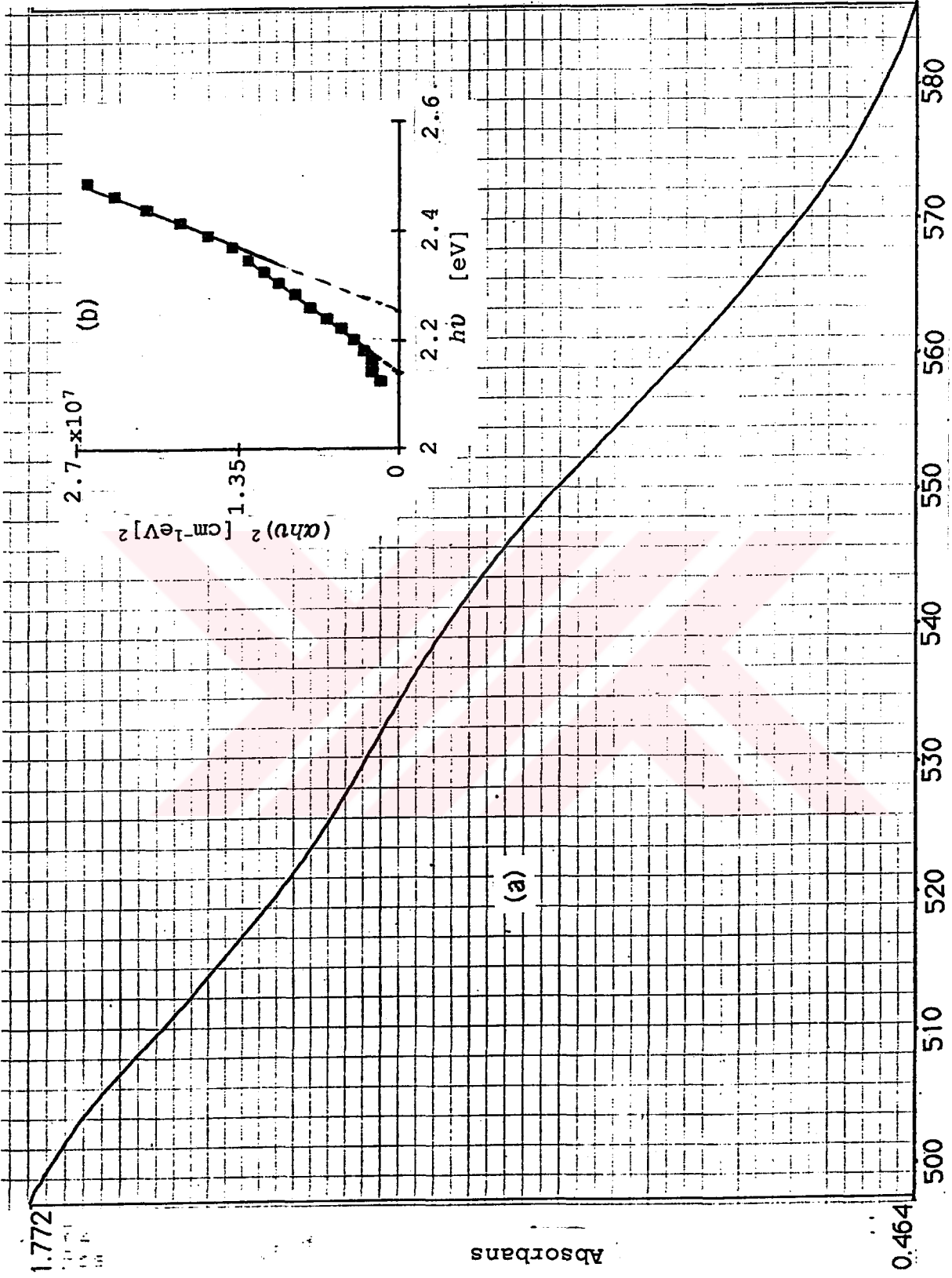
Taban sıc. (°C)	225±5	250±5	275±5	300±5	335±8
Y.ener.ara. (eV) Eg ₁	Eg ₁	Eg ₁	Eg ₁	Eg ₁	Eg ₁
CdS	2,42	2,44	2,42	2,42	2,42
CdS _{0,75} Se _{0,25}	2,35	2,33	2,35	2,34	2,35
CdS _{0,5} Se _{0,5}	2,31	2,25	2,12	2,31	2,11
CdS _{0,25} Se _{0,75}	1,99	2,15	2,1	2,14	2,17
CdSe	1,72	1,72	1,74	1,73	1,72



Şekil 4.8. $T=250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filiminin $350 \pm 25^\circ\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi

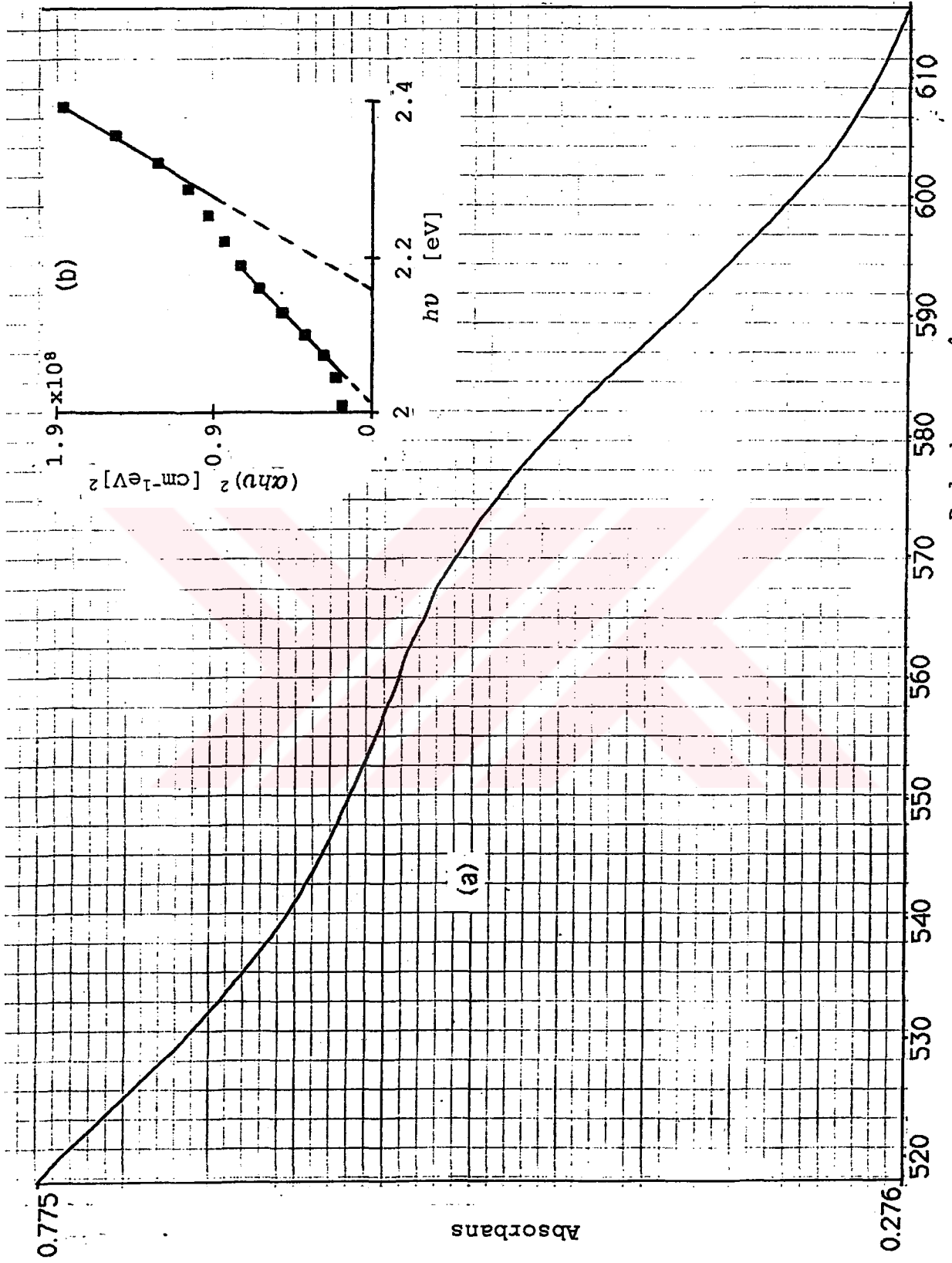


Şekil 4.9. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0,75}Se_{0,25} filiminin $350\pm 25^\circ\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi

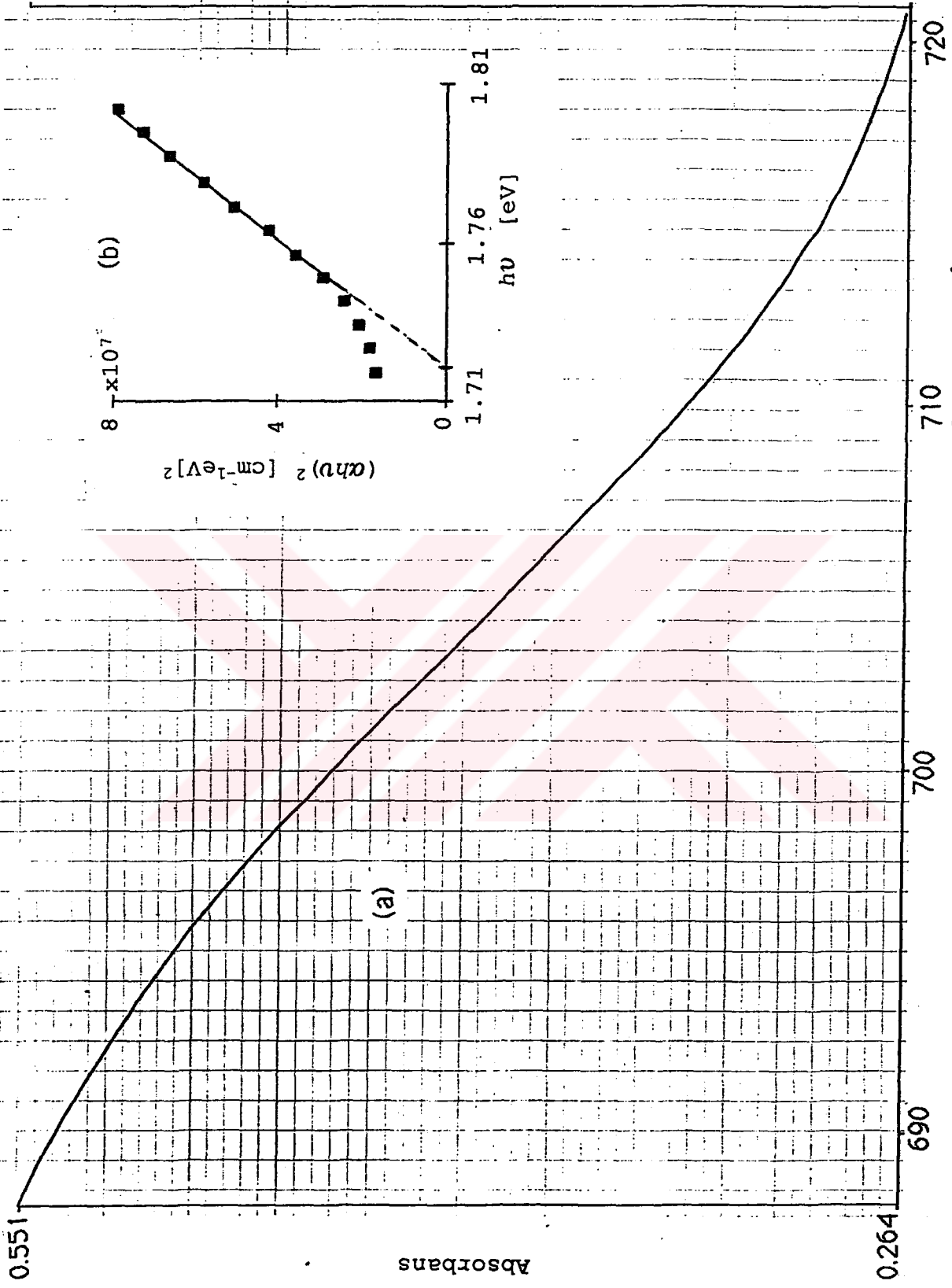


Dalgaboyu λ (nm)
CdS_{0.5}Se_{0.5}

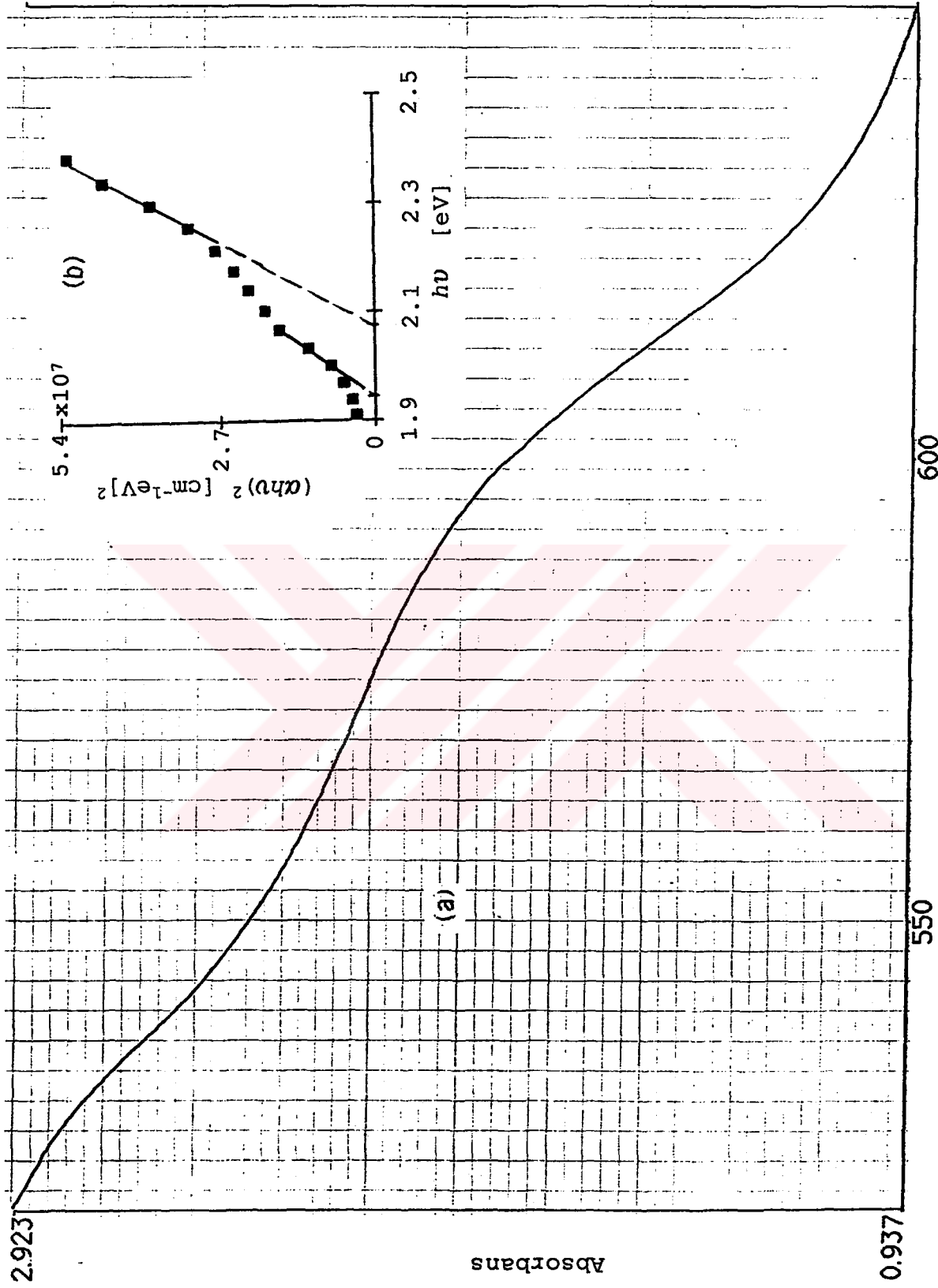
Şekil 4.10. T=250±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0.5}Se_{0.5} filiminin 350±25°C'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



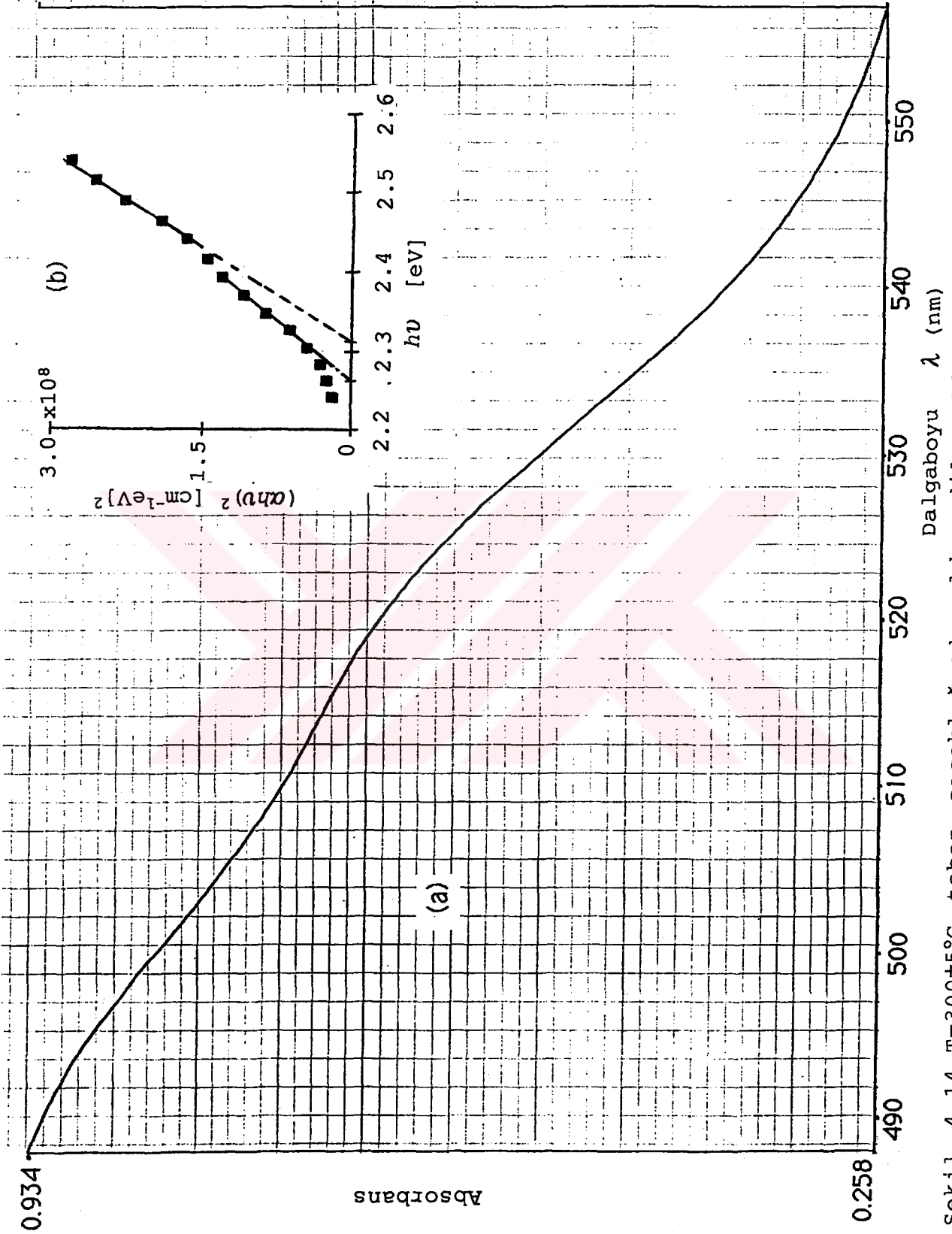
Şekil 4.11. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0.25}Se_{0.75} filiminin $350\pm 25^\circ\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



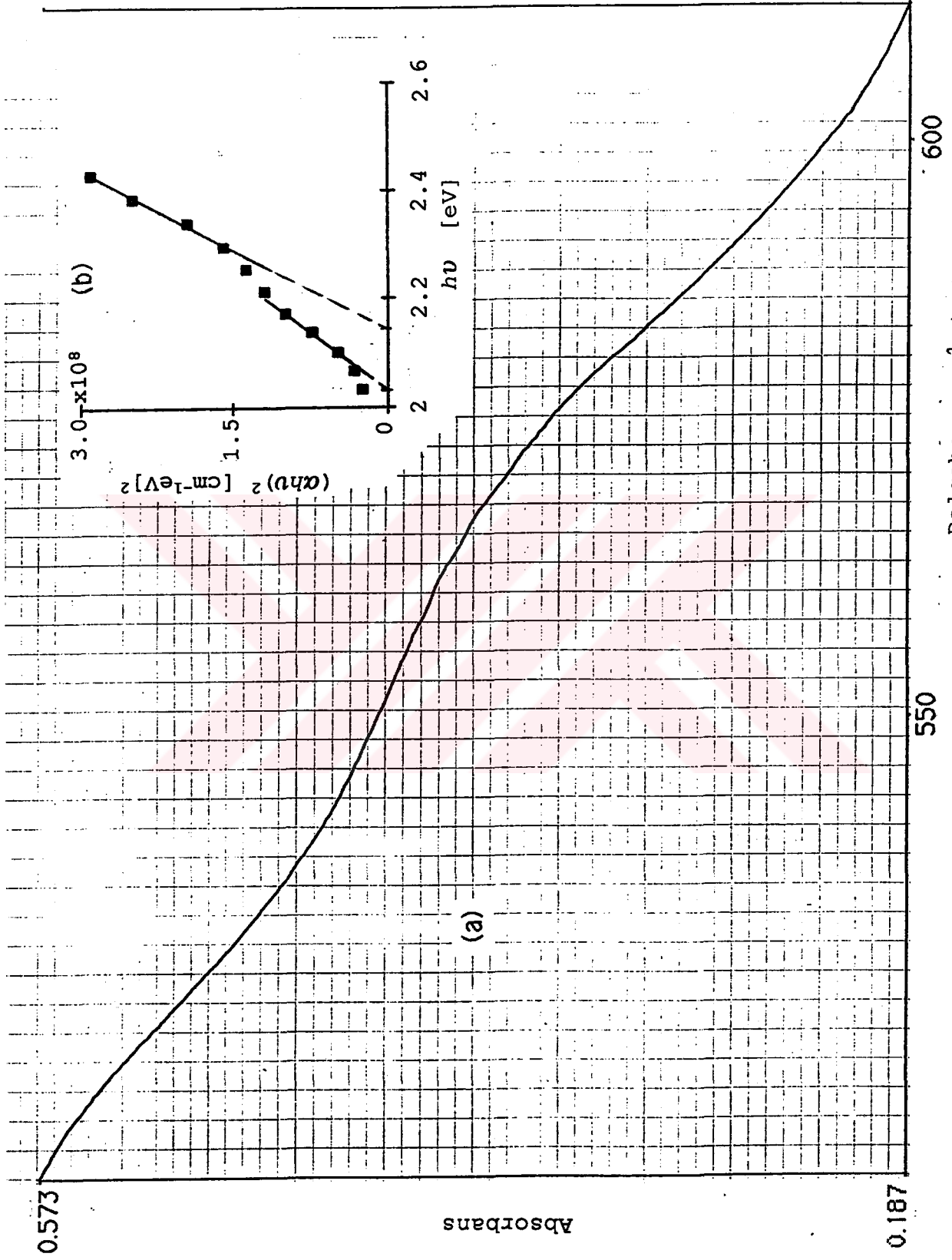
Şekil 4.12. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdSe filiminin $350\pm 25^\circ\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



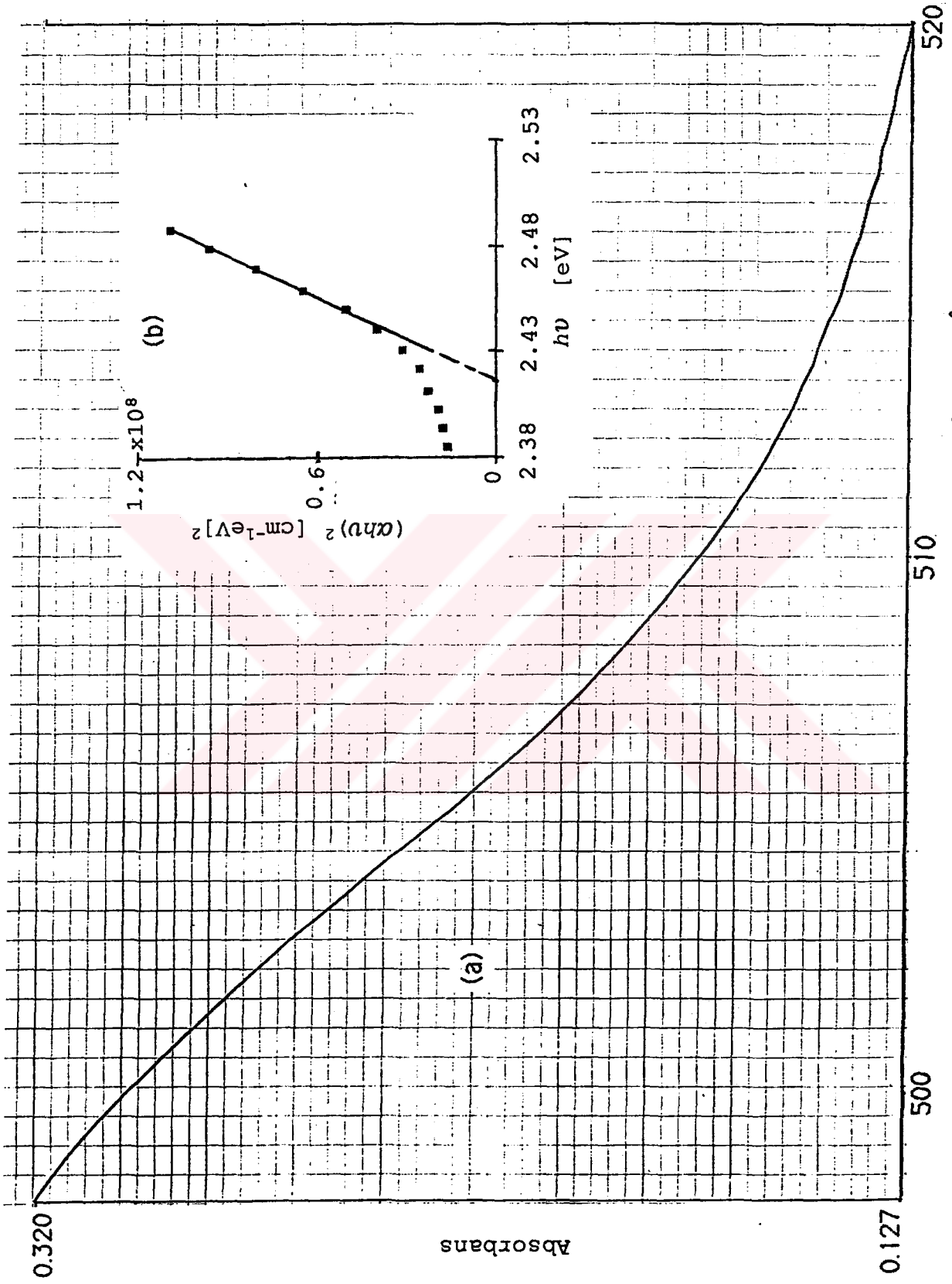
Şekil 4.13. $T=275\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ filiminin $350\pm 25^\circ\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



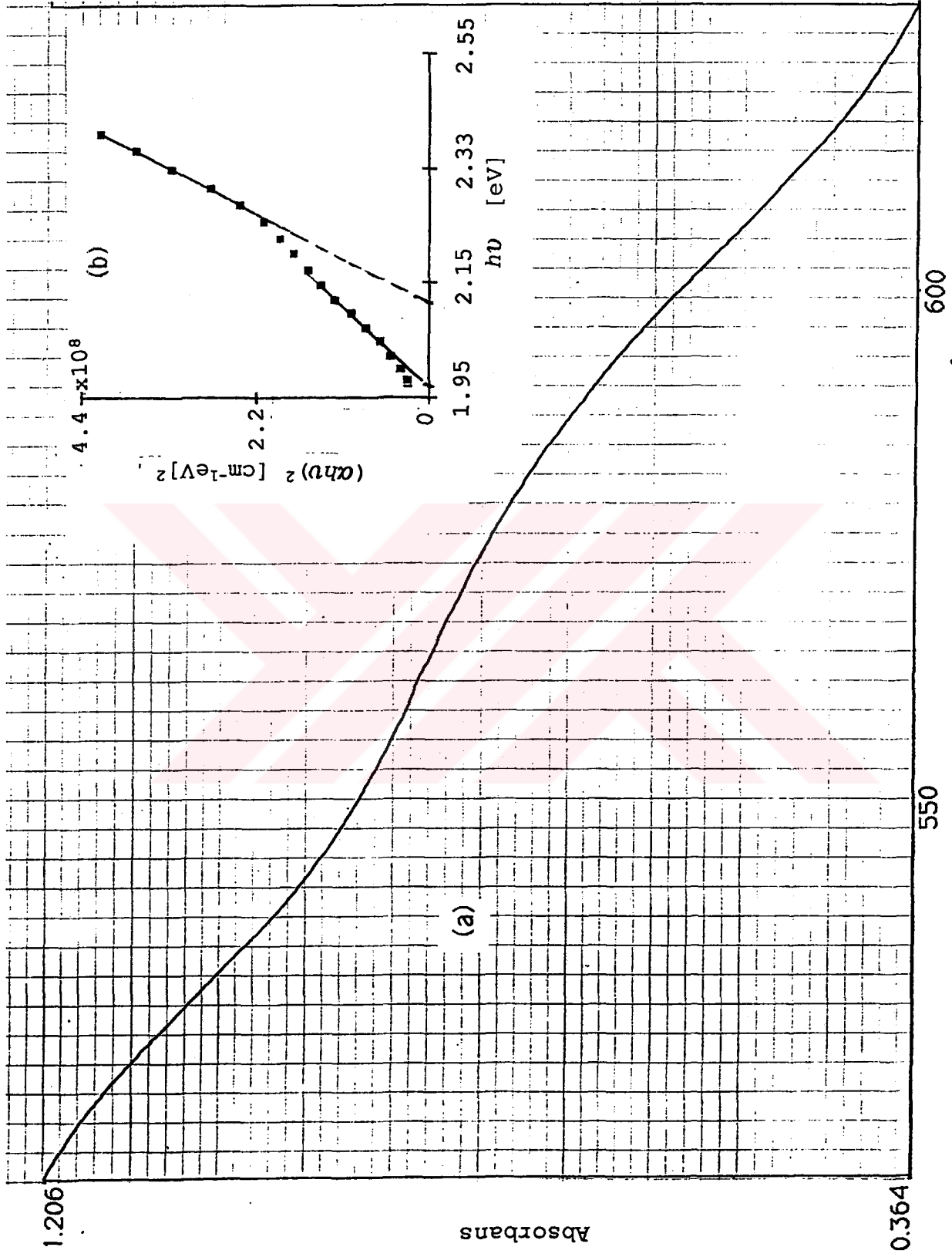
Şekil 4.14. T=300±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0.5}Se_{0.5} filiminin 350±25°C'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



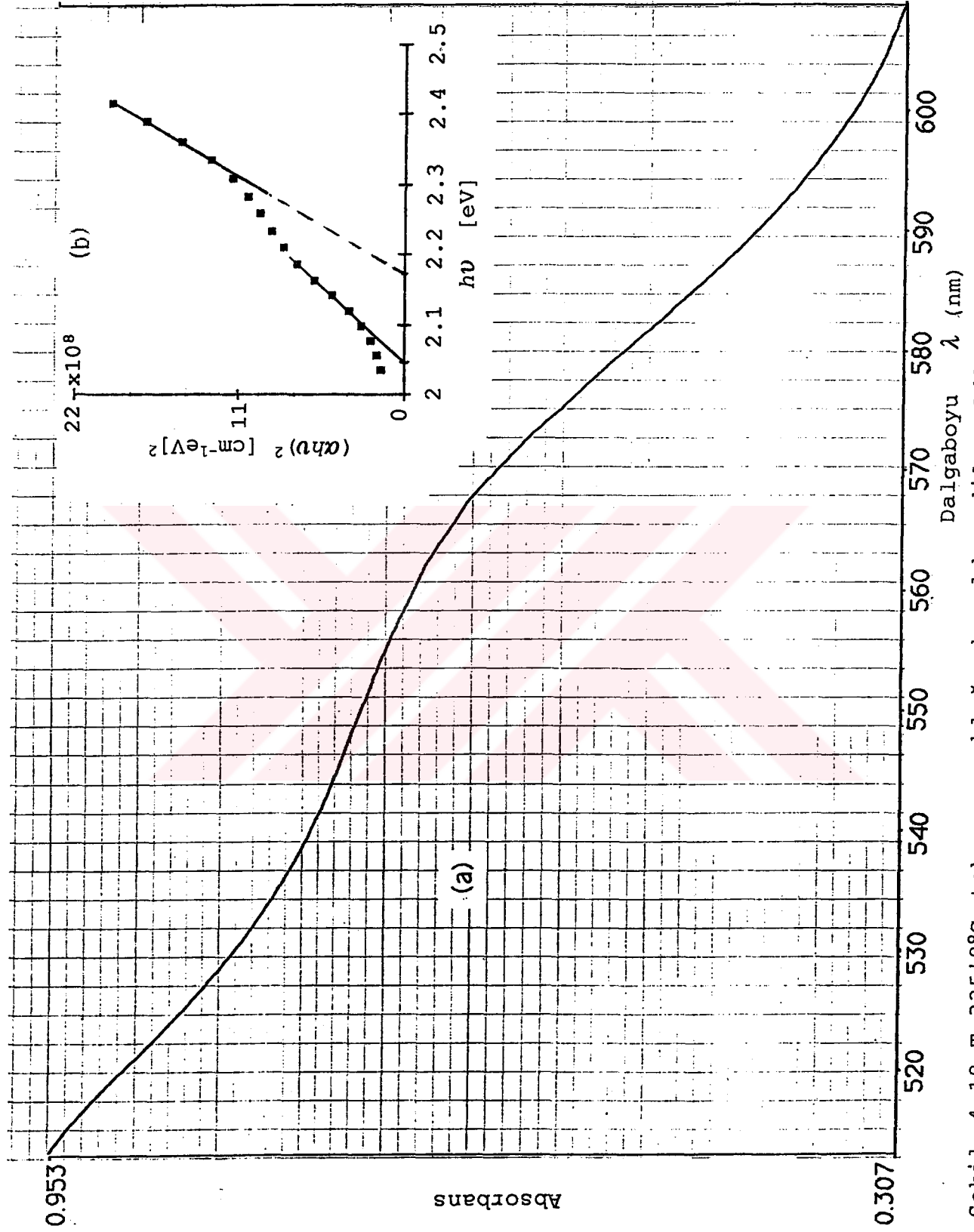
Şekil 4.15. $T=300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0,25}Se_{0,75} filiminin $350\pm 25^\circ\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



Şekil 4.16. $T=335\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filiminin $350\pm 25^\circ\text{C}$ 'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



Şekil 4.17. T=335±8°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0.5}Se_{0.5} filiminin 350±25°C'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişimi



Şekil 4.18. T=335±8°C taban sıcaklığında elde edilen CdS_{0.25}Se_{0.75} filiminin 350±25°C'de tavlandıktan sonra (a) temel absorpsiyonu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi

BÖLÜM V

ELDE EDİLEN CdS_xSe_{1-x} FİLİMLERİNİN X-IŞINLARI KIRINIM DESENLERİ

5.1. Giris

Spray-pyrolysis yöntemiyle, farklı taban sıcaklıklarında ve farklı çözelti konsantrasyonlarında elde edilen, CdS_xSe_{1-x} filimlerin kırınım desenleri, dalgaboyu $\lambda=1,540 \text{ \AA}$ olan Cu K α ışını kullanılarak bir Philips x-ışını cihazında çekilmiştir.

Filimlerin kristal yapıları ve tercihli yönelmelerini, kırınım desenlerini inceleyerek öğrenmek mümkündür. Filimlerin oluşumu, taban sıcaklığındaki şartlara büyük ölçüde bağlı olduğu için beş ayrı grupta inceleme yapılacaktır. Her grupta bir taban sıcaklığı ele alınmış ve kırınım desenleri elde edilerek çalışmalar yapılmıştır. Ancak oluşmuş filimler için belirtilen x:değerleri, çözelti konsantrasyonuna göre verilmiştir. Muhtemeldir ki bu x değerleri kesin olmayacaktır. Nitekim $x=0,5$ ile $x=0,25$ değerleri için farklı bileşiklerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu ayrıntılara her film incelenirken değinilecektir.

5.2. CdS_xSe_{1-x} Filimlerin Kırınım Desenleri

5.2.1 225 \pm 5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler

Bu taban sıcaklığındaki filimlerin x-ışını kırınım desenleri 2θ , $20^\circ-33^\circ$ 'ler arasında değiştirilerek çekilmiştir, şekil (5.1).

$x=1$ çözelti konsantrasyonuna ait piklerin dar ve şiddetlerinin yüksek olmasından kristallenmenin iyi olduğu anlaşılmaktadır. (100), (002), (101) yansıma düzlemleri hegzagonal yapıdaki CdS'e aittir.

$x=0,75$ 'deki pikler sırasıyla (100), (002), (101) yansıma düzlemlerine sahip hegzagonal yapıdaki CdS 'e aittir. Bu yapıda, çözelti içerisinde bulunan Se 'un nasıl yer aldığı bilinmemektedir. Ancak filimlerin diğer özellikleri incelenirken, film oluşumu esnasında S 'ün Se 'dan daha

etkili olduğu sanılmaktadır. Bu nedenle kırınım desenleri incelenirken açılara karşılık gelen piklerin, diğer piklerde değerlendirilerek, hangi kristal düzleme karşılık geldiği parantez içerisinde Miller indisleri verilerek belirtilmiştir.

$x=0,5$ ve $x=0,25$ değerlerine sahip filimlerin kırınım desenlerine ait pikleri incelendiğinde, birbirlerine çok yakın iki yapının karışmış olduğu ortaya çıkmaktadır. Bunlardan birincisi CdS, diğeri ise $CdSeO_4 \cdot H_2O$ (Cadmium Selenate Hydrate). İkinci yapı kendini $x=0,25$ değerinde etkin olarak göstermektedir. Bu sonuç şaşırtıcı görülmekle beraber CdSe filimleri vakumda değişik oksijen basıncında buharlaştırmak suretiyle elde edilirken $CdSeO_3$ oluşumları da gözlenmiştir⁵⁵. Bizim yaptığımız çalışma da hava ortamında yapılmış olduğundan böyle oluşum doğal karşılanabilir. Bizim dikkatimizi çeken en önemli nokta saf CdSe filimleri elde edilirken yukarıdaki sözü edilen oluşum gözlenmez iken, sadece S içeren çözeltilerin S konsantrasyonu azaldığı nispette etkin bir şekilde gözlenmiştir. Karşımızdaki soru S 'ün olayda ne ölçüde almış olduğu roldür.

$x=0$ çözelti konsantrasyonunda birinci, ikinci ve üçüncü pikler sırasıyla (100), (002), (101) düzlemlerinde, hegzagonal yapıdaki CdSe kristaline aittir.

5.2.2 250±5°C Taban Sıcaklığındaki Filimler

Bu taban sıcaklığındaki filimlerin kırınım desenleride aynı açılar arasında çekilmiştir, şekil (5.2).

Bir önceki taban sıcaklığına göre bazı piklerin şiddetlerinde belirgin değişimler gözlenmiş ancak pikleri belirleyen açılarda bir kayma olmamıştır.

$x=1$ 'deki ikinci pikin şiddetinde bir miktar düşüş olurken diğerlerinde değişim olmamıştır. yine bütün pikler hegzagonal yapıdaki CdS fazına aittir.

$x=0,75$ 'deki filimlerin pik şiddetlerinde belirgin bir

artma gözlenmiştir. Kristallenme iyi ve kristal yapılar CdS fazlarına aittir.

$x=0,5$ 'deki filimlerin daha önce bahsedilen birbirine yakın iki ayrı yapıya karşılık geldikleri görülmektedir. Birinci pik (100) CdS ile (112) $CdSeO_4 \cdot H_2O$, ikinci pik (002) CdS ile (121) $CdSeO_4 \cdot H_2O$, üçüncü pik (101) CdS ile (212) $CdSeO_4 \cdot H_2O$ fazları arasında tercih yapılamazken S konsantrasyonunun azalmasıyla CdS 'den $CdSeO_4 \cdot H_2O$ 'ya bir dönüşüm olduğu sanılmaktadır.

$x=0,75$ ve $x=0,25$ 'deki kristallenmenin bu taban sıcaklığında daha iyi olduğu pik şiddetlerinden anlaşılmaktadır.

$x=0,25$ 'deki filimlerde kristallenmenin $CdSeO_4 \cdot H_2O$ fazında olduğu görülmektedir.

5.2.3. $275 \pm 5^\circ C$ Taban Sıcaklığındaki Filimler

Bu taban sıcaklığında $x=0$ ve $x=0,25$ 'deki piklerin şiddetlerinde genel bir artış, genişliklerinde ise daralma olduğu gözlenmektedir, şekil (5.3).

yine hegzagonal yapıdan monoclinic yapıya dönüşümün olduğu $x=0,5$ 'deki ikinci pikin şiddetinde artış olmuş, sadece monoclinic yapının bulunduğu $x=0,25$ 'de ise bütün pik şiddetlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. $x=0$ 'daki hegzagonal CdSe 'a ait kristallenme bir önceki taban sıcaklığında amorf bir görüntü sergilerken burada belirgin olarak artmıştır.

5.2.4. $300 \pm 5^\circ C$ Taban Sıcaklığındaki filimler

$x=1$ 'deki ikinci pikin şiddeti $225 \pm 5^\circ C$ taban sıcaklığı hariç diğer sıcaklıklarda çok küçük iken burada yine artış göstermektedir, şekil (5.4).

$x=0,75$ 'deki ikinci pik (002) düzleminde hegzagonal CdSe faza ait iken, (111) düzleminde kübik CdS 'e dönüşmüştür.

$x=0,5$ 'deki ikinci ve üçüncü pikler diğer taban sıcaklıklarında hegzagonal ve monoclinic yapıda tercihi gerektirirken, bu taban sıcaklığında farklı yansıma düzlemlerinde $CdSeO_4 \cdot H_2O$ olarak ortaya çıkmıştır.

$x=0,25$ 'de pik şiddetlerinde düşüş olmuş, $x=0$ 'da ise pik şiddetleri artmış, hegzagonal yapıdaki CdSe 'un en iyi kristallenmesi $275 \pm 5^\circ C$ ve $300 \pm 5^\circ C$ taban sıcaklıklarında gözlenmiştir.

5.2.5. $335 \pm 8^\circ C$ Taban Sıcaklığındaki filimler

Bu taban sıcaklığındaki bütün filimlerin pik şiddetlerinde genel olarak bir düşme gözlenmektedir, şekil (5.5).

$x=1$ 'deki (002) yansıma düzlemindeki pikin şiddeti azalmış, dönüşümün yapıldığı $x=0,5$ 'deki ilk iki pikin şiddetinde azalma olurken, üçüncü pikte artış gözlenmektedir.

$x=0,25$ ve $x=0$ 'daki pik şiddetlerinde iyice düşüş olmuş, yapı amorf görünüm kazanmıştır.

Çözelti konsantrasyonunun $x=1$ olduğu CdS filimlerin x-ışını kırınım desenlerine bakılarak yapının kübik yada hegzagonal olduğunu birbirinden ayırmak zordur; çünkü her iki yapının da kırınım yansımaları birbiriyle çakışmaktadır. Ma ve Bube CdS polikristal filimlerin hangi oranda hegzagonal olduğunu bir hegzagonalite (Hexagonality) parametresi H tanımlayarak

$$H(\%) = \frac{15.9R - 8.1}{13.5R + 25.1} + \frac{33.2 - 2.5R}{32.5 + 71.2R} \quad (5.1)$$

ifadesiyle vermişlerdir^{53,54}. İfadedeki R katsayısı kırınım desenindeki hegzagonal yapının (101) ve (002) düzlemlerinden gelen Bragg yansımalarının oranıdır. Hegzagonal yapının (101) yansımasının olduğu 2θ değerinde kübik fazda yansıma yoktur.

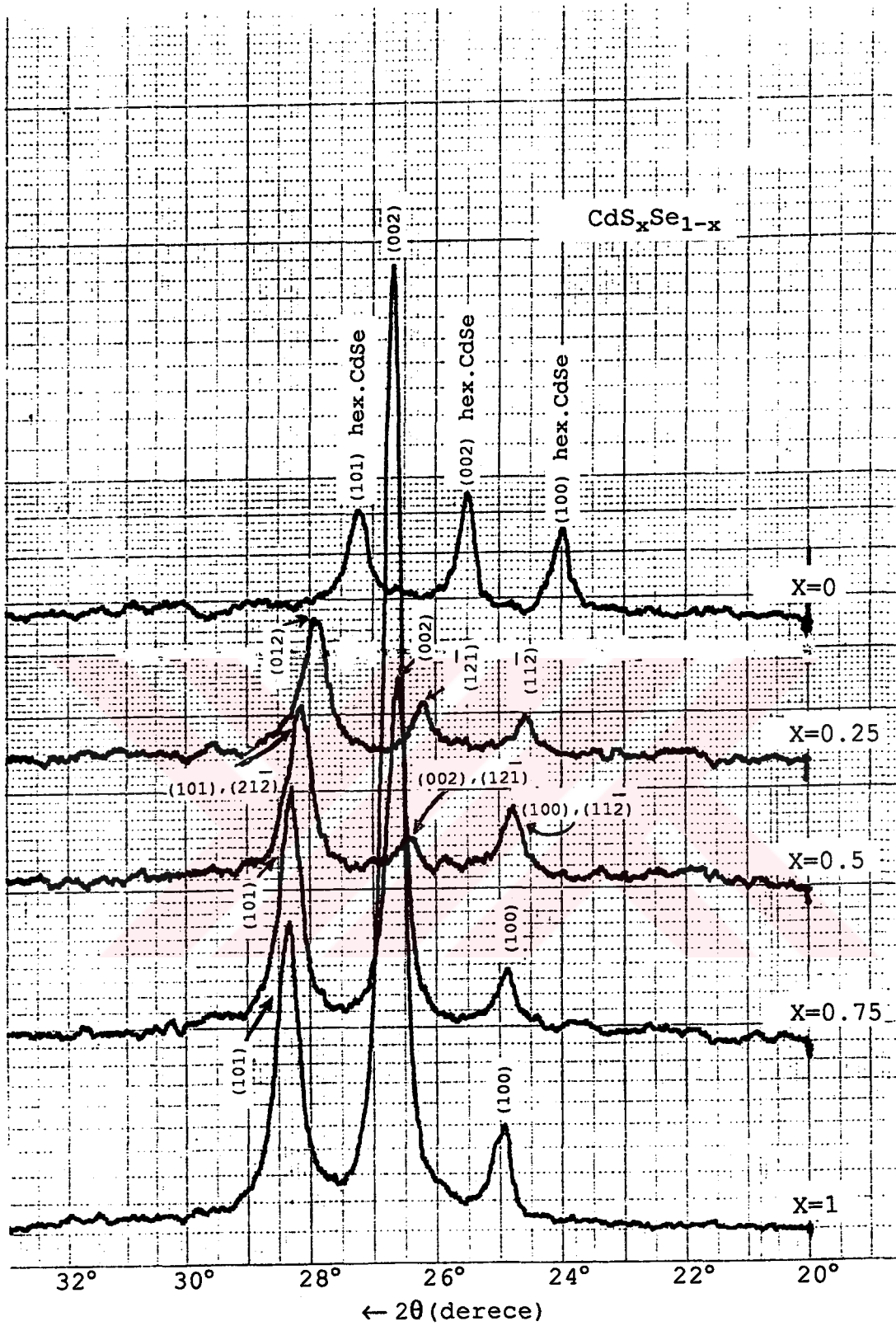
Fakat hegzagonal yapının (002) yansıma düzlemi ile kübik yapının (111) yansıma düzlemi aynı düzlemler arası uzaklığa karşılık gelmektedir. Hegzagonalite parametresi de bu farklılığı belirlemede bir ölçü olarak kullanılmaktadır.

Elde edilen CdS filimlerin hegzagonalite H(%) parametreleri ve fotoiletkenlikleri tablo-5.1'de görülmektedir.

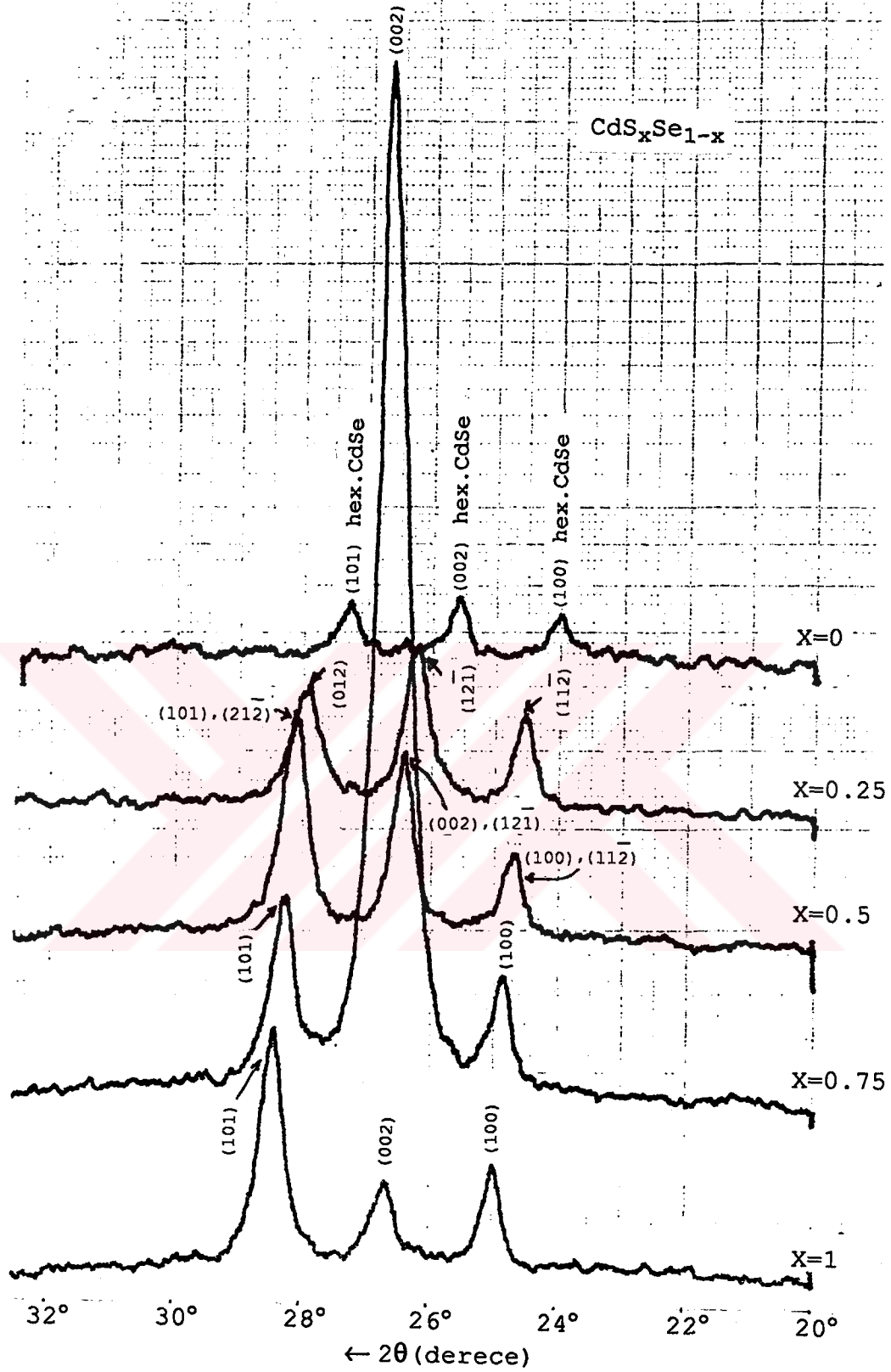
Tablo.5.1.CdS filimlerinin hegzagonalite parametreleri H(%) ve fotoiletkenlikleri σ .

	225±5°C	250±5°C	275±5°C	300±5°C	335±8°C
H(%)	0.73	0.67	0.61	0.59	0.73
σ (ohm-cm) ⁻¹	2·10 ⁻³	6.7·10 ⁻³	2.2·10 ⁻³	1·10 ⁻³	2.2·10 ⁻³

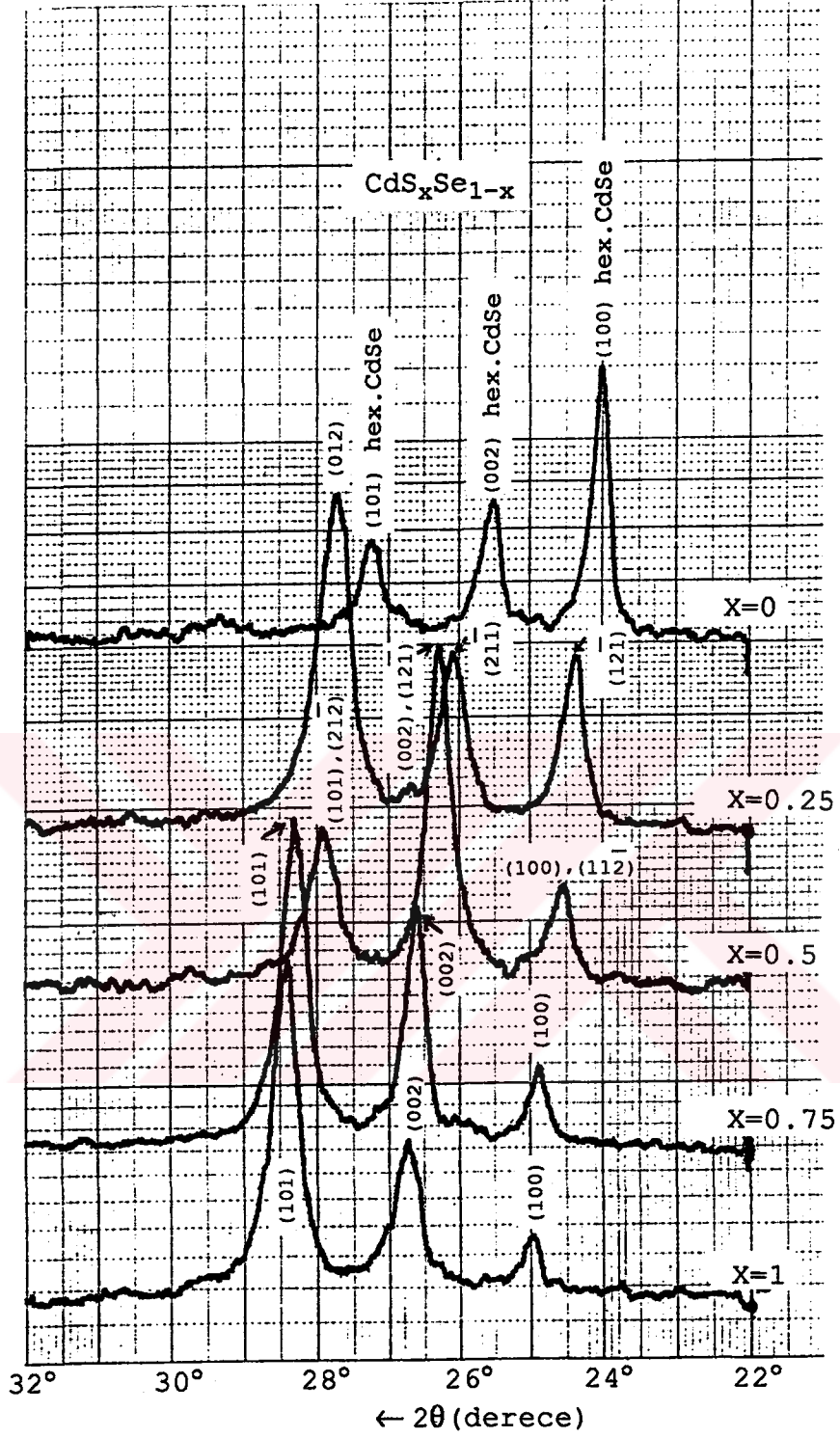
Tablo (5.1)'den de görüldüğü gibi filimlerin hegzagonalite parametreleri ile fotoiletkenlikleri arasında uyumlu bir değişim görülmemiştir.



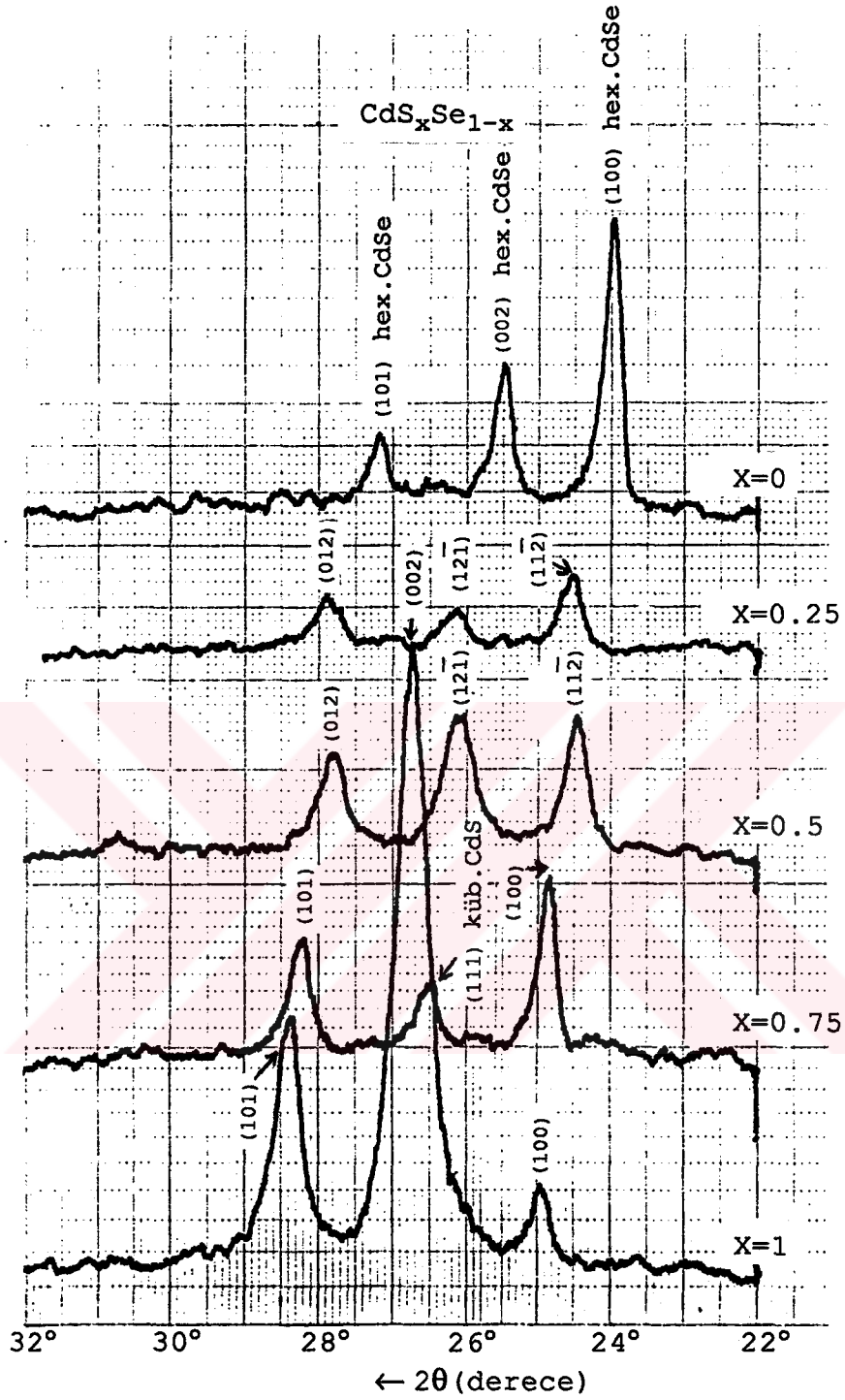
Şekil 5.1. $T=225\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0\leq x\leq 1$) filimlerinin x-ışınları kırınım desenleri.



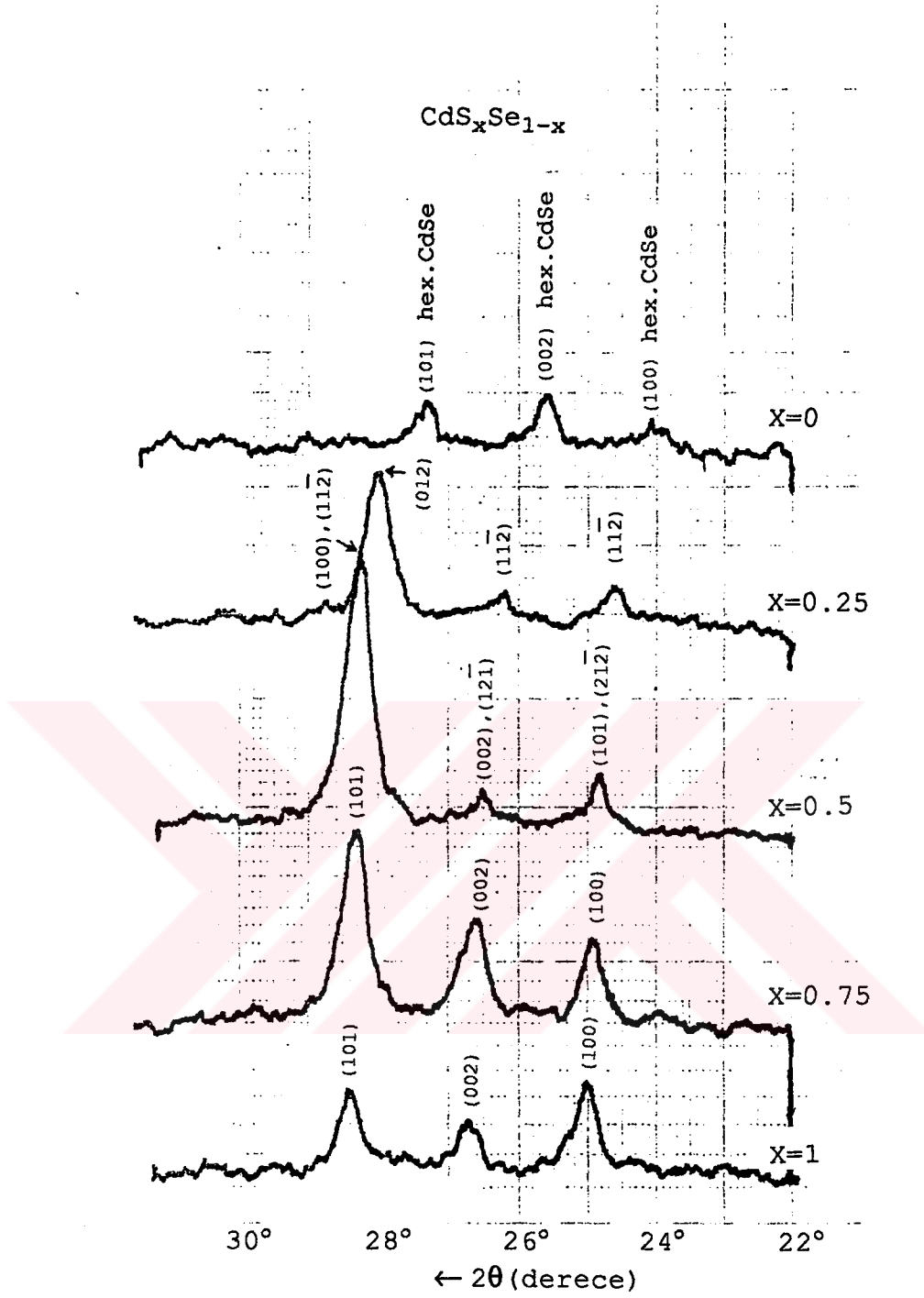
Şekil 5.2. $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) filimlerinin x-ışınları kırınım desenleri.



Şekil 5.3. $T=275\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) filimlerinin x-ışınları kırınım desenleri



Şekil 5.4 $T=300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0\leq x\leq 1$) filimlerinin x-ışınları kırınım desenleri



Şekil 5.5. $T=335\pm 8^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) filimlerinin x-ışınları kırınım desenler

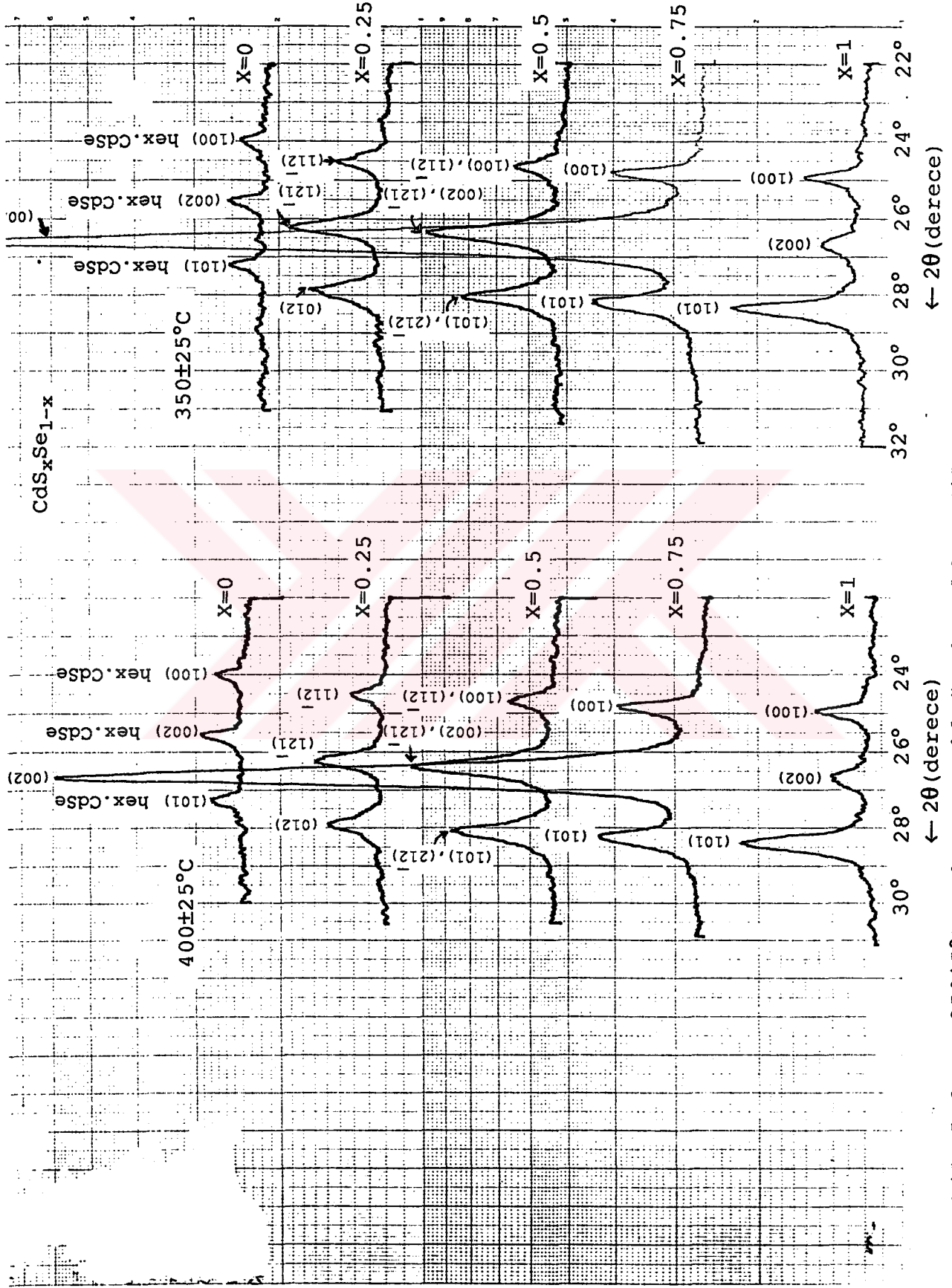
5.3 Tavlama Filimlerinin Kırınım Desenleri

CdS_xSe_{1-x} filimlerinden sadece $250\pm 5^\circ C$ taban sıcaklığında elde edilenlerin tavlama sonrası kırınım desenleri incelendi. Bu filimler hava ortamında yarım saat süre ile tavlandı. Tavlama dört farklı sıcaklıkta $50^\circ C$ aralıklarla yapıldı ve her tavlama sonucunda da kırınım desenleri çekildi.

$350\pm 25^\circ C$ ve $400\pm 25^\circ C$ tavlama sıcaklığındaki filimlerin kırınım desenleri şekil (5.6) 'da, $450\pm 25^\circ C$ ve $500\pm 25^\circ C$ tavlama sıcaklığındaki filimlerin kırınım desenleride şekil (5.7) 'de gösterilmiştir. Tavlama sonrasında kırınım desenlerinin piklerinin yer değiştirmedeği, hava ortamında bulunması nedeniyle fazladan bir pikinde oluşmadığı gözlenmiştir.

Çözelti konsantrasyonu $x=1$; $x=0,5$; $x=0,25$; $x=0$ olan filimlerin pik şiddetlerinde ve pik genişliklerinde tavlama sıcaklıklarına göre çok küçükte olsa değişimler gözlenmiştir.

Tavlama sonrasında en göze çarpıcı değişim $x=0,75$ çözelti konsantrasyonundaki filimlerde oluşmuştur. (100) ve (101) düzlemlerine ait piklerde pek değişim olmazken (002) düzlemindeki CdS pikinde pik şiddeti $350\pm 25^\circ C$ 'de en büyük iken $450\pm 25^\circ C$ tavlama sonrasında küçülmüş, $500\pm 25^\circ C$ 'de ise tekrar artma göstermiştir. Bu belirgin özelliğin, filimlerin elektriksel iletkenlikleri incelenirken de etkili olabileceği düşünülmüştür. Çözelti konsantrasyonu $x=1$, $x=0,75$ ve $x=0,5$ olan filimlerde en iyi elektriksel iletkenlik $450\pm 25^\circ C$ 'deki tavlama sonucunda elde edilmişti (BÖLÜM III).



Şekil 5.6. $T=250 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) filimlerinin $350 \pm 25^\circ\text{C}$ ve $400 \pm 25^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda tavlandıktan sonra x-ışınları kırınım desenleri

BÖLÜM VI

ELDE EDİLEN Cd_xSe_{1-x} FİLİMLERİN YÜZEY FOTOĞRAFLARI

6.1. Giris

Spray-pyrolysis yöntemi ile elde edilen CdS_xSe_{1-x} filimlerinin yüzeyleri Nikon HFX-2 Model optik mikroskopla taranmış ve yüzeydeki bazı farklı bölgelerin karşılaştırmak amacıyla fotoğrafları HFX-35A Model bir fotoğraf kamerası ile çekilmiştir. Bütün fotoğraflar için ASA değeri 125 olan OR-WO marka siyah-beyaz negatif filmi kullanılmıştır.

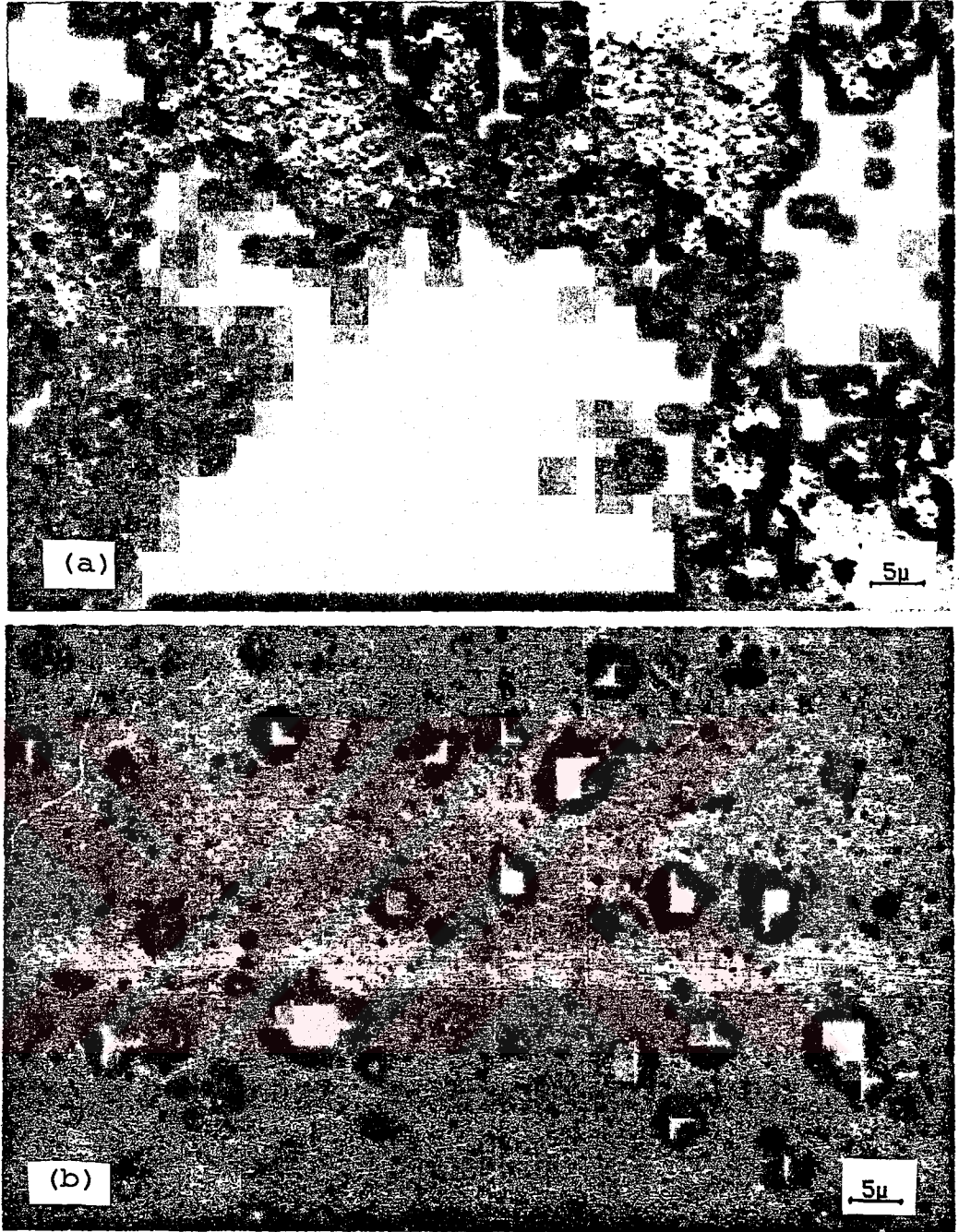
6.2. CdS_xSe_{1-x} Filimlerinin Yüzey Fotoğrafları

Yüzey fotoğrafları, kullanılan yöntemle has bazı etkilerin daha açık görülmesini sağlar. Spray-pyrolysis yönteminde de çözeltinin sıcak cam tabanlar üzerine atomize olarak püskürtülmesi, taban sıcaklığına bağlı olarak, filimlerin yüzey fotoğraflarında kendisini gösterecektir.

Elde edilen bütün CdS_xSe_{1-x} filimlerinde yüzey fotoğrafları 600 kez büyütülmüş, fotoğrafların yüzeyinde sülfür konsantrasyonundan meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

Şekil (6.1.a)'da $225 \pm 5^\circ C$ taban sıcaklığında elde edilen CdS filiminin yüzey fotoğrafı görülmektedir. Yüzey üzerinde çapı $15 \mu m$ civarında bazı büyük kümelenmeler oluşmuştur. Bunların çözeltiyi püskürtme esnasında meydana geldiği tahmin edilmektedir. Yüzeyin diğer kısımlarında çok seyrek olarak küçük siyah noktacıklar görülmektedir.

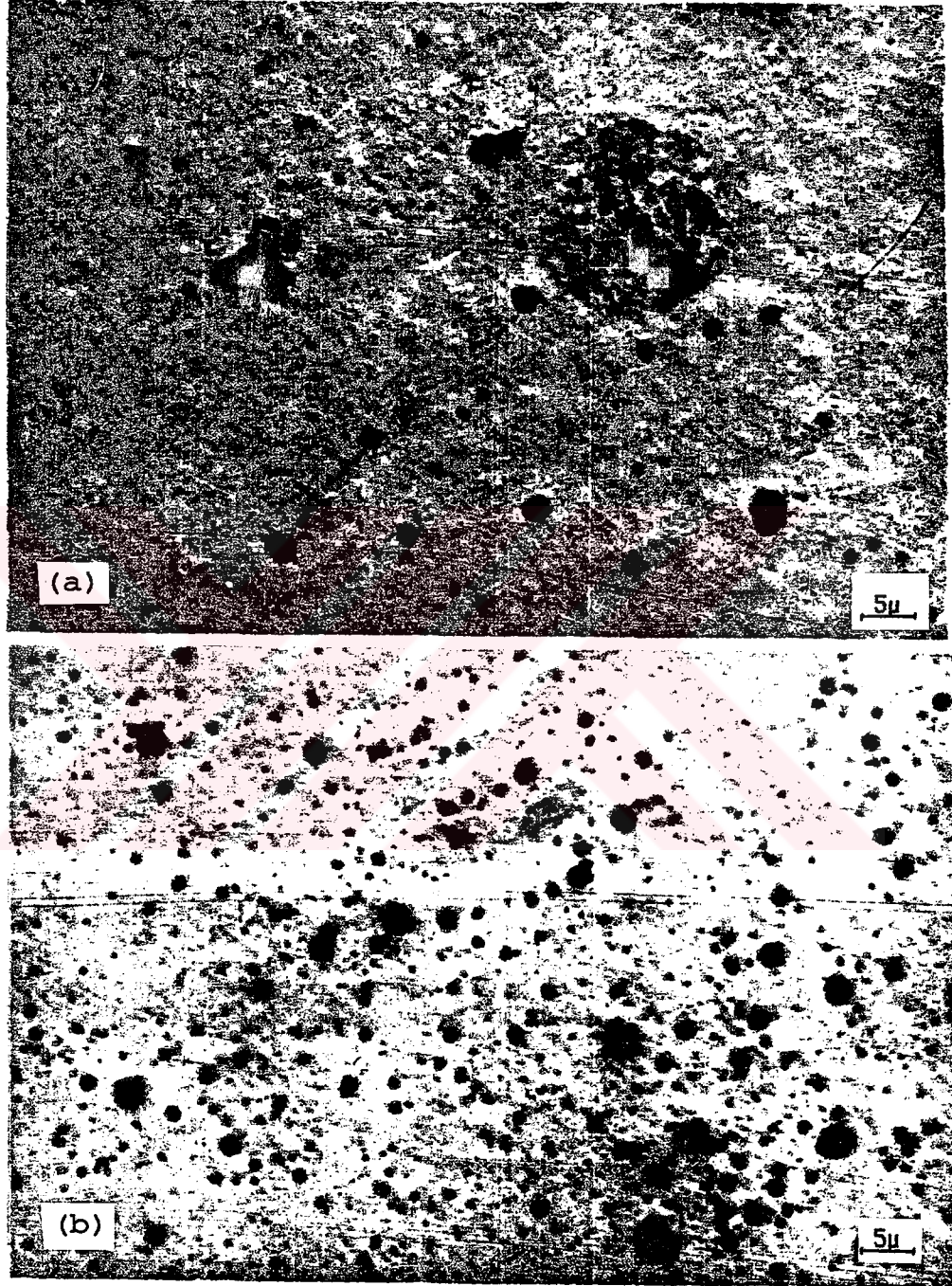
Şekil (6.1.b)'de $CdS_{0,75}Se_{0,25}$ filiminin yüzey fotoğrafı görülmektedir. Bu fotoğrafta CdS'deki kümelenmeler yerine $5 \mu m$ ve daha küçük çapta siyah lekeler meydana gelmiştir. Bunların yüzeye dağılımları rastgele olup, sülfür konsantrasyonunun azalmasıyla ortaya çıkan ilk etkiler olduğu tahmin edilmektedir. Yine bu fotoğrafta ortası parlak siyah lekelerde gözlenmektedir. Film yüzeyinde görülen bazı çizikler banyo esnasında oluşmuştur.



Şekil 6.1. $T=225\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen
 (a) CdS (b) $\text{CdS}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$ filimlerinin yüzey
 fotoğrafları.

Şekil (6.2.a)'da $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ filiminin yüzey fotoğrafı görülmektedir. Filimin yüzeyinde büyük bir kümelenme çevresinde ise az sayıda rastgele dağılmış farklı boyutta siyah lekeler görülmektedir.

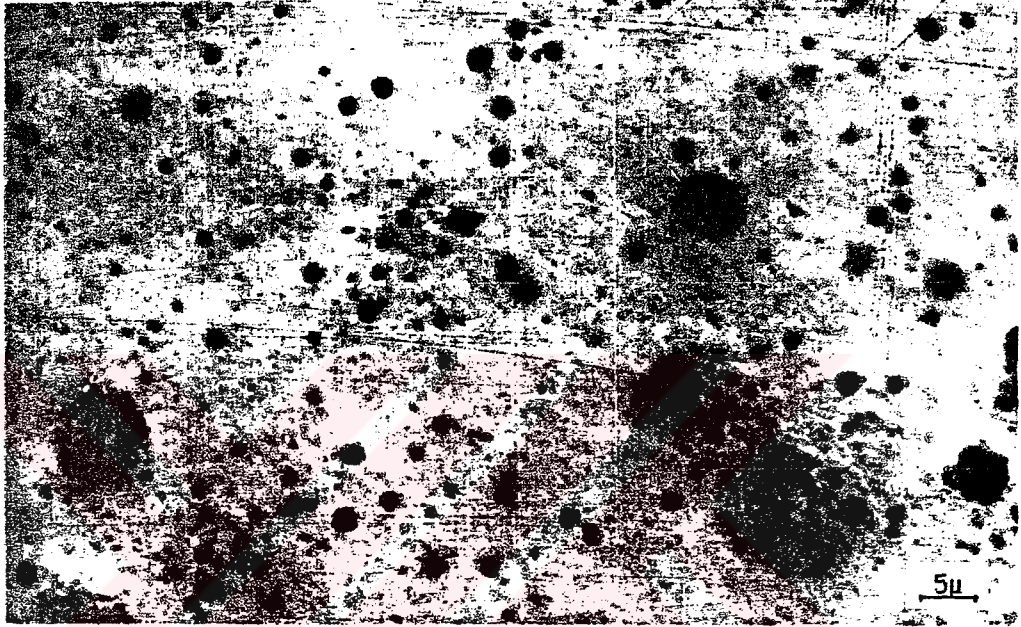
Şekil (6.2.b)'de $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filiminin yüzey fotoğrafında, yüzeyin parlak olduğu, siyah lekelerin küçük boyutta daha yoğun olarak rastgele dağıldığı görülmektedir. Bu filmde de ortasında parlak beyaz noktalar bulunan siyah



Şekil 6.2. $T=225\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen (a) $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ (b) $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filimlerinin yüzey fotoğrafları.

lekelerle rastlanmaktadır.

Şekil (6.3) 'te CdSe filiminin yüzey fotoğrafında kümelenme benzer şekli bozulmuş, koyu kısımların çevresinde de siyahlığını devam ettiren lekeler göze çarpmaktadır. Bunların nedeni anlaşılammış olmakla beraber, küçük siyah lekelerin o bölgede yan yana oluşmasından ileri geldiği tahmin edilmektedir.

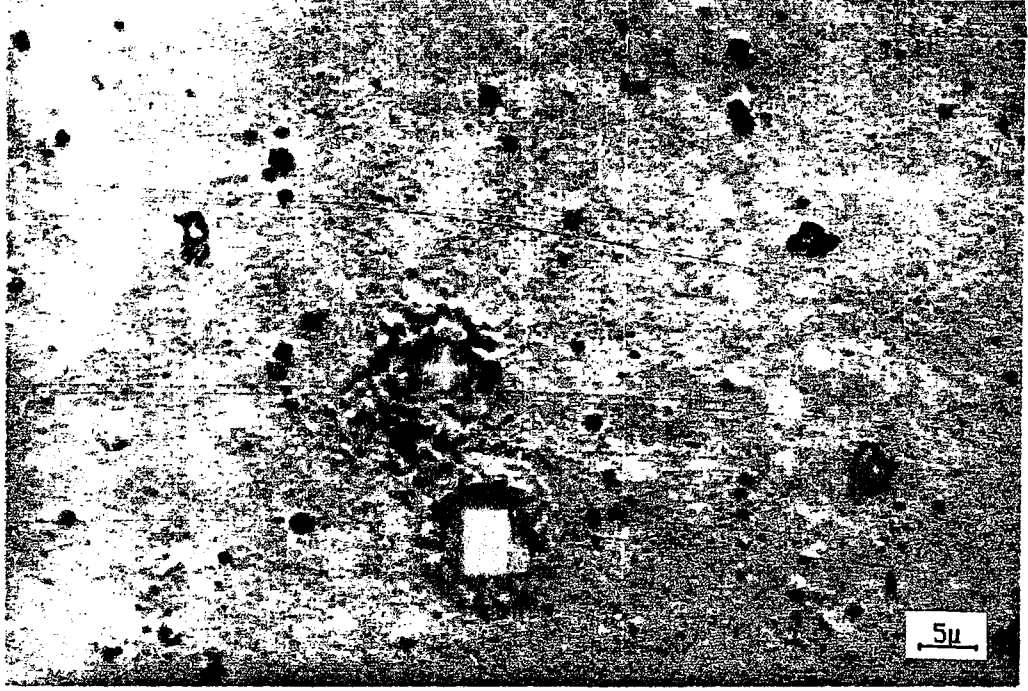


Şekil 6.3. $T=225\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdSe filiminin yüzey fotoğrafı.

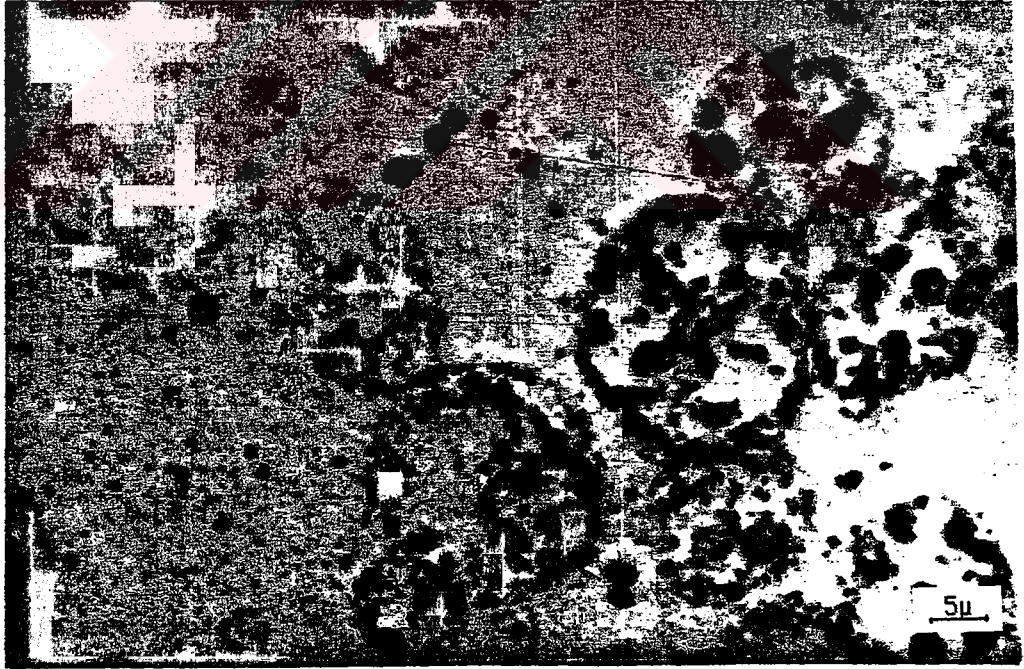
Bazı filimlerin yüzeylerinde oluşan küçük boyutta siyah lekelerin yanısıra ortası siyah, kenarları çıkıntılı krater görünümlü lekelerle de rastlanmıştır, şekil (6.4). Bu filimlerin yüzeylerinin düzgün olmadığı engebeli olduğu gözlenmiştir.

Yine bazı filimlerin yüzeylerinde çok büyük halka şeklinde dairesel kümelenmeler gözlenmiştir, şekil(6.5). Bu halkaların iç kısımlarında siyah hatlar olup, diğer kısımları parlak gözükmetedir. Film yüzeyindeki belirli yarıçaplardan büyük kümelenmelerin bu şekilde oluşum

gösterdiği sanılmaktadır.



Şekil 6.4. $T=250\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$ filiminin yüzey fotoğrafı.



Şekil 6.5. $T=335\pm 8^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ filiminin yüzey fotoğrafı.

Bütün taban sıcaklıklarında elde edilen filimlerin yüzey fotoğraflarından, yüzeyde oluşan kümelenme ve lekelerin, taban sıcaklığının artmasıyla ve sülfür konsantrasyonunun azalmasıyla, genel olarak çap ve büyüklüklerinin küçüldüğü gözlenmiştir. Kümelenmelerin fazla olduğu filim yüzeylerinin, küçük boyutlu leke bulunan yüzeylere nazaran daha pürüzlü oldukları söylenebilir.



BÖLÜM VII

SONUÇ VE TARTIŞMA

II-VI-VI elementlerinden oluşan CdS_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) materyali spray-pyrolysis yöntemiyle elde edilmiştir. Bu bölümde, bazı fiziksel özellikleri incelenen bu materyale ait sonuçların, diğer çalışmalardan elde edilenlerle bir karşılaştırması yapılacaktır.

Spray-pyrolysis yöntemi, basit ve maliyetinin ucuz olması, geniş yüzeyli çok sayıda filim elde edilebilmesi nedeniyle tercih edilmektedir. İstenilen her bileşik ve materyal çözelti kabından ayarlanacak anyon ve katyon oranlarıyla kolayca elde edilebilmektedir⁴. Filimler üzerine maskeleme yapılarak veya çözeltinin bitiminde başka bir çözelti ekleyerek p-n eklemi yapmak da mümkün olmaktadır⁵⁶.

Elde edilen CdS_xSe_{1-x} filimlerin kalınlıkları tartı metoduyla 0.6-10 μm arasında hesaplanmıştır. Genellikle yüksek taban sıcaklıklarında elde edilen CdSe filimlerin kalınlıkları diğer taban sıcaklıklarında elde edilenlerden daha ince, 1 μm civarında bulunmuştur. Yapılan diğer çalışmalarda, kimyasal katkılama yöntemiyle elde edilen CdSe filimlerin kalınlıkları 0,82-4,2 μm arasında değişen değerlerde verilmektedir^{51,57}. Buharlaştırma yöntemiyle elde edilen CdS filimlerde de amaca uygun kalınlıkta filimler elde edilebilmektedir⁵⁸.

Filimlerin hot-probe tekniğiyle, n-tipi bir iletim türüne sahip oldukları belirlenmiştir.

Filimlerin elektriksel iletkenlikleri ölçülürken, filim yüzeylerine yapılan bağlantılarda ohmik özelliğinden dolayı In kontak kullanılmıştır⁵⁹. Polikristal filimler genelde yüksek öz dirence sahip olduğundan^{60,61} elektriksel ölçümler aydınlıkta yapılmış ve fotoiletkenlikleri belirlenmiştir. Aydınlatma şiddeti olarak $5mW/cm^2$ 'lik bir değer uygun

görülerek, filimlerin öz direnç değerleri 10^1-10^3 ohm-cm mertebesinde hesaplanmıştır.

Özdirenç değerlerinde çözelti konsantrasyonunun değişimiyle, yani CdS'den CdSe'a gidildikçe genelde bir azalma gözlenmiştir. Özdirençler taban sıcaklığının artmasıyla sülfür konsantrasyonunun çok olduğu filimlerde değişim göstermezken, sülfür konsantrasyonunun azaldığı filimlerde genelde artma göstermiştir. Diğer çalışmalarda daha yüksek aydınlatma şiddeti kullanılarak hesaplanan öz direnç değerleri $\sim 10^4$ ohm-cm mertebesinde dir⁶². I-V karakteristikleri genelde ohmik özelliğe yakın bulunmuş, taban sıcaklıkları birbirleriyle karşılaştırıldığında $250\pm 5^\circ\text{C}$ ve $275\pm 5^\circ\text{C}$ 'de elde edilen filimlerin en iyi fotoiletkenliği gösterdikleri belirlenmiştir.

Filimler hava ortamında, seçilen tavlama sıcaklıklarında yarım saat süre ile tavllanmış ve akım-voltaj özellikleri incelenmiştir. CdS, $\text{CdS}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$, $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ filimlerinde en iyi fotoiletkenlik $450\pm 25^\circ\text{C}$ 'deki tavlama sıcaklığında elde edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda, CdS filimler elde edilirken, Cd ve S 'ün en iyi reaksiyonu 450°C 'de gösterdiği ve bu sıcaklığın taban sıcaklığı olarak tercih edildiği bildirilmiştir^{40,45,63}.

Bu çalışmada, tavlama sonucunda $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ filimleri en iyi fotoiletkenliklerini $500\pm 25^\circ\text{C}$ 'de CdSe filimler ise $400\pm 25^\circ\text{C}$ 'de göstermişlerdir. Vakumda buharlaştırma ve kimyasal katkılama teknikleriyle elde edilmiş CdSe filimlerin 450°C tavlama sıcaklığında en iyi fotoiletkenliği gösterdikleri bildirilmiştir³⁷.

Filimlerin yasak enerji aralıkları absorpsiyon grafiklerinden elde edilmiştir. $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 'ya göre çizilen grafiklerden direkt enerji-bant aralığına sahip oldukları belirlenmiştir. CdS filimlerin yasak enerji aralıkları elde edildikleri taban sıcaklığına göre 2,42-2,44 eV arasında, CdSe filimlerinki ise 1,72-1,75 eV arasında bulunmuştur. Bu

sonuçlar yapılan diğer çalışmalarla uyum içerisindedir. Sülfür ve selenyum konsantrasyonunun birlikte bulunduğu $CdS_{0,75}Se_{0,25}$, $CdS_{0,5}Se_{0,5}$, $CdS_{0,25}Se_{0,75}$ filimlerinin yasak enerji aralıkları, absorpsiyon grafiklerinde görülen iki adet temel absorpsiyon sınırı nedeniyle, E_{g_1} ve E_{g_2} olarak belirlenmiştir. Bu ikili temel absorpsiyon sınırı sülfür konsantrasyonu aynı, fakat taban sıcaklığı farklı olan filimlerde de aynı özelliği göstermektedir. Bu çalışmada, CdSe filiminin absorpsiyon grafiklerinde temel absorpsiyon sınırı tek olarak elde edilmiş, başka yöntemlerle yapılan çalışmalarda iki tane temel absorpsiyon sınırı olan CdSe filimlerine de rastlanmıştır²⁹.

Sadece $250 \pm 5^\circ C$ taban sıcaklığındaki filimler hava ortamında tavlama yapılmış, tavlama sonrasında yasak enerji aralıklarında değişim gözlenmemiştir.

X-ışınları kırınım desenlerinden filimlerin kristal yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Çözelti konsantrasyonu $x=1$ ve $x=0$ olan CdS ve CdSe filimlerin kristal yapıların hekzagonal olarak belirlenmiştir^{53,54}. CdS 'ün örgü sabiti $a=4,102 \text{ \AA}$, $c=6,670 \text{ \AA}$, CdSe 'un ise $a=4,277 \text{ \AA}$, $c=6,954 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler diğer çalışmalarda hesaplanan a ve c örgü sabitleri ile uyum içindedir^{49,64}. Çözelti konsantrasyonlarında sülfür ve selenyum bulunan $x=1$ ve $x=0,75$ 'deki filimlerin genelde hekzagonal yapıda oldukları belirlenmiş, sadece $300 \pm 5^\circ C$ taban sıcaklığında bir adet (111) yansıma düzleminde kübik yapıda CdS pikine rastlanmıştır. Bütün taban sıcaklıklarında elde edilen filimlerin $x=0,5$ değerindeki kırınım desenlerinde birbirine çok yakın iki farklı yapı ile karşılaşılması, bu değerde hekzagonal fazdan monoclinic faza bir dönüşüm olduğu düşünülmüştür. Bunu takibeden $x=0,25$ 'de ise yapıda sadece monoclinic $CdSeO_4 \cdot H_2O$ 'da rastlanmıştır. Diğer çalışmalardaki $2\theta=26,82^\circ$ açısında görülen ve belirgin bir pik olarak ifade

edilen hegzagonal faza ait (002) yansıma düzlemindeki pik⁶⁵ bu çalışmada da yakın değerlerde gözlenmiştir. Tavlama sonucundaki kırınım desenlerinden, hegzagonal yapıdaki CdS piklerinden bazılarının 450±25°C tavlama sıcaklığında değişiklik göstermesi, bu sıcaklıktaki fotoiletkenliğin artmasına neden olabileceği düşünülmüştür.

Filimlerin hegzagonalite parametreleri, Ma ve Bube tarafından tanımlanan eşit.(5.1) yardımı ile hesaplanmıştır. Elde edilmiş CdS filimlerinin hegzagonalite parametreleri ile fotoiletkenlikleri karşılaştırılmış ve Ma ve Bube'de belirtildiği şekliyle hegzagonalite parametresi artarken, fotoiletkenliklerde buna bağlı olarak bir artış görülmemiştir. Bu tür değerlendirmelerin daha sağlıklı olabilmesi için, ölçümlerin karanlıkta yapılması ve filimlerinde sandviç yapıda olması uygun olacaktır.

Filimlerin yüzey fotoğraflarında siyah leke ve kümelenmeler olduğu, yüzeylerin düz olmayıp pürüzlü olduğu görülmüştür. Bu durum bu yöntemle elde edilen filimlerin, genel bir sorunu olarak değerlendirilmesi doğal karşılanmaktadır.

Filimler elde edilirken çözelti içerisinde belirli oranlarda konulan S ve Se 'un, film içerisinde aynı oranlarda yer almadığı, S 'ün Se 'a göre daha etkili olduğu, yasak enerji aralıklarından ve diğer çalışmalardan anlaşılmaktadır^{44,66,67}.

Spray-pyrolysis yöntemi günümüzde de ikili, üçlü ve dörtlü yarıiletken bileşikler elde etmek için çok uygun, pahalı olmayan bir yöntemdir.

KAYNAKLAR

- 1-M.FARADAY, Phil.Trans., **147**(1857)145.
- 2-R.NAHRWOLD, Ann.Physik, **31**(1887)467.
- 3-A.KUNDT, Ann. Physik, **34**(1888)473.
- 4-M.ZOR, Spray-Pyrolysis İle Elde Edilen AgInS₂ Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri, Doçentlik Tezi, Ankara, (1982).
- 5-H.KOELMANS, Thin Solid Films **8**(1971)19.
- 6-O MADELUNG, Introduction To Solid State Theory, Springer-Verlac,Berlin,(1978).
- 7-J.P.MCKELVEY, Solid State and Semiconductor Physics The Pennsylvania State University, (1966).
- 8-B.G.STREETMAN, Solid State Electronic Devices, Prentice-Hall,Inc.,(1980).
- 9-N.F.MOTT and E.A. DAVIS, Electronic Processes in Non Crystalline Materials, Clarendon Press-Oxford, (1971).
- 10-B.D.CULLITY,X-Işınlarının Difraksiyonu, Çev.,ALİ SÜMER, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası,Gümüşsuyu,(1966).
- 11-B.S. FARAG and S.A. KHODİER, Thin solid Films, **205**(1991)52.
- 12-A.L. DAWAR, P.K. SHISHODİA,G. CHAUHAN, A.KUMAR, P.C.MATHUR J.Mater.Sci.Lett.,**9**(1990)547.
- 13-B.M.BULAKH, B.R.DZHUMAEV, N.E.KORSUNSKAYA, N.R.KULISH, M.P.LISITSA, N.I.MALYSH, S.O.SERGEEV, M.K.SHEINKMAN, Sov. Phys.Semicond.,**25**(1991)1172.
- 14-T.EDAMURA and J.Muto, Thin solid Films,**226**(1993)135.
- 15-I.SPANULESCU and I.SECAREANU, N.BALTATEANU, I.Z.ABDI, T.KHALASS,Thin solid Films,**15**(1986)1.
- 16-A.FISSEL, M.SCHENK, J Mater. Sci.,**3**(1992)147.
- 17-T.HAYASHI, T.NISHIKURA, T.SUZUKİ and Y.EMA, J.Appl.Phys., **64**(1998)3542.
- 18-A.L.DAWAR,P.K.SIHISHODIA and G.CHAUHAN, A.KUMAR,P.C.MATHUR,Thin solid Films, **201**(1991)L1.
- 19-V.K.KAPUR, B.M.BASOL and E.T.TSENG, Solar Cells, **21**(1987)65.

KAYNAKLAR (Devamı)

- 20-J.EBOTHE, P. CHARTIER and H.N.CONG, Thin Solid Films, **138**(1986)1.
- 21-J.S. ROH, H.B.IM, J. Mater. Sci., **23**(1988)2267.
- 22-O.MAHAMMAD HUSSAIN; P. JAYARAMA REDDY, J.Mater. Sci.Lett., **10**(1991)813.
- 23-A.G. VALYOMANA, K.P. VIJAYAKUMAR, C. PURUSHOTHAMAN, J. Mater. Sci.Lett., **11**(1992)76.
- 24-R. TENNE, Physical Review B, **42**(1990)1763.
- 25-J. TOUSKOVA, D. KINDL and J. KOVANDA, Thin Solid Films, **214**(1992) 92.
- 26-F.BUCH, A.L.FAHRENBRUCH and R.H.BUBE, J.Appl. Phys., **48**(1977)1596.
- 27-M.S.SHAALAN and R.MÜLLER, Solar Cells, **28**(1990)185.
- 28-D.R.RAO and R.ISLAM, Thin Solid Films, **224**(1993)191.
- 29-A.MONDAL, A. DHAR, S.CHAUDHURI, A.K.PAL, J. Mater, Sci., **25**(1990)2221.
- 30-B.R.NAG, Electron Transport in Compound Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1980).
- 31-S.M.SZE, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, (1981).
- 32-J.L. SHAY and J.W. WERNICK, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Eletronic Properties and Applications, Pergamon, NewYork, (1975).
- 33-B.R.PAMPLIN, Ternary Chacopyrite Compounds, Crystal Growth.,**1**(1979)331.
- 34-L.L.KAZMERSKI, M.S.AYYAGARI and G.A.SANBORN, J.Appl.Phys., **46**(1975)4865.
- 35-I.RODRIGUEZ, J.GONZALEZ-VELASCO, J. Mater.Sci.,**27**(1992)747.
- 36-P.R. KAMEDJIEV, L.K.MLADJOV and M.M.GOSPODINOV, Thin Solid Films, **12**(1972)135.
- 37-S.V. SVECHNIKOV and E.B. KAGANOVICH, Thin Solid Films, **66**(1980)41.

KAYNAKLAR (Devamı)

- 38-C.H. Wu and R.H. BUBE, J.Appl.Phys., **45**(1974) 648.
- 39-M.GORSKA, R. BEAULIEU, J.J. LOFERSKI and B. ROESSLER.
Thin Solid Films, **67**(1980)341.
- 40-R.S. FEIGELSON, A.N. DIAYE, S.Y. YIN and R.H.BUBE,
J.Appl. Phys., **48**(1977)3162.
- 41-H.L. KWOK and Y.C. CHAU, Thin Solid Films, **66**(1980)303.
- 42-M. KRUNKS, E. MELLIKOV and E. SORK, Thin Solid Films,
145(1986)105.
- 43-R.H. BUBE, Crys. Grown. Charact., **1**(1979)391.
- 44-D.S. ALBIN and S.H. RISBUD, Thin Solid Films,
147(1987)203.
- 45-R.KRISHNAKUMAR, V. SUBRAMANIAN, Y. RAMPRAKASH and A.S.I.
AKSHMANAN, Mater. Chem.and Phys., **16**(1987)385.
- 46-Y.Y.MA, A.L.FAHRENBRUCH AND R.H.BUBE, Appl.Phys.Lett.,
30(1977)423.
- 47-W.SIEFERT, Thin Solid Films, **121**(1984)275.
- 48-C.M. LAMPKIN, Crys.Grown. Charact., **1**(1979)405.
- 49-CRC, Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical
Rubber Co., (1972).
- 50-H.H. WIEDER, Intermetallic Semiconducting Films, Pergamon
Press Inc., (1970).
- 51-A.H.EID, S. MAHMOUD, J.Mater. Sci.Lett.,**11**(1992)937.
- 52-M.M.EL-SAMANOUDY, M.FADEL, J. Mater.Sci.,**27**(1992)646.
- 53-Y.Y.MA and R.H.Bube, J.Electrochem.Soc.,**124**(1977)1430.
- 54-H.POLAT, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üni. (Haziran 1982).
- 55-J.HAMERSKY, Thin Solid Films, **38**(1976)101.
- 56-C.W. BATES, K. NELSON and S.A. RAZA, Thin Solid Films,
12(1981)103.
- 57-K.C.MANDAL, K.S.V. SANTHANAM, J. Mater.Sci.,**26**(1991)3905.
- 58-E.EBENEZER, K.R. MURALI, M.J. CHOCKALINGAM, V.K.
VENKATESAN, J. Mater.Sci.,**23**(1988)3861.
- 59-B.N.DAS, S.SAHU, J.Mater.Sci.Lett.,**7**(1988)151.

KAYNAKLAR (Devamı)

- 60-A.MESKAUSKAS and J.VISCAKAS, Thin Solid Films, **36**(1976)281.
- 61-B.N. DAS, S. GHOSH, J Mater.Sci.Lett.,**8**(1989)1449.
- 62-S.KOHLER, S.K.KULKARNI. A.S. NIGAVEKAR and S.K. SHARMA.
Sol.Energy Mater. **10**(1984)47.
- 63-H.MINDURA, Y.TAKEICHI, H.FURUTA, T.SUGIURA, Y. UENO,
J.Mater.Sci.,**25**(1990)472.
- 64-I.B.RUFUS, V.RAMAKRISHNAN, B. VISWANATHAN, J.C.
KURIACOSE, J.Mater.Sci.Lett.,**11**(1992)252.
- 65-M.JAYACHANDRAN, M.J.CHOKALINGAM, V.K.VENKATESAN,
J.Mater.Sci.Lett.,**8**(1989)563.
- 66-M.M.E.NAHAS, O.JAMJOUR, S.M.A.HOWAITY, K.A.HADY,
J.Mater.Sci.Lett.,**9**(1990)79.
- 67-R.P.SILBERSTEIN and M. TOMKIEWICZ, J.Appl.Phys.,
54(1983)5428.

ÖZGEÇMİŞ

1953 yılında Ankara'nın Ayaş kazasında doğmuşum. İlk ve ortaokulu Ayaş'ta, liseyi Ankara Atatürk Lisesinde, Yüksek tahsilimi Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği bölümünde tamamladım.

Askerlik görevimi yedek subay olarak yaptım ve Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. "Yarıiletkenlerde Boşlukların Etkisi" konulu yüksek lisans tezi hazırladım. Şu anda "Spray-Pyrolysis Yöntemiyle Elde Edilmiş CdS_xSe_{1-x} Filimlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri" konulu doktora tezimi tamamlamış durumdayım. Evli ve üç çocuk babasıyım.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ