

KİMYASAL PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE
ÜRETİLEN CdO BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL VE
OPTİK ÖZELLİKLERİ

Mustafa Burak ÇOBAN

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz - 2011

**KİMYASAL PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN CdO BİLEŞİKLERİNİN
YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**

Mustafa Burak ÇOBAN

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Senem AYDOĞU

Temmuz – 2011

KABUL ve ONAY SAYFASI

Mustafa Burak ÇOBAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilen CdO Bileşiklerinin Yapısal ve Optik Özellikleri” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../.....

(Sınav tarihi)

Üye :

Üye :

Üye :

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

KİMYASAL PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN CdO BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

Mustafa Burak ÇOBAN

Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Senem AYDOĞU

ÖZET

Bu çalışmada, katkısız ve farklı oranlarda (%0, %2, %4, %6 ve %8) flor katkı CdO yarıiletken filmleri kimyasal püskürtme yöntemi ile cam tabanlar üzerine 250 °C taban sıcaklığında üretilmiştir. CdO yarıiletken filmlerinin yapısal ve optiksel özelliklerine F katkısının etkisi araştırılmıştır. Üretilen yarıiletken ince filmlerin kalınlıkları, 0.078-0.150 µm arasında değişmektedir. CdO:F filmlerinin soğurma spektrumlarından direkt band geçişli oldukları ve yasak enerji aralıklarının 2,60-3,40 eV arasında değiştiği görülmüştür.

X-ışınları kırınım desenlerinden elde edilen filmlerin yapısının polikristal ve yüzey merkezli kübik yapıda oldukları belirlenmiştir. Katkısız ve F katkı CdO ince filmlerinin x-ışını kırınım deseninden yararlanarak a örgü sabiti değerlerinin 4,68514 Å ile 4,7067 Å arasında, tanecik büyüklüklerinin 215 Å ile 265 Å arasında ve dislokasyon yoğunluklarının $1,418 \times 10^{-3} \text{ (nm)}^{-2}$ ile $2,16132 \times 10^{-3} \text{ (nm)}^{-2}$ arasında oldukları hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bileşik yarıiletkenler, flor katkı kadmiyum oksit, saydam iletken oksitler, kimyasal püskürtme tekniği.

THE STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CdO COMPOUNDS PRODUCED BY CHEMICAL SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE

Mustafa Burak ÇOBAN

Physics Department, M. S. Thesis, 2011

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Senem AYDOĞU

SUMMARY

In this study, undoped and CdO semiconductor films doped with different fluorine concentrations (at %2, %4, %6 and %8) were produced at 250 °C substrate temperature on the glass substrates by the chemical spray pyrolysis technique. The effect of F doping on the structural and optical properties of CdO semiconductor films has been investigated. The thicknesses of produced semiconductor thin films were changed between 0.078 μm and 0.150 μm . It was seen that CdO:F films have the direct band gap and the forbidden energy band gap values of these films were changed between 2.60 and 3.40 eV by using optical technique.

It was determined that the films were formed in the polycrystalline and face centered cubic structure by X-ray diffraction spectra. a lattice constants, the grain sizes and the dislocation densities of undoped and F-doped CdO thin films were calculated as between 4.68514 Å and 4.7067 Å, between 215 Å and 265 Å and between $1.41863 \times 10^{-3} \text{ (nm)}^{-2}$ and $2.16132 \times 10^{-3} \text{ (nm)}^{-2}$ by using the x-ray diffraction patterns, respectively.

Keywords: Compound semiconductor, fluorine doped cadmium oxide, transparent conducting oxides, spray pyrolysis technique.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım konusunda bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen, bana her konuda destek olan ve bilimsel katkılarını çalışmamın her aşamasında gördüğüm değerli hocam Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Senem AYDOĞU'ya, filmlerin analizleri sırasında benden hiçbir yardımını esirgemeyen Eskişehir Anadolu Üniversitesi Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK'e, deneylerimin yapılması sırasında benden hiçbir bilgi ve tecrübesini esirgemeyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Salih Köse'ye, yüksek lisans eğitimim süresince benden hiçbir maddi ve manevi desteğini esirgemeyen babam İlyas ÇOBAN'a ve annem Filiz ÇOBAN'a ve deney ve ölçümler sırasında bana yardımcı olan Gökhan ÇABUK arkadaşına teşekkürü bir borç bilirim.

Bu yüksek lisans tez çalışması Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2011-5). Katkılarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu'na ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
 1. KRİSTAL YAPILAR	 1
1.1. Giriş	1
1.2. Kristal Yapı ve Birim Hücreler.....	2
1.3. Miller İndisleri	6
1.4. Katıların Kristal Yapısı	7
1.4.1. Kübik yapı.....	8
1.4.1.1. Basit kübik yapı.....	9
1.4.1.2. Cisim merkezli kübik yapı	9
1.4.1.3. Yüzey merkezli kübik yapı	9
 2. YARIİLETKEN İNCE FİLMLER.....	 10
2.1. Giriş	10
2.2. Yarıiletkenlerde Band Oluşumu.....	12
2.2.1. Enerji bandı	14
2.3. Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu	17
2.4. Taşıyıcı Yoğunluğu.....	19
2.4.1. İletim bandındaki elektron yoğunluğu	20
2.4.2. Valans bandındaki boşluk yoğunluğu	21

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.5. Yarıiletken Türleri	22
2.5.1. Has (intrinsic) yarıiletkenler	23
2.5.2. Katkılı (extrinsic) yarıiletkenler	24
2.5.2.1. n-tipi yarıiletkenler	24
2.5.2.2. p-tipi yarıiletkenler	26
2.6. II-VI Grup Yarıiletken Bileşikleri	28
2.7. CdO Materyalinin Özellikleri	30
3. YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ	31
3.1. Giriş	31
3.2. Kimyasal Püskürtme Yöntemi	31
3.2.1. Tarihi gelişimi	31
3.2.2. Kimyasal püskürtme yöntemi	32
3.2.3. Püskürtme kabini	35
3.2.4. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü	36
3.2.5. Püskürtme basıncı	36
3.2.6. Çözelti akış hızı	37
3.3. CdO Yarıiletken İnce Filmlerinin Elde Edilmesi	37
3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması	37
3.3.1.1. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması	37
3.3.1.2. NH_4F çözeltisinin hazırlanması	38
3.3.2. Deneyin yapılışı	38
3.3.3. Elde edilen CdO filmlerinin kalınlıkları	39
4. CdO FİLMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ	41
4.1. Giriş	41
4.2. X – Işını Kırınımı	41
4.3. Deneysel Kırınım Metodları	43

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3.1. Toz kırınım metodu.....	43
4.3.2. Laue metodu.....	44
4.3.3. Döner kristal metodu.....	45
4.4. CdO Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri	46
4.4.1. Örgü sabitlerinin hesaplanması	48
4.4.2. Tanecik büyüklüğü.....	48
4.4.3. Dislokasyon yoğunluğu.....	49
5. CdO FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ	51
5.1. Giriş	51
5.2. Temel Soğurma Olayı	53
5.2.1. Direkt bant geçişi	54
5.2.2. İndirekt band geçişi	55
5.3. Optik Metotla Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi	57
5.4. Katkısız ve F Katkılı CdO Filmlerinin Optik Geçirgenlik Spektrumları ve Yasak.. Enerji Aralıkları.....	58
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	64
KAYNAKLAR DİZİNİ	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Amorf, moleküler ve kristal yapı.	2
1.2. İki boyutlu hücrede birim hücreler ve temel vektörler.	3
1.3. Birim hücrede boyutların ve açıların gösterimi.	4
1.4. Ondört Bravais örgüsü.	6
1.5. Bazı önemli doğrultu ve düzlemlerin miller indisleri.	7
1.6. Katılarda atomların diziliş biçimleri. (a) Tek Kristal (b) Amorf (c) Polikristal.....	8
1.7. Üç farklı hücre gösterimi.	8
2.1. Atomların bağlanma diyagramı. a) Tetrahedral bağlanma, b) Şematik iki boyutlu tetrahedral bağlanma temsili.	13
2.2. Saf silisyumun temel bağlanma şekli. a) A noktasında kırılan bir bağın, bir iletim elektronu ve bir boşluk oluşturması. b) B noktasında kırılan bir bağ.	14
2.3. Atomlar arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak (C) 1s, 2s, 2p atomik durumlarından ileri gelen bantlar.	15
2.4. Katı cisimlerin band teorisine göre elektriksel iletkenliklerinin değerlendirilmesi. ...	16
2.5. $T = 0$ K için Fermi-Dirac olasılık fonksiyonu-Enerji grafiği.....	18
2.6. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu.....	19
2.7. Katlarda band yapısı. (a) İletkenlik ve valans bandları. (b) Dağılım fonksiyonu. (c) Elektronlar ve boşluklar için durum yoğunluğu; $g_e(E)$, $g_h(E)$ sırasıyla verilir. ...	20
2.8. Silisyum materyalinde has taşıyıcı konsantrasyonunun (n_i) sıcaklıkla değişimi.	24
2.9. n-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması.	25
2.10. Enerji bandı yapısı üzerine verici katkının etkisi.....	25
2.11. p-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması.	26
2.12. Enerji band diyagramı alıcı katkının etkisi.	27
2.13. Elektron-boşluk akışı.	27

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Kimyasal püskürtme tekniğiyle geniş bir şekilde kullanılan hortum başlık çeşitleri..	33
3.2. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli çöktürme yöntemleri.	34
3.3. Deneyde kullanılan püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi.	36
3.4. Kimyasal püskürtme tekniği deney seti.	37
4.1 Bragg Kanunu'nun şematik gösterimi.	42
4.2. Toz deseninin ortaya çıkışı.	43
4.3. Laue metodu ile kırınım için gerekli düzenek.	44
4.4. Geri yansımali ve geçirmeli Laue desenlerinin oluşumu.	44
4.5. Döner kristal metodu.	45
4.6. Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin x – ışını kırınımı desenleri.	46
4.7. Yüzey merkezli kübik (FCC) CdO yarıiletken bileşiğinin kristal yapısının gösterimi.	47
4.8. F konsantrasyonu ile Δd 'nin değişimi	50
5.1 Yarıiletkenlerde temel absorbsiyon spektrumu.	53
5.2. Direkt band geçişi.	54
5.3. Bir yarıiletkende indirekt band geçişinin şematik gösterimi.	56
5.4. Bir yarıiletkende soğurma katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi.	57
5.5. CdO filmlerinin geçirgenlik spektrumu.	58
5.6. %2 F katkılı CdO filmlerinin geçirgenlik spektrumu.	59
5.7. %4 F katkılı CdO filminin geçirgenlik spektrumu.	59
5.8. %6 katkılı CdO filminin geçirgenlik spektrumu.	60
5.9. %8 katkılı CdO filminin geçirgenlik spektrumu.	61
5.10. Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin $h\nu \sim (\alpha h\nu)^2$ grafiğinden yasak enerji aralıklarının belirlenmesi.	62

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**Sekil****Sayfa**

- 5.11. Katkısız ve F katkılı CdO filmleri için hesaplanan yasak enerji aralıklarının F konsantrasyonu ile değişimi..... 63

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Bazı yarıiletken materyallerin listesi.	1
1.2. Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.	4
2.1. II – VI bileşikleri.....	28
2.2. II – VI grup yarıiletken bileşiklerin genel özellikleri.	29
3.1. Filmlerin elde edilme koşulları.	40
4.1. Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin x-ışını kırınım desenleri.	48
4.2. Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin örgü sabiti, tanecik büyüklüğü ve dislokasyon yoğunlukları.	49
5.1. Katkısız ve F katkılı CdO yarıiletken filmlerinin hesaplanan yasak enerji aralıkları.	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
m_e^*	Elektronun etkin kütlesi
$\hbar$	İndirgenmiş Planck sabiti
m_h^*	Boşluğun etkin kütlesi
ρ_f	Filmin yoğunluğu
λ_g	Soğurulan fotonun dalgaboyu
A	Soğurma potansiyeli
a	Örgü sabiti
c	Işık hızı
d	Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
D	Tanecik büyüklüğü
d_m	Materyalin kalınlığı
E	Enerji seviyesi
E_a	Akseptör enerji seviyesi
E_{c1}	İletkenlik bandındaki alt enerji seviyesi
E_{c2}	İletkenlik bandındaki üst enerji seviyesi
E_d	Donör enerji seviyesi
E_f	Fermi enerji
E_{fn}	Fonon enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_i	Has enerji seviyesi
E_{ilk}	İlk enerji seviyesi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
E_{son}	Son enerji seviyesi
E_v	Valans bandındaki en üst enerji seviyesinin enerjisi
$f(E)$	Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
$f_h(E)$	Boşluk için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
$g_e(E)$	İletkenlik bandındaki elektron durum yoğunluğu
$g_v(E)$	Valans bandındaki boşluk yoğunluğu
h	Planck sabiti
I	Materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddeti
I_0	Materyale gelen elektromanyetik dalganın şiddeti
k	Boltzman sabiti
m_{ilk}	Püskürtmeden önceki mikroskop camının kütlesi
m_{son}	Püskürtmeden sonraki mikroskop camının kütlesi
n_0	Kırılma indisi
n_B	Yansıma derecesi
N_c	İletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğu
n_e	Elektron yoğunluğu
n_i	Has taşıyıcı konsantrasyonu
N_v	Valans bandındaki etkin durum yoğunluğu
p	Valans bandındaki boşluk yoğunluğu
S	Filmin yüzey alanı
T	Sıcaklık
T_g	Geçirgenlik

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simge

Açıklama

α	Soğurma katsayısı
β	Yarı maksimum şiddetli pikin radyal çizgi genişliği (FWHM)
δ	Dislokasyon yoğunluğu
λ	X-ışınının dalga boyu
τ	Dislokasyon çarpanı

Kısaltma

Açıklama

ARE	Aktif tepkili buharlaştırma
BCC	Cisim merkezli kübik
CBD	Kimyasal buhar depozisyonu
FCC	Yüzey merkezli kübik
IBS	İyon ışın püskürtme
LPE	Sıvı faz epitaksisi
MBE	Moleküler ışın epitaksisi
MOCVD	Metalorganik kimyasal buhar depozisyonu
MRS	Magnetron tepkili püskürtme
RF	Radyo frekans
RS	Tepkili püskürtme
SILAR	Ardarda iyonik tabaka soğurma ve reaksiyonu
SP	Kimyasal püskürtme
TCO	Saydam iletken oksit
XRD	X-ışını kırınımı

1. KRİSTAL YAPILAR

1.1. Giriş

Yarıiletkenler, iletkenlikleri metallerle yalıtkanlar arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan malzemelerdir. Bu materyallerin iletkenliği, sıcaklık değişimi, optik uyarılma ve belirli oranlarda katkılama yapılarak çeşitlendirilebilir. Elektriksel iletkenliğin bu çeşitliliği ile yarıiletken materyaller elektronik cihaz araştırmalarının ilgi odağı olmuştur [1].

Yarıiletken materyaller periyodik tablonun IV. grubunda ve komşu sütunlarda yer alırlar (Çizelge 1.1). Periyodik tablonun IV. grup yarıiletkenlerinden silisyum ve germanyum elementel yarıiletkenlerdir; çünkü tek tip atomlardan oluşurlar [1].

Çizelge 1.1. Bazı yarıiletken materyallerin listesi.

ELEMENTER	IV-IV BİLEŞİKLERİ	III-V BİLEŞİKLERİ		II-VI BİLEŞİKLERİ	
Si Ge	SiC	AlP AlSb GaAs InP InSb	AlAs GaP GaSb InAs	ZnS ZnTe CdSe	ZnSe CdS CdTe

Elementer yarıiletkenlere ek olarak periyodik tablonun III-V ve II-VI grup elementlerinin birleşiminden oluşan yarıiletken bileşikler de elde edilebilir. Çizelge 1.1’den görüldüğü üzere, çok sayıda yarıiletken materyal bulunmaktadır. Bunların arasında saf yarıiletken malzemelerden biri olan ve diyot, transistör, entegre devrelerde gün geçtikçe kullanımı artan silisyum üzerine çalışmalar artmaktadır [1].

Bu materyallerin ışığı soğurma veya yayma özelliği ile elektronik ve optoelektronik cihazlarda geniş bir kullanım alanları vardır. Işın yayan yarıiletkenler genellikle GaAs, GaP ve bu bileşiklerin karışımından oluşan GaAsP örnek olarak verilebilir. Ayrıca Floresant materyalleri televizyon ekranlarının yapı malzemesi olarak kullanılırlar. Bu materyaller genellikle, II-VI grubu yarıiletken bileşikleridir. Bu grup materyallere örnek olarak ZnS verilebilir. Işın dedektörleri ise çoğunlukla InSb, CdSe kurşun tuzları ailesinden olan PbTe ve PbSe ile yapılırlar. Silisyum ve germanyum kızılötesi ve nükleer ışın dedektörlerinde geniş bir şekilde kullanılırlar. Önemli bir mikrodalga cihazı olan “Gunn diyot” lar da yaygın bir şekilde GaAs ile yapılır [2].

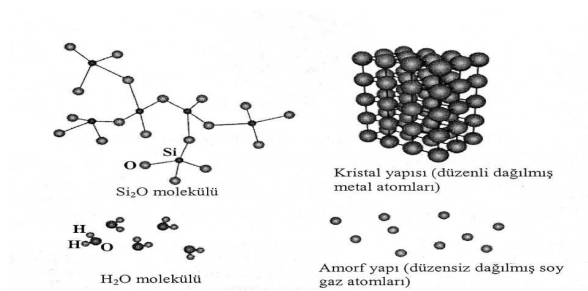
Yarıiletken materyallerin özelliklerindeki büyük çeşitlilik, bu materyallerin cihaz endüstrisi, malzeme mühendisliği ve optoelektronik devrelerde geniş ölçeklerde kullanılma olanağı sağlamıştır. Yarıiletken materyallerin elektriksel ve optik özellikleri katkılama ile büyük değişikliğe uğrayabilir. Böyle katkılar ile yarıiletkenin iletkenliği çeşitlendirilebilir veya iletim işleminin doğasını, iletkenliğin negatif yük taşıyıcısından pozitif yük taşıyıcısına doğru değiştirebilir. Örneğin, bir silisyum materyalinin yoğunluğunun milyonda biri kadar katkılандığında düşük elektriksel iletkenliği çok daha yüksek bir elektriksel iletkenliğe değiştirilebilir [2].

Yarıiletkenlerin yukarıdaki özellikleri bu malzemenin atomik yapısını bilmemizin ne kadar önemli olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu yüzden öncelikle kristal yapıyı inceleme ihtiyacı doğmuştur [2].

1.2. Kristal Yapı ve Birim Hücreler

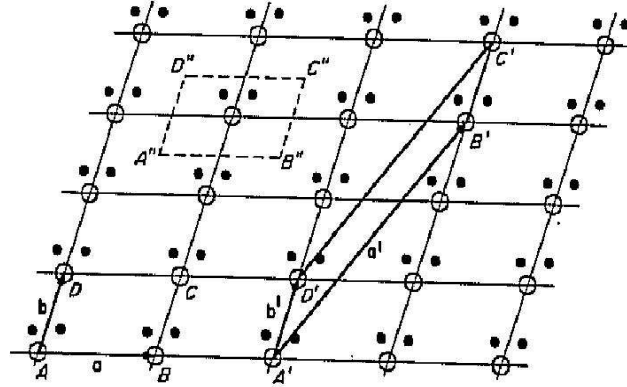
Atomların dizilme şekillerine bağlı olarak, malzemelerin şekilleri ve mikro yapıları değişmektedir. Atomların diziliş şekillerine göre yapıları amorf, moleküler ve kristal yapı olmak üzere üç grupta inceleyebiliriz.

Atomlar düzensiz bir şekilde dizilmişlerse bu şekilde bir yapıya amorf yapı (düzensiz yapı) adı verilir. Gazlar, sıvılar ve katı maddelerden cam amorf yapılu maddelerdir. Kuvvetli bağlarla bağlanmış atomlardan oluşan moleküller, birbirlerine zayıf bağlanarak bulunuyorsa bu tür yapılara da moleküler yapı denilir. Moleküler yapılu malzemelerde, molekül içinde düzenli bir diziliş söz konusu iken moleküller arası rastgele bir dizilişe sahiptirler. Su (H_2O), karbondioksit (CO_2), O_2 , N_2 ve çoğu polimer malzemeler moleküler yapıya sahiptirler. Atomların üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzene göre dizilmeleri sonucu meydana gelen yapıya kristal yapı denilir [2].



Şekil 1.1. Amorf, moleküler ve kristal yapı.

Kristal yapının tekrarlanan en küçük hacimsel birimine ilkel hücre denilir. Kristal yapı birim hücrelerin üç boyutta yan yana gelmesiyle oluşur. Birim hücre kristal yapının bütün geometrik özelliklerini taşıdığı için, eğer birim hücrenin yapı düzenini bilirsek, kristal yapının da yapı düzenini kolayca tanımlayabiliriz [3].



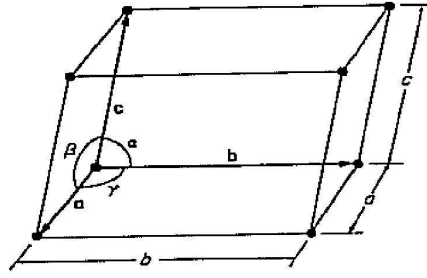
Şekil 1.2. İki boyutlu hücrede birim hücreler ve temel vektörler.

ABCD paralelkenarı, örgünün $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ vektörleri ile tanımlanan herhangi bir birim hücresi olarak seçilebilir. Bütün $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ örgü vektörleri kristal boyunca birleştirilebilir. Üç boyutlu kristal sisteme uygulanması kolaydır. Üç boyutlu kristal sistemdeki her örgü noktası;

$$\vec{r} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \quad (h,k,l \text{ tamsayı}) \quad (1.1)$$

olarak bir vektör şeklinde tanımlanır [4].

Birim hücreyi karakterize etmek için altı parametre gereklidir. Hücrenin üç farklı kenarının uzunluğu $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ve onların aralarındaki açılar α, β, γ olarak verilir (Şekil 1.3). $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vektörlerinin değerleri örgü parametreleri olarak tanımlanır. Örgüyü oluşturan tüm birim hücrelerinin hacmi ve biçimi aynıdır. $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vektörleri kristalin referans eksenlerini oluştururlar. Bu vektörler birbirlerine dik olabileceği gibi aralarındaki açılar da birbirlerinden farklı olabilir. Bu vektörlerin uzunlukları ile aralarındaki açılar belirli bir kristalin özelliklerini ortaya koyar [5].



Şekil 1.3. Birim hücrede boyutların ve açılarının gösterimi.

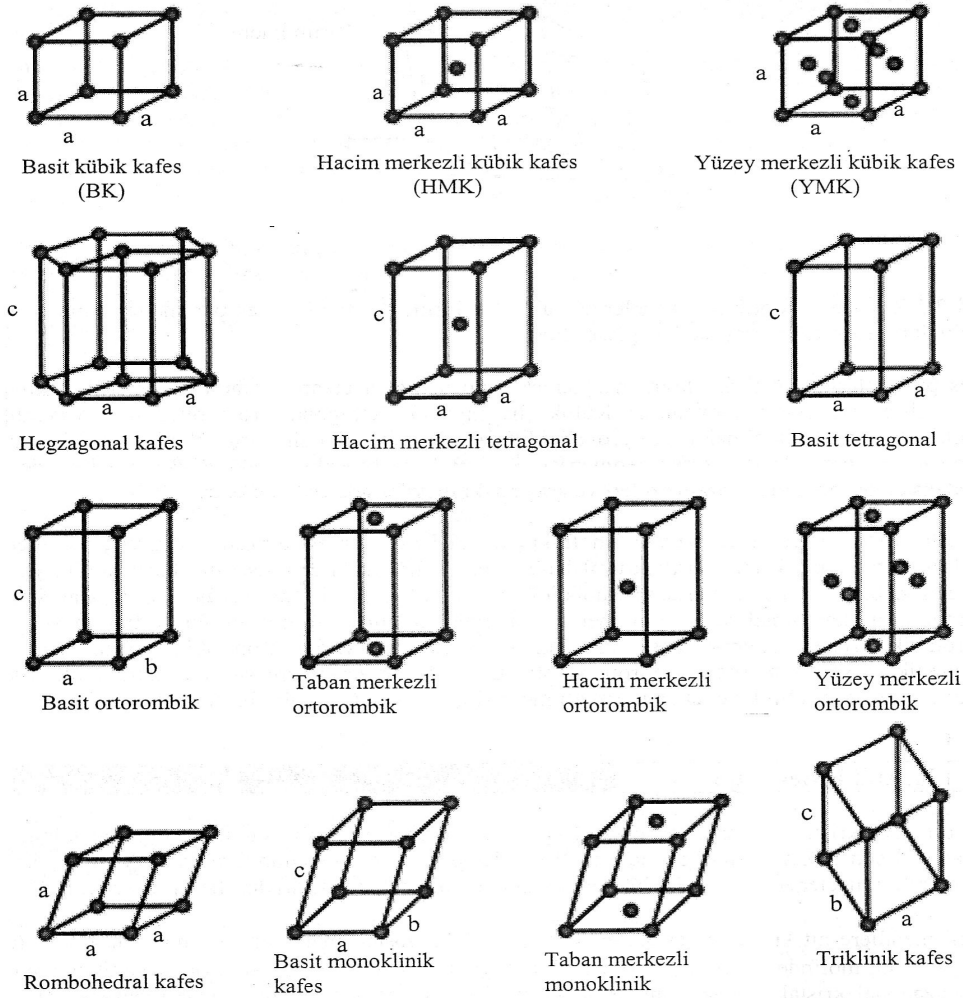
Parametrelerin farklı kombinasyonları sonucu birim hücreler yedi tip veya simetriye ayrılırlar. Bu yedi yapı kübik, tetragonal, hekzagonal, trigonal (veya rombohedral), rombik (veya ortorombik), monoklinik ve triklinikdir [4].

Çizelge 1.2 Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.

Sistem	Eksen Uzunluğu	Bravais Örgüsü	Örgü Sembolü
Kübik	Eksenlerin üçüde birbirine eşittir Açılar 90° 'ye eşittir $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit Cisim-merkezli Yüzey-merkezli	P I F
Tetragonal	Eksenlerin ikisi birbirine eşittir Açılar 90° 'ye eşittir $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit Cisim-merkezli	P I
Ortorombik	Eksenlerin üçüde birbirine eşit değildir Açılar 90° 'ye eşittir $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit Cisim-merkezli Taban-merkezli Yüzey-merkezli	P I C F
Rombohedral	Eksenlerin hepsi birbirine eşittir Açıların hepsi birbirine eşittir $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Basit	P
Hekzagonal	Eksenlerin ikisi birbirine eşittir Açılardan ikisi 90° , üçüncüsü 120° 'dir $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 'dir	Basit	P
Monoklinik	Eksenlerin üçüde birbirine eşit değildir Açılarından ikisi birbirine eşit ve 90° 'dir $a \neq b \neq c$, $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	Basit Taban-merkezli	P C
Triklinik	Eksenlerin üçüde birbirine eşit değildir Açıların üçüde birbirine eşit değildir $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P

Yedi kristal sistemin birim hücrelerinin köşelerine örgü noktaları koyarak kolayca yedi farklı örgü elde edilebilir. Fakat başka örgü noktaları düzenlemeleri de oluşturulabilir. Fransız kristalograf Bravais bu problem üzerine çalışmış ve 1848’de ondört örgü çeşidi olduğunu ve daha fazla olmayacağını ispat etmiştir. Bu örgülere onun ismine ithafen “Bravais Örgüleri” denilmiştir. Çizelge 1.2’de yedi kristal sistem ve ondört Bravais örgüsü verilmiştir. Basit (primitif) örgü “P”, yüzey merkezli örgü “F”, cisim merkezli örgü “I” ve taban merkezli örgü “C” sembolleriyle gösterilmiştir.

Birim hücreler temel olarak, örgü noktalarının birbirlerine eklenmesiyle oluşur. Örneğin, primitif olarak adlandırılan ortorombik P örgüsü, örgü noktalarının hücrenin köşelerinde bulunmasıyla oluşur. Ortorombik I, cisim merkezli örgü olarak adlandırılır ve hücrenin merkezinde bir örgü noktası vardır. F ile gösterilen ortorombik yüzey merkezli örgü de ilave örgü noktaları hücrenin her bir yüzünün merkezinde bulunur. Ortorombik C taban merkezli örgüsü, ilave örgü noktaları sadece tabanlarda bulunur. Benzer tanımlar diğer Bravais örgülerine de uygulanır [5].

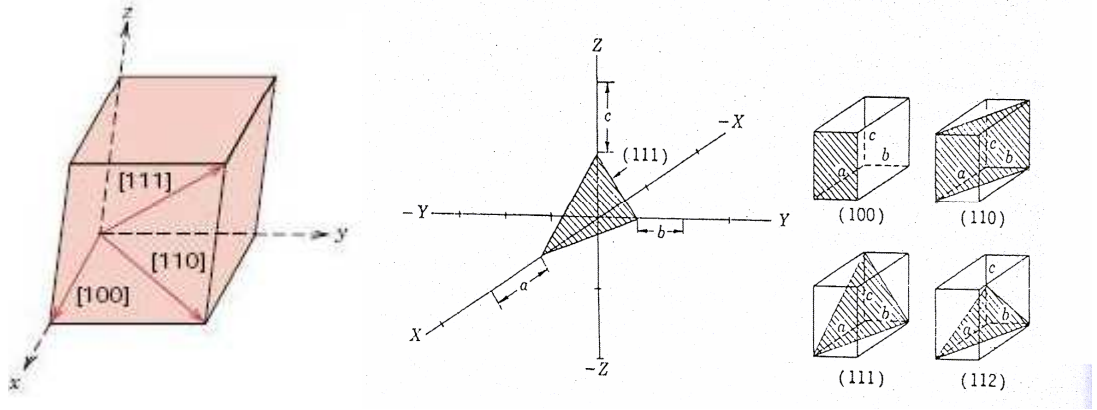


Şekil 1.4. Ondört Bravais örgüsü.

1.3. Miller İndisleri

Bir kristal içerisinde yüzeyleri veya düzlemleri belirlerken, herhangi bir başlangıç noktası vermeden, bunları belirleyebilecek bir gösterim şekli de kullanılabilir. Bunun kolay bir yolu Miller tarafından bulunmuştur ve bu yüzden, bu gösterim için kullanılan indislere Miller indisleri denilmektedir. Bir düzlemin Miller indislerini bulabilmek için, öncelikle düzlemin birim hücre eksenleri ile kesişme noktaları bulunur; sonra bu noktalara ait uzaklığın birim hücrenin koordinatlarına oranı belirlenir ve bu oranın tersi alınır, bulunan tam sayıların hepsi en küçük tam sayılar olacak şekilde indirgenir. Sonuçta bulunan sayılar ortak bir parantez içerisinde toplanır.

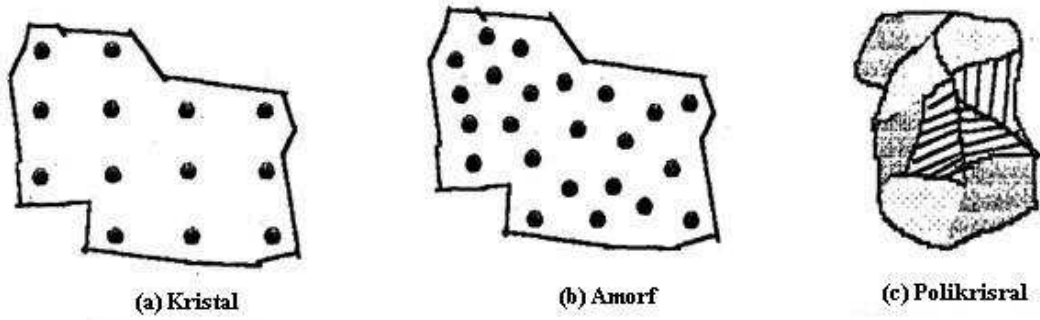
Kristallerde, kolaylık için, doğrultuları ve düzlemleri göstermek üzere bazı özel gösterimler kullanılır. Başlangıçtan herhangi bir hkl noktasına uzanan doğrultuyu ele alırsak, [] şeklinde bir köşeli parantez ve içerisindeki [hkl] rakamları hkl doğrultusunu gösterir. Bu kolaylık sağlamak amacıyla geliştirilmiş bir gösterim dilidir. Böyle bir gösterimde, doğrultuyu belirlemeye yettiği için en küçük tam sayılar kullanılır. Örnek olarak, [220] doğrultusu düşünülürse, bu doğrultuyu belirleyen çizgi [110] dan geçecektir. O halde; 220 yerine en küçük tam sayılar kullanılarak 110 alınabilir. Eksi indisler ise sayının üzerine çizilecek bir çizgi ile ifade edilirler ($\bar{1}$ gibi). Kristaldeki simetri dolayısı ile kristal içindeki pek çok doğrultu birbirine özdeştir. Böyle özdeş doğrultuların takımı da $\langle hkl \rangle$ şeklinde bir parantez ile gösterilir. Bir örnek vermemiz gerekirse, kübik birim hücrenin kenarları $\langle 100 \rangle$ şeklinde gösterilebilir [6].



Şekil 1.5. Bazı önemli doğrultu ve düzlemlerin miller indisleri.

1.4. Katıların Kristal Yapısı

Katıların sınıflandırılması, atomik düzene, bağlanma enerjisine, fiziksel ve kimyasal özelliklere veya kristal yapının özelliklerine dayandırılabilir. Bir sınıflandırmada, bir katıdaki atomlar, herhangi bir uzun ya da kısa mesafede atomik düzenin olmadığı düzensiz bir şekildedirler. Bu sınıftaki katılar genellikle kristal olmayan veya amorf olarak isimlendirilirler. Amorf katılar, homojen ve izotropiktirler. Cam gibi amorf malzemeler belirli bir erime sıcaklığına sahip değildirler. Çünkü bu tür malzemelerde uzun mesafe düzeni bulunmadığından moleküller arasındaki bağlar kuvvetçe değişmektedir. Katıya ısı verilince önce zayıf bağlardan başlayarak kopmalar başlar ve katı yavaş yavaş yumuşamaya başlar. Kristaller ise anizotropiktirler, yani özellikleri doğrultuyla değişir. Örneğin bir atomun basınca verdiği tepki gibi atomlar arası mesafe yönelime bağlı olarak değişir.

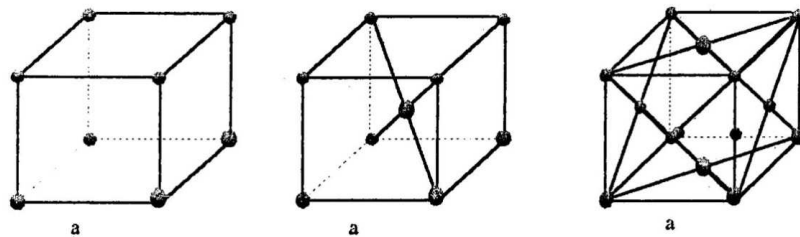


Şekil 1.6. Katılarda atomların diziliş biçimleri. (a) Kristal (b) Amorf (c) Polikristal.

Şekil 1.6a'da madde boyunca periyodik bir düzen görülmektedir. Atomlar bütün madde boyunca periyodik bir düzenle dizilmişler ise bu yapılara kristal denilmektedir. Şekil 1.6b'de amorf yapı görülmektedir. Amorf yapı malzemelerde atomik bir düzen bulunmaz ve termal etkilerle hemen yumuşamaya başlar. Şekil 1.6c'de polikristal yapı görülmektedir. Böyle yapılarda farklı atomik düzenler bulunmaktadır. Bu atomik düzenler birkaç santimetreden birkaç angström'a kadar uzanabilmektedir.

1.4.1. Kübik yapı

En basit üç boyutlu örgü, kübik birim hücredir. Şekil 1.7'de üç hücre gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Üç farklı hücre gösterimi.

Şekil 1.7'de basit kübik (SC), cisim merkezli kübik (BCC) ve yüzey merkezli kübik (FCC) yapılar gösterilmektedir. Basit kübik yapıda yalnızca kübün köşelerine yerleştirilmiş atomlar bulunur. Cisim merkezli kübik yapıda atomlardan biri kübün merkezine diğer atomlar ise kübün köşelerine yerleştirilmiştir. Yüzey merkezli kübik yapıda ise atomlar hem kübün yüzeylerinin orta noktalarına hem de kübün köşelerine yerleştirilmişlerdir [7].

1.4.1.1. Basit kübik yapı

Bu yapıdaki birim hücrede, sekiz köşede birer tane özdeş atom bulunur. Bunlardan herhangi birinin referans atomu olarak 000 konumunda seçilmesiyle, birim hücredeki diğer 7 atom arasından ilki ile aynı xy düzleminde ($z = 0$) olan üçünün konumlarını $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$ olarak verebiliriz.

1.4.1.2. Cisim merkezli kübik yapı

Basit kübik yapının merkezine bir atom daha yerleştirilerek oluşturulur. Bu hücrede cisim köşegenlerinin kesişim noktalarına konulan atomun bileşenleri $a/2, a/2, a/2$ ya da $a = 1$ alınırsa $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 'dir. Her atomun ancak sekizde biri, birbirine komşu birim hücrelerden birinin içine rastladığından yapının herhangi bir birim hücresinde sekiz köşenin herhangi birinden $1/8$ atom her birim hücrenin merkezinde de bir atomun tamamı bulunduğu toplam olarak 2 atom bulunur. Bu yapıda her atomun en yakın komşu sayısı sekizdir. Referans olarak aldığımız hücre merkezindeki atom arasındaki uzaklık $(\sqrt{3}a / 2)$ kadardır. İkinci yakın komşuları ise altı tane olup, onların referans atomumuza olan uzakları ise a kadardır.

1.4.1.3. Yüzey merkezli kübik yapı

Bu yapıda her atomun ancak sekizde biri birbirine komşu birim hücrelerden birinin içine rastladığından herhangi bir birim hücrede sekiz köşenin her birinden $1/8$ atomluk, her birim hücrenin altı yüzeyinin herbirinde de bir atomun yarısı yer aldığından toplam olarak dört atom bulunur [8].

2. YARIİLETKEN İNCE FİLMLER

2.1. Giriş

Günümüzdeki en temel enerji kaynaklarından biri olan petrol ve doğalgazın bir müddet sonra tükenecek olması enerji probleminin doğmasına ve alternatif enerji kaynakları arayışına neden olmaktadır. Tükenmeyen enerji kaynağı güneşin enerjisinden en verimli şekilde elektrik enerjisi elde etmeyi hedefleyen malzemelerden biride güneş gözeleridir. Güneş gözeleri üzerine yapılan çalışmalar yarıiletken ince film çalışmalarına hız kazandırmıştır [9].

Güneş gözeleri fotovoltaiik ilkeye dayalı olarak çalışırlar, yani üzerlerine ışık düştüşü zaman uçlarında bir potansiyel fark oluşur. Güneş enerjisi bu pillerde %5 ile %20 arasında bir verimle elektrik enerjisine çevrilir. Yarıiletken özellik gösteren çoğu materyal güneş gözesi yapmak için elverişlidir. Genellikle güneş gözelerinde Si, Ge ve GaAs gibi tek kristalleri ile CdSe, CdTe, InP, CdS, GaP, AgInS₂, CuInSe₂, CuInS₂ gibi filmler yaygın olarak kullanılmaktadır [10].

İnce filmler, bilimsel ve endüstriyel çalışmalar için önemli bir yere sahiptir. İlk olarak soy metallerin ince filmleri, cam ve seramikler üzerine dekorasyon olarak kullanılmıştır. Daha sonra, gümüş tuzları kullanılarak cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. Dövülerek elde edilen en ince altın yaprağının kalınlığının $1 - 2 \times 10^3 \text{ Å}$ mertebesinde olduğu bilinmektedir. 19. yüzyıldan itibaren bilimsel çalışmaların sonucu olarak, ince film elde etme yöntemlerinde artış olmuştur. İlk film, 1938 yılında “elektroliz” yöntemiyle elde edilmiş, 1852’de Bunsen “kimyasal reaksiyon”, Grove “akkor boşalma sıçratma”, Faraday “asal gaz içerisinde buharlaştırma”, Nahrwolde ve Kundt “joule ısıtması” yöntemleriyle ince filmler elde etmişlerdir. Ancak ince filmler üzerine yapılan bu çalışmalar, vakum cihazlarının geliştirilmesine kadar sadece birer laboratuvar çalışması olarak kalmıştır. Vakum cihazları geliştirildikten sonra, modern yöntemlerle elde edilen ince filmlerin kristal yapılarının elektriksel ve optik özellikleri araştırılması hız kazanmıştır [6].

Gelişen teknoloji ile birlikte, ince filmlerin kullanım alanları da çeşitlenmektedir. İnce filmler elektronik cihazların ve optoelektronik endüstrisinin temellerini oluşturmaktadır. Günlük hayatımızda kullanmakta olduğumuz çoğu cihazda bilgisayar, cep telefonu, hesap makinesi, askeri ve ticari çoğu alanda bu malzemelerin yapısında ince filmlere rastlamamız mümkündür [11].

Yarıiletken ince filmler 3 temel yöntemle elde edilmektedir.

1. Tek-katlı epitaksiyel (homoepitaksiyel) filmler
2. Çok-katlı epitaksiyel (heteroepitaksiyel) filmler
3. Polikristal filmler

Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Bu yüzden; bilimsel çalışmalarda daha düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler elde edilmektedir. Polikristal filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilir. Elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş gözeleri, yarıiletken foto-dedektörler gibi birçok uygulama alanında kullanılırlar. Basit ve çeşitli yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken ince filmin kalınlığı $1.5 \mu\text{m}$ 'den küçük ise ince film, bu ölçüden büyük ise kalın film olarak adlandırılmaktadır [6].

Yarıiletken materyaller, fiziksel özellikleri açısından tek kristal ve polikristal olarak incelenebilme olanağı tanımaktadır. Bugün özelliği en iyi bilinen yarıiletkenler, Si, Ge, GaAs ve a-Sn (gri kalay)'dır. Si ve Ge genellikle, element halinde mevcut yarıiletkenler olarak bilinmektedir. Bu yarıiletkenlerden başka bileşik kristal adını verdiğimiz, III-V ve II-IV vb. gibi ikili ve I-III-VI, II-IV-V gibi üçlü veya dörtlü yarıiletken materyallerde mevcuttur.

Yarıiletkenler optik ve elektriksel özellikleri bakımından iletken ve yalıtkan olarak adlandırılmaktadır. Yarıiletkenlerin belirgin özelliklerinden biri de sıcaklığı artarken öz direncinin azalmasıdır. Metaller de ise durum tamamen bunun tersidir. Yalıtkanların, metallerin ve yarıiletkenlerin öz dirençleri (ρ), sırasıyla $\sim 10^{14}$ - 10^{22} , $\sim 10^{-6}$ ve $\sim 10^{-2}$ - $10^9 \Omega\text{-cm}$ arasında değişmektedirler.

Mutlak sıfır sıcaklığında ($T = 0 \text{ }^\circ\text{K}$) bulunan bir yarıiletkenin sıcaklığı artırıldığında valans bandındaki bir elektron en az bu yarıiletkenin yasak enerji aralığının değerine eşit veya ondan daha büyük bir termal enerji kazandığında valans bandında yerine bir boşluk bırakarak, iletkenlik bandına geçer. İletkenlik bandına geçen elektron iletkenlik elektronu adını alır. Pozitif yüklü olduğu kabul edilen boşluklar valans bandı içerisinde boş kuantum durumlarını meydana getirirler. Valans bandındaki bu boş kuantum durumları komşu atomlardan bir elektron alarak birleşirler ve bu elektronlar geldikleri yerlerde yeni bir boşluk oluştururlar. Bu durum devam ettiği müddetçe boşluklar valans bandı içerisinde serbest bir taşıyıcı gibi hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunurlar. Elektronlar ve boşlukların yüklü olmaları sebebiyle elektrik

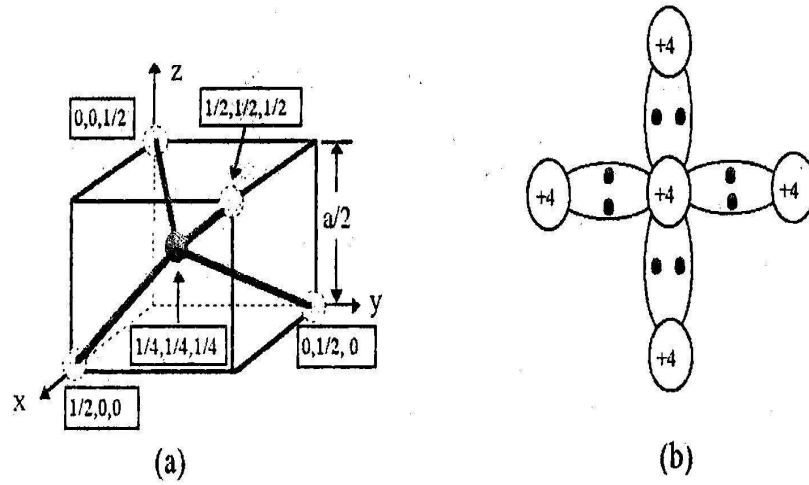
alandan etkilenirler. Bu iki yük zıt işaretli olmalarına rağmen, meydana getirdikleri akımın yönü her zaman aynı yöndedir. Böylece yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliği elektronlar ve boşluklar meydana getirmektedirler [12].

Yarıiletkenlerin araştırılmasında yapılarının fiziksel özellikleri ve aralarındaki ilişki katı yapıların detaylı bir şekilde incelenmesine olanak sağlamıştır. Böylece, ulaşılan her bilgi, teknolojinin gelişmesine yeni ufuklar açmıştır. Ancak, teknolojinin hızla gelişmesi beraberinde enerji sorununu meydana getirmiştir. Enerjinin optimum değerde kullanılma zorunluluğunun ortaya çıkması ise, çalışmaları, değişik enerji kaynakları bulmaya yönlendirmiştir. Yeni enerji kaynakları arayışı, sürekli bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinden yararlanmayı gündeme getirmiştir. Güneş enerjisi, gelecek için en etkili ve en ümit verici alternatif enerji kaynağıdır. Çünkü güneş enerjisi, mevcut olan dünyevi ihtiyaçları karşılamak için yeterince yararlı ve tükenmeyen bir potansiyele sahiptir. Diğer taraftan, güneş enerjisinin esas dezavantajı ise veriminin düşüklüğü ve süreksizliğidir. Bu dezavantajı karşılayacak rüzgar-fotovoltaik hibrit sistemlerinin geliştirilmesiyle, güneş enerjisinin elektrik enerjisine daha verimli dönüştürülmesi sağlanmıştır. Bu nedenle güneş gözeleri üzerine çalışmalar, ince film araştırmalarını geliştirmiştir ve yarıiletken ince filmler, güneş gözeleri üretiminde geniş kullanım alanı bulmuşlardır. Elektrik ve optik cihazların geliştirilmesi de, yarıiletken ince film güneş gözeleri üzerindeki araştırmalara daha fazla imkân vermiştir [13].

2.2. Yarıiletkenlerde Band Oluşumu

Katı bir materyalin fiziksel özellikleri, katıyı oluşturan atomlara ve bu atomların katı içerisindeki dizilişlerine bağlıdır. Böylece, bütün katıların (iletkenler, yarıiletkenler, yalıtkanlar) kendilerine özel band yapıları vardır. Bu nedenle, katıların fiziksel özellikleri, onların band yapılarına göre değişim göstermektedirler [14].

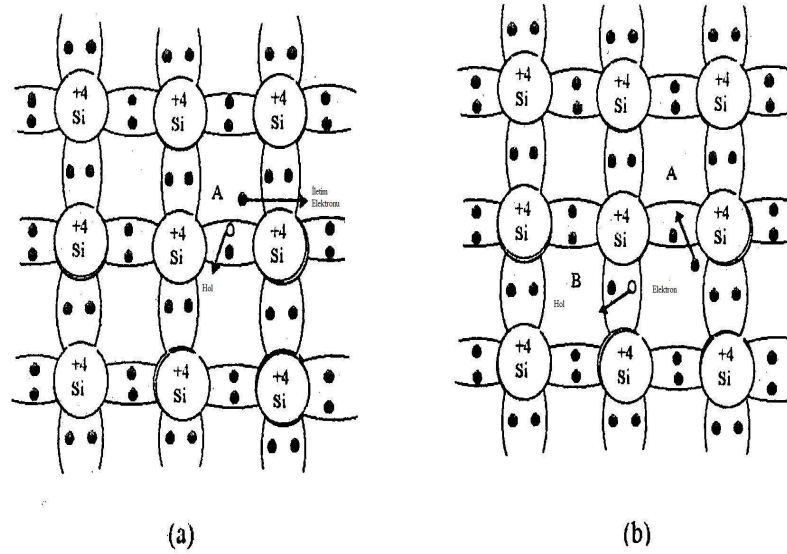
Elmas örgüde herbir atom dört yakın komşu atoma sahiptir. Şekil 2.1a'da elmas örgünün tetrahedral konfigürasyonu gösterilmektedir. Basitçe iki boyutlu bağlanma diyagramında tetrahedral yapı Şekil 2.1b'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Atomların bağlanma diyagramı. a) Tetrahedral bağlanma, b) Şematik iki boyutlu tetrahedral bağlanma temsili.

Her bir atom dış yörüngesinde dört elektrona sahiptir her atom bu elektronlarını dört komşusuyla paylaşır. Elektron paylaşımı kovalent bağ olarak bilinir. Paylaşılan elektronların her biri kovalent bağ oluşturur. Kovalent bağ benzer elementlerin atomları arasında veya farklı elementlerin atomları arasında oluşur. Bu oluşumların dış tabaka elektron konfigürasyonları benzerdir.

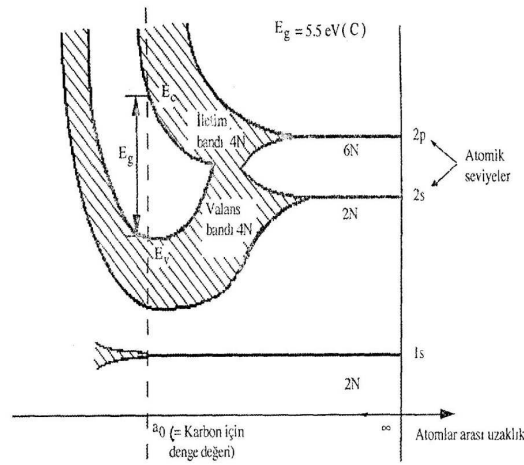
Düşük sıcaklıkta, elektronlar kendi tetrahedral örgülerine bağlanırlar. Sonuç olarak, bu elektronlar iletim için kullanılmazlar. Yüksek sıcaklıkta, termal titreşim kovalent bağları kırabilir. Bir bağ kırılınca, bir serbest elektron oluşur. Bu serbest elektron ise iletim akımına katılabilir. Şekil 2.2a'da serbest elektronun, valans elektronu olduğu durum gösterilmektedir. Bir elektron kovalent bağda eksildiğinde, bu eksiklik komşu elektronlardan biriyle doldurulabilir. Bunun sonucunda ise yer değiştirebilir. A noktasından başlayarak B noktasına kadar yer değiştirme Şekil 2.2b'de görülebilir [2].



Şekil 2.2. Saf silisyumun temel bağlanma şekli. a) A noktasında kırılan bir bağın, bir iletim elektronu ve bir boşluk oluşturması. b) B noktasında kırılan bir bağ.

2.2.1. Enerji bandı

Kuantum mekaniği yasalarına göre, elektronlar atoma bağlı olan yapılarında spesifik ve ayrılabilen enerjilere sahiptirler. Eğer iki izole atom birbirlerine yaklaştırılırsa her atomik enerji seviyesi ikiye ayrılır. Eğer üç atom birbirine yaklaştırılırsa her enerji seviyesi üçe yarılacaktır. Bir katı cisim ele alındığında, birbirine örgü sabiti mesafesinde yakın N sayıda atom bir arada bulunuyor demektir. Dolayısıyla enerji düzeyleri N taneye yarılmış olacaktır. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark o kadar küçüktür ki, bu enerji grubu sürekli bir enerji bandı olarak düşünülebilir. Diğer bir deyişle, katıdaki her enerji seviyesine, prensip olarak bir “enerji bandı” karşılık gelmektedir [4].



Şekil 2.3. Atomlar arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak (C) 1s, 2s, 2p atomik durumlarından ileri gelen bantlar.

Atomun yapısında yer alan ve daha iç kabuklarda bulunan elektronlar, çekirdeğe yakın olmaları nedeniyle, atoma daha sıkı bağlıdır. Diğer taraftan, bu elektronlar üzerine öteki komşu atomların etkileri de ihmal edilecek kadar azdır. Bu nedenle, iç kabuklardaki bu seviyelerin yarılmaları çok daha küçük boyutlarda olacağından, iç kabuk elektronlarının enerji değerleri pratik olarak atomunkiler ile aynıdır.

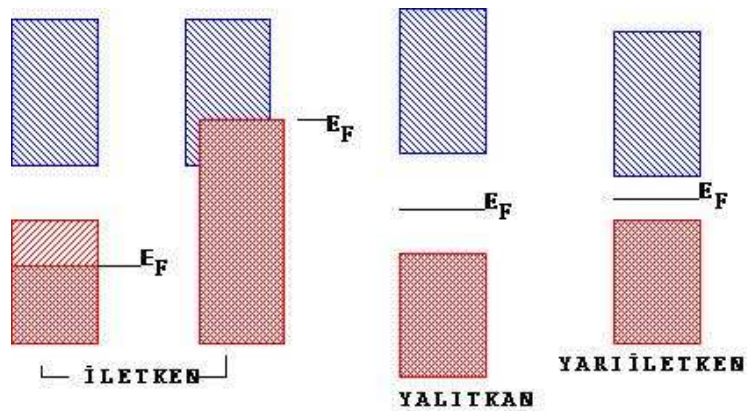
Pauli ilkesine göre her enerji seviyesinde, spinleri farklı olmak koşulu ile en fazla iki elektron yer alabilir. Buna göre bir band N sayıda enerji düzeyine yarılyorsa bu band da en fazla 2N sayıda elektron bulunabilir. Elektronlar enerji açısından enerji değerleri küçük olan seviyelere öncelikle yerleşirler. Elektron bulunan en yüksek enerji seviyesinden sonra gelen enerji seviyesi, yerleşecek başka elektron kalmadığı için boş kalacaktır. Elektronlar ortamdan ısı enerjisi olarak daha yüksek enerjili düzeylere, eğer yerleşmesi mümkün ise, geçiş yapabilir. Bu nedenle, bir katı içinde elektron bulunan en yüksek enerji düzeyi, katı cismin bulunduğu sıcaklığa bağlı olarak değişir.

Herhangi bir sıcaklıkta elektron bulunan en yüksek enerji seviyesine “valans bandı”, bunu izleyen ilk boş enerji seviyesine ise “iletkenlik bandı” adı verilmiştir. Mutlak sıfır sıcaklığında (0 °K) elektron bulunan en yüksek enerji seviyesinin adı ise “Fermi seviyesi” dir.

Valans bandında bulunan atoma bağlı bir elektron, herhangi bir dış etki ile, örneğin elektrik alan, optik aydınlatma, x-ışınları ile ışınlama, manyetik alan, ısı enerjisi gibi enerji kazanabiliyor ve daha yüksek enerjili boş seviyelere, yani iletkenlik bandına geçiş yapabiliyorsa, bu elektron atomdan bağımsız hale gelir; bir başka deyişle, serbest elektron durumuna geçer. Elektronun katı cisim içinde serbestçe dolaşması anlamına gelen bu olgu katı cismin iletkenlik özelliği taşıması demektir. Bu nedenle dolu olan en yüksek enerjili banddan sonra gelen daha yüksek seviyelere iletkenlik seviyeleri denmiştir. Örneğin metallerde en dış yörüngede bulunan valans elektronu atoma zayıf bir şekilde bağlı olup, küçük bir elektrik alan etkisiyle bağlı olduğu atomdan kurtarılabilir ve elektron, serbest elektron veya iletkenlik elektronu haline gelir. Bu durumda katı cisme elektriksel iletkenlik özelliği kazandırır. Bu özelliğe sahip maddeler “iletken maddeler” olarak isimlendirilir.

Eğer valans elektronu atoma çok güçlü bağlarla bağlı ise, bir dış etkiyle bu elektronlar atomdan kopartılamaz ve iletkenlik bandına geçecek elektron oluşturulamaz. Dolayısıyla bu maddeler iletkenlik özelliği gösteremezler. Bu maddelere “yalıtkan maddeler” denilir.

Bazı maddelerde ise, alçak sıcaklıklarda valans bandındaki elektronlar yeterli enerji kazanarak iletkenlik bandına çıkmamalarına rağmen, sıcaklık artınca, örneğin oda sıcaklığında (300 °K) bile elektronların kazandığı enerji onların valans bandından iletkenlik bandına çıkmalarına sebep olur ve malzeme iletken karakter kazanır. Bu özelliğe sahip malzemelere “yarıiletken maddeler” denilmektedir.



Şekil 2.4. Katı cisimlerin band teorisine göre elektriksel iletkenliklerinin değerlendirilmesi.

Şekil 2.4’den görüleceği üzere, malzemenin elektriksel iletkenliğini belirleyen ana faktör, valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki genişliktir. Elektronların enerji açısından bulunmalarının mümkün olmadığı bu bölgeye “yasak enerji aralığı” denir. Buna göre iletken malzemede valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki genişlik sıfırdır; diğer bir deyişle, iletkenlerde valans bandı ile iletkenlik bandı üstüste binmiştir. Yalıtkanlarda ise yasak enerji aralığı oldukça geniş olup, elektron yeterli enerji kazanarak valans bandından iletkenlik bandına geçiş yapamaz. Şekil 2.4’den görüleceği üzere, yarıiletkenlerde ise yasak enerji aralığı, elektronların oda sıcaklığında bile enerji kazanarak valans bandından iletkenlik bandına çıkmalarına izin verecek darlıktadır [15].

2.3. Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu

Yarıiletkenlerde serbest taşıyıcıların, diğer bir deyişle, elektronların ve boşlukların yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır. Serbest taşıyıcıların yoğunluğunu belirleyebilmek için basit istatistiksel sonuçlardan yararlanılır. Bir katı içinde, sistem T sıcaklığında olduğunda elektronun E enerji seviyesini işgal etme olasılığı Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1} \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada, E_f Fermi enerji seviyesi, k Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır [2].

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu $f(E)$ ’nin sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelenirse;

1) $T = 0K$ ’ de

a) $E < E_f$ durumu için, $f(E)$ fonksiyonu

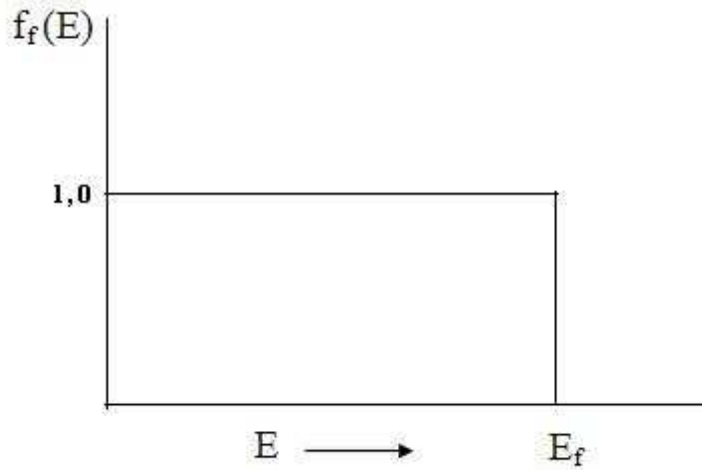
$$f(E) = \frac{1}{e^{-E_f/0} + 1} \rightarrow f(E) = \frac{1}{e^{(-\infty)} + 1} \rightarrow f(E) = 1$$

elde edilir.

b) $E > E_f$ durumu için dağılım fonksiyonu

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/0} + 1} \rightarrow f(E) = \frac{1}{e^{(\infty)} + 1} \rightarrow f(E) = 0 \text{ bulunur.}$$

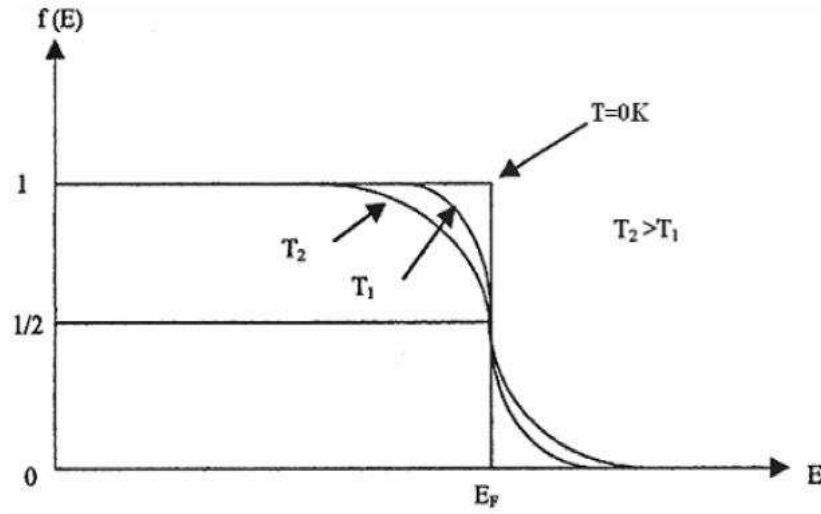
$T = 0$ K için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu Şekil 2.5’de gösterilmiştir. $T = 0$ °K için, Fermi enerjisinin altındaki bütün durumlar dolu iken, Fermi enerjisinden daha büyük bütün durumlar için ise boştur.



Şekil 2.5. $T = 0$ °K için Fermi-Dirac olasılık fonksiyonu-Enerji grafiği.

2) $T > 0$ °K ve $E = E_f$ ise;

$f(E)$ fonksiyonu $f_E (E = E_f)$ ve $f(E) = \frac{1}{e^0 + 1}$ olur. Buradan $f(E) = \frac{1}{2}$ elde edilir. Yani Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı $1/2$ ’ ye eşittir. $f(E)$ fonksiyonunun E enerjisine göre değişimi Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu.

3) $T \gg 0K$ ve $E - E_f \gg kT$ ise;
 $f(E)$ fonksiyonu,

$$f(E) = e^{-(E-E_f)/kT} \quad (2.2)$$

dağılım fonksiyonuna dönüşür. Eşitlik (2.2) Klasik Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonudur. Yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektronlar ile valans bandındaki holler için Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonu kullanılır. Ayrıca; buradan çıkarılacak diğer bir sonuçta yarıiletkenlerde enerjisi E_f civarında veya daha yüksek bir enerji seviyesinde olan elektronlar ve boşluklar iletkenliğe katkı sağlarlar.

Şekil 2.6'ya göre, sıcaklık yükseldiğinden dolayı yüksek enerjili durumların işgal edilmesi artmaktadır. Çünkü sıcaklık sistemin tüm enerjisini yükseltmektedir [16].

2.4. Taşıyıcı Yoğunluğu

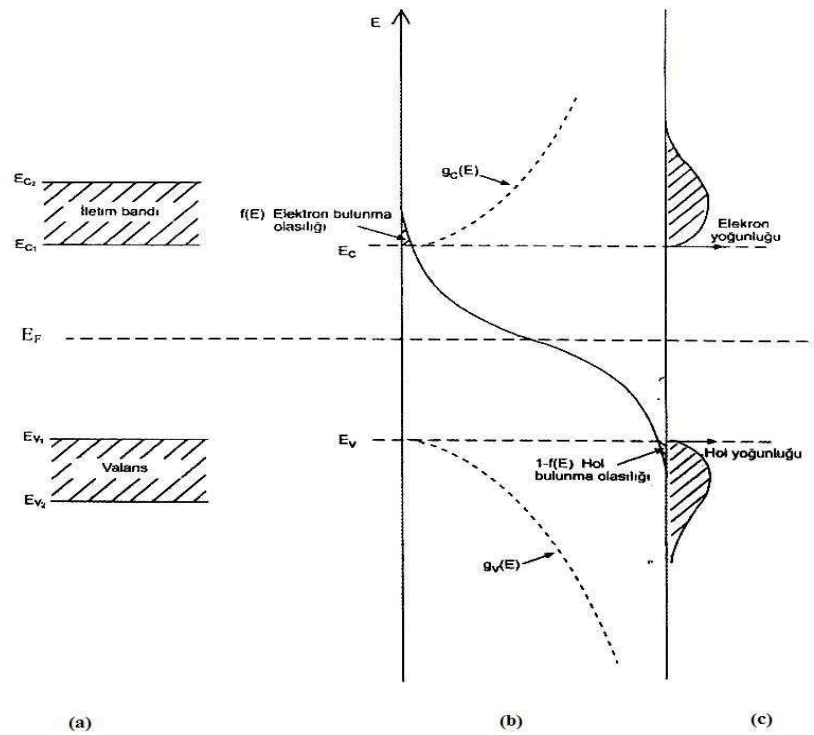
Yarıiletkenlerde elektronlar ve boşluklar taşıyıcı olarak isimlendirilirler. Taşıyıcıların yoğunluğu elektriksel iletkenliği belirlediği için çok önemli bir özelliktir. Bu nedenle yarıiletkenin elektriksel özelliklerini belirleyebilmek için, iletim bandındaki elektron ve valans bandındaki boşluk yoğunlukları hesaplanmalıdır.

2.4.1. İletim bandındaki elektron yoğunluğu

E enerji seviyesinde E + dE enerji aralığındaki durumların yoğunluğu, $g_e(E)dE$ 'ye eşittir. Burada $g_e(E)$ elektron durum yoğunluğudur. Bu durumların her birindeki elektronların bulunma olasılığı $f(E)$ ile verildiğine göre; bu enerji aralığında bulunan elektronların yoğunluğu $f(E)g_e(E)dE$ olacaktır. Böylece iletkenlik bandındaki elektron konsantrasyonu;

$$\int_{E_{c1}}^{E_{c2}} f(E) g_e(E) dE = n \quad (2.3)$$

eşitliği ile verilir. Burada; E_{c1} iletim bandının alt enerji seviyesini, E_{c2} iletim bandının üst enerji seviyesini göstermektedir [3].



Şekil 2.7. Katlarda band yapısı. (a) İletkenlik ve valans bandları. (b) Dağılım fonksiyonu. (c) Elektronlar ve boşluklar için durum yoğunluğu; $g_e(E)$, $g_h(E)$ sırasıyla verilir.

Elektronların durum yoğunluğu;

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada, m_e^* elektronun etkin kütesini, $\hbar$ indirgenmiş Planck sabitini göstermektedir. Eşitlik (2.3) ve Eşitlik (2.4) düzenlenirse, elektron yoğunluğu;

$$n_e = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_f - E_c / kT} = N_c e^{\frac{E_c - E_f}{kT}} \quad (2.5)$$

elde edilir. Burada, N_c iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu göstermektedir. Bu ifadenin en önemli karakteristiği n_e elektron yoğunluğu sıcaklığa bağlı olarak hızlı bir şekilde eksponansiyel olarak artmaktadır.

2.4.2. Valans bandındaki boşluk yoğunluğu

Valans bandındaki boşluk yoğunluğu,

$$g_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (-E)^{1/2} \quad (2.6)$$

ile verilir. Burada, m_h^* boşluğun etkin kütesidir.

Bu denklemdaki $(-E)$ terimi pozitifdir. Çünkü boş enerji seviyesi valans bandının en üst seviyesidir ve enerji bu seviyeden negatif bir şekilde azalan ve pozitif bir şekilde artan olarak ölçülür.

Böylece hol konsantrasyonu,

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} f_h(E) g_v dE \quad (2.7)$$

olarak verilir. Burada, $g_v(E)$ valans bandındaki boşluğun durum yoğunluğunu, $f_h(E)$ holler için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunu ve E_v valans bandının üst enerji seviyesini göstermektedir.

Boşluklar için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu $f_h(E)$;

$$f_h(E) = 1 - f_e(E) \quad (2.8)$$

Boşlukların durum yoğunluğu $g_v(E)$,

$$g_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \quad (2.9)$$

ile burada verilir. Burada $\hbar$ indirgenmiş Planck sabiti, m_h^* hollerin etkin kütlelerini göstermektedir.

Eşitlik (2.7), (2.8) ve (2.9) düzenlenirse, valans bandındaki boşluk yoğunluğu, p ;

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-E_f/kT} \int_{-\infty}^{E_v} e^{E/kT(E_v - E)} dE \quad (2.10)$$

olur.

Eşitlik (2.10) düzenlenirse; boşluk yoğunluğu,

$$p = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_h^* kT}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} e^{E_v - E_f/kT} = N_v e^{E_v - E_f/kT}. \quad (2.11)$$

$$N_v = 2 \left(\frac{m_h^* kT}{2\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} \quad (2.12)$$

olarak bulunur. Burada, m_h^* hollerin etkin kütlelerini, $\hbar$ indirgenmiş Planck sabitini ve N_v valans bandındaki etkin durum yoğunluğunu göstermektedir.

2.5. Yarıiletken Türleri

Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki boşluklar yardımıyla sağlanır. Ayrıca, yarıiletkenler uygun katkı atomları ile katkılandıkları zaman, elektriksel karakteristiklerinde büyük ölçüde değişiklik gözlenmektedir. Bu nedenle, yarıiletkenlerin safsızlığı, iletim bandındaki elektronların ve valans bandındaki boşlukların yoğunlukları incelenerek tespit edilir. Böylece, yarıiletkenler has ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere iki grupta incelenirler. İletim bandındaki elektron yoğunluğu valans bandındaki boşluk yoğunluğuna eşit ise, bu yarıiletkenlere has (intrinsic) yarıiletkenler ve elektron yoğunluğu boşluk yoğunluğuna eşit değilse, bu yarıiletkenlere de katkılı (extrinsic) yarıiletkenler adı verilir [14].

2.5.1. Has (intrinsic) yarıiletkenler

Has yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n_e) ve valans bandındaki boşluk yoğunluğu (p) yarıiletkende termodinamik denge durumları altında taşıyıcı konsantrasyonu,

$$pn_e = N_c e^{\frac{-(E_c - E_f)}{kT}} N_v e^{\frac{-(E_f - E_v)}{kT}} = N_c N_v e^{(-E_f/kT)} \equiv n_i^2 \quad (2.13)$$

ile verilir. Burada, n_i has taşıyıcı konsantrasyonudur.

Termodinamik denge altında $pn = n_i^2$ ile verilir.

Bir elektron yeterli termal enerji aldığı anda valans bandından iletkenlik bandına geçer ve valans bandında bir boşluk bırakır. Böylece, valans bandındaki her bir boşluk iletkenlik bandındaki her bir elektronun karşılığıdır. İletkenlik bandındaki elektronların sayısı, bütünüyle valans bandındaki boşlukların sayısına eşittir.

$$p = n_e = n_i \quad (2.14)$$

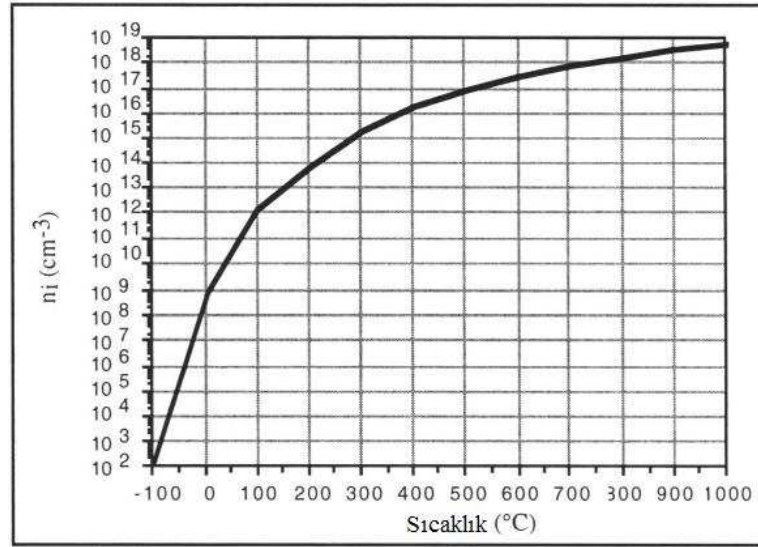
$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \cdot \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \equiv E_i \quad (2.15)$$

ya da $m_e^* = m_h^*$ basit bir yaklaşımla eşit olduğu durum gözönüne alınırsa;

$$E_i = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (2.16)$$

elde edilir. Burada, E_i has enerji seviyesidir.

Has enerji seviyesi, has bir yarıiletkende Fermi enerji seviyesidir. n_i has taşıyıcı konsantrasyonu, materyalin yasak enerji aralığı boyunca yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonudur. Örneğin, silisyumda n_i , $T = 0^\circ\text{K}$ 'de $1.45 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ değerine eşittir. n_i 'nin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Sıcaklık artırıldığında, yeterli termal enerji toplayan elektronlar yarıiletkenin atomlarından ayrılır ve iletkenlik bandında serbest taşıyıcılar oluşturur. Bu elektronlara “serbest elektronlar” denilir. Bu elektronlar kristal yapıda hareket edebildiği için elektrik akımına katkıda bulunurlar.



Şekil 2.8. Silisyum materyalinde has taşıyıcı konsantrasyonunun (n_i) sıcaklıkla değişimi.

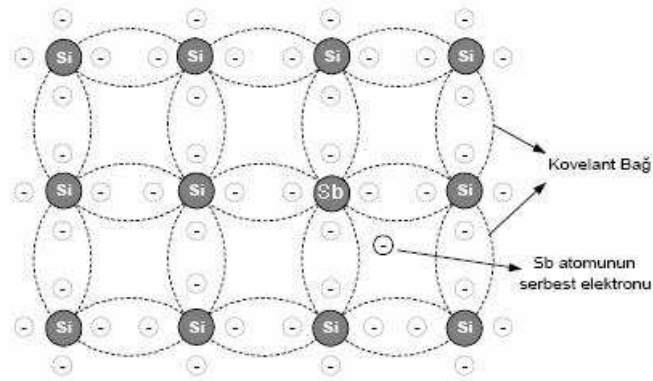
Materyalin iletkenliği direkt olarak serbest taşıyıcılara bağlıdır. Taşıyıcı sayısı arttıkça, iletkenlikte yükselmektedir. Böylece, herbir yarıiletkenin iletkenliği sıcaklıkla artar (Şekil 2.8) [17].

2.5.2. Katkılı (extrinsic) yarıiletkenler

Katkılama işlemi uygun atomların yarıiletken içerisinde çeşitli tekniklerle katılmasıyla yapılır. Yarıiletken içerisinde yapılan katkılamadan sonra, elektriksel özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelir. Bu durumda istenilen özellikte yarıiletken elde etmek için, yarıiletken içerisine belirli oranda safsızlık (impurity) atomları katkılanır. Safsızlık atomları yarıiletkenin istenilen özelliğine göre donörler (elektron verici) ya da akseptörlerdir (elektron alıcı). Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi ya da p-tipi özellik gösterirler [18].

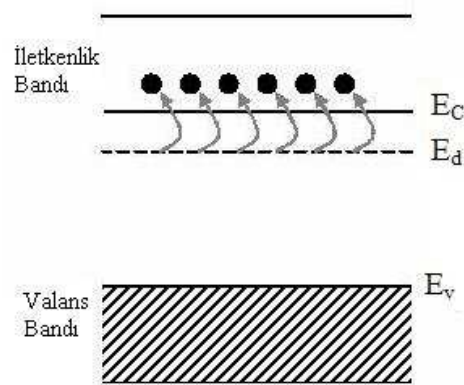
2.5.2.1. n-tipi yarıiletkenler

Hem n-tipi hem de p-tipi materyal silisyum veya germanyum tabana önceden belirlenen katkı atomlarının katılmasıyla oluşturulur. n-tipi materyal silisyum veya germanyum materyal içerisine antimon (Sb), arsenik (As) ve fosfor (P) gibi beş valans elektronuna sahip (pentavalans) katkı maddeleri eklenmek suretiyle oluşturulur. Bu katkı maddelerinin etkileri Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Burada silisyum taban üzerine katkı maddesi olarak antimon (Sb) kullanılmıştır.



Şekil 2.9. n-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması.

Dört kovalent bağın mevcut olduğuna dikkat etmemiz gerekir. Buna rağmen katkı atomunun beş valans elektronuna sahip olması nedeniyle fazladan bir elektron vardır ve bu elektronun herhangi bir bağla ilişkisi yoktur. Geriye kalan ve katkı atomuna gevşek bir şekilde bağlı olan bu elektron yeni oluşturulan n-tipi malzeme içerisinde nispeten hareket serbestliğine sahiptir. Eklenen katkı atomu nispeten serbest bir elektron katkısında bulunduğu için beş valans elektronuna sahip katkı atomlarına verici veya donör atomları denir. n-tipi materyalde çok sayıda serbest taşıyıcı olmasına rağmen, materyalin atom çekirdeğindeki pozitif yüklü protonların sayısı negatif yüklü elektronların sayısına eşit olduğundan, malzeme elektriksel olarak nötr durumdadır. Bu katkılama işleminin iletkenlik üzerindeki etkisi Şekil 2.10'da enerji-band diyagramı ile açıklanabilir.

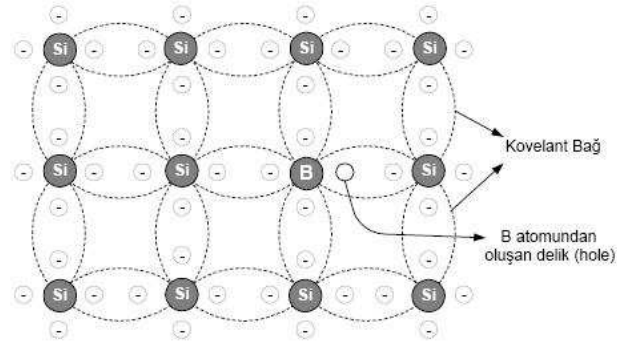


Şekil 2.10. Enerji bandı yapısı üzerine verici katkının etkisi.

Katkılama işlemi neticesinde, yasak enerji aralığı (E_g) değeri katkılanmamış malzemeden önemli ölçüde düşük olan ayrık bir enerji düzeyi ortaya çıkar. Buna donör enerji seviyesi adı verilir ve E_d ile gösterilir. Eklenen katkı atomlarından gelen serbest elektronlar, bu enerji seviyesinde kalır ve dış ortamdan, oda sıcaklığında yeterli ısısal enerjiyi alarak iletkenlik bandına geçmek için herhangi bir zorluk çekmezler. Bunun neticesinde oda sıcaklığında iletkenlik bandında çok sayıda elektron oluşur ve malzemenin elektriksel iletkenliği önemli ölçüde artar [19].

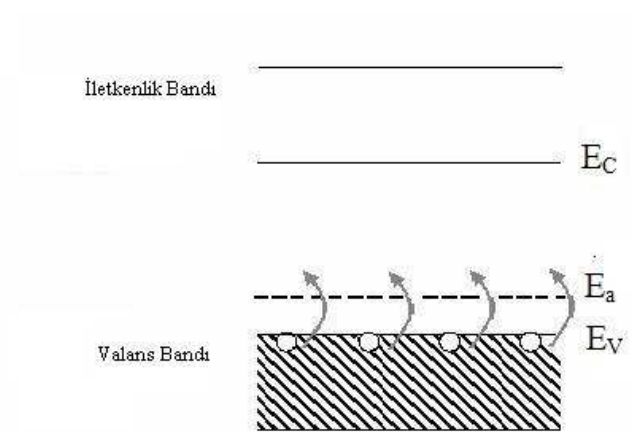
2.5.2.2. p-tipi yarıiletkenler

p-tipi material, saf germanyum ya da silisyum materyaline üç valans elektronuna sahip katkı atomları katkılanarak oluşturulur. Bu hedef doğrultusunda en çok kullanılan elementler bor (B), galyum (Ga) ve indiyum (In)' dur. Bu elementlerden borun silisyum taban üzerine etkisi Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. p-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması.

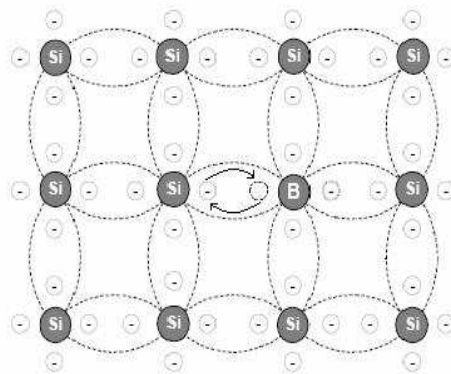
Bu durumda eklenen katkı atomu üç valans elektronuna sahip olduğundan, yeni oluşturulan örgüde kovalent bağları tamamlamak için yeterli sayıda elektron olmayacaktır. Sonuçta ortaya çıkan bu duruma boşluk denir ve pozitif yüklü olması nedeniyle küçük bir daire veya artı işaretiyle gösterilir. Ortaya çıkan boşluklar, serbest elektron olmaya hazır olduğundan eklenen katkı atomlarına alıcı veya akseptör atomları denir. Oluşan p-tipi malzeme, n-tipi malzemedeki nedenlerden ötürü elektriksel olarak nötr durumdadır. Bu katkılama işleminin iletkenlik üzerindeki etkisi Şekil 2.12'deki enerji-band diyagramı ile açıklanabilir.



Şekil 2.12. Enerji band diyagramı alıcı katkının etkisi.

Katkılama işleminin sonucunda, yasak enerji aralığı (E_g) değeri katkılanmamış materyalden düşük olan ayırık bir enerji düzeyi ortaya çıkar. Buna akseptör seviyesi adı verilir ve E_a ile gösterilir. Valans bandında yer alan elektronlar, eklenen katkı atomlarından gelen serbest boşluklara arkalarında boşluklar bırakarak geçmek için herhangi bir zorluk çekmezler. Bunun sonucunda oda sıcaklığında valans bandında çok sayıda boşluk (hol) oluşur ve materyalin elektriksel iletkenliği artar.

Boşluğun iletkenlik üzerine etkisi Şekil 2.13’de gösterilmiştir. Eğer bir valans elektronu kovalent bağı kırmaya yetecek enerjiyi alır ve oluşan bu boşluğu doldurursa, bu durumda elektronunu bırakan kovalent bağda bir boşluk oluşur. Bundan dolayı Şekil 2.13’de görüldüğü gibi boşlukların hareketi ile elektronların hareketi zıt yönlü olur.



Şekil 2.13. Elektron-boşluk akışı.

Saf halde germanyum ve silisyumdaki serbest elektron sayısı sadece valans bandında bulunan, ısı veya ışık kaynaklarından kovalent bağı kırmaya yetecek enerjiyi alan veya saflaştırılmanın tam olarak gerçekleştirilmemesinden kaynaklanan az sayıdaki elektrondan oluşur. Kovalent bağ yapısında geride kalan boşluklar, çok sınırlı boşluk kaynağı durumundadırlar. Bir n-tipi materyalde, bu katkısız seviyeden çok farklı değildir. Yani sonuç olarak elektron sayısı boşluk sayısını fazlasıyla aşmaktadır. Bu yüzden elektronlara çoğunluk taşıyıcısı ve boşluklara ise azınlık taşıyıcısı adı verilir. Bu durumun tam tersi ise p-tipi materyal için geçerlidir [19].

2.6. II-VI Grup Yarıiletken Bileşikleri

Farklı elementlerden oluşan en önemli ikili yarıiletken bileşiklerden birisi de II-VI grup yarıiletken bileşiğidir. Bu bileşikler periyodik tablonun IIB grubu ve VIA grubundaki elementler II-VI bileşikler sınıfını oluştururlar [20].

Çizelge 2.1. II – VI bileşikleri.

Grup VIA				
Grup IIB	O	S	Se	Te
Zn	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Cd	CdO	CdS	CdSe	CdTe
Hg	HgO	HgS	HgSe	HgTe

Bu gruptaki ikili bileşikler, 1,8 – 4 eV aralığında olmak üzere oldukça geniş bir band aralığına sahiptirler. Bu nedenle, geniş band aralıklı materyaller olarak bilinirler ve farklı optiksel dalga boylarına sahip lazerlerin ve optoelektronik cihazların yapı malzemesi olarak kullanılırlar [21].

Çizelge 2.2. II – VI grup yarıiletken bileşiklerin genel özellikleri.[22]

II –VI Bileşik Yarıiletkenleri	Bant Aralığı (eV) (oda sıcaklığına)	Kristal Yapısı
ZnO	3,4	Wurtzite, direk geçişli
ZnS	3,7 3,9	Çinko-blend, direk geçişli Wurtzite, direk geçişli
ZnSe	2,7	Wurtzite, direk geçişli
ZnTe	2,3	Wurtzite, direk geçişli
CdO	2,28	Kübik, direk geçişli
CdS	2,5	Wurtzite, direk geçişli
CdSe	1,8	Wurtzite, direk geçişli Kübik, direk geçişli
CdTe	1,5	Wurtzite, direk geçişli

Ayrıca II –VI bileşiklerinin çoğu elektrik enerjisini iyi iletmede olup, enerji band aralığında çok miktarda iyon sürüklenmesine sahip olmaktadır. Bu nedenle, çinko ve kadmiyum bileşiklerinden teknolojiye elektrolüminesans diyot, lüminesans ekran ve güneş gözesi yapımında kullanılabilmesi için geniş araştırma ve incelemeler yapılmaktadır.

Yarıiletken teknolojisinde, klasik Si, GaAs, InP gibi külçe olarak büyütülen yarıiletkenler dışında, gerek optoelektronik, gerekse yarıiletken aygıt üretiminde ihtiyaca uygun yeni yarıiletken ince filmlerin üretilmesi ve bu filmlerin üretim teknikleri konusundaki çalışmalar önem kazanmıştır. Yarıiletken ince film büyütme teknikleri basit şekilde gaz fazında ve sıvı fazda büyütme metotları olarak gösterilebilir.

Gaz fazındaki büyütme metotları olarak Moleküler Işın Epitaksi (Molekuler Beam Epitaxy, MBE), Metalorganik Kimyasal Buhar Çöktürme (Metalorganic Chemically Vapour Deposition, MOCVD) gibi büyütme metotları olarak gösterilebilir. Bunun yanında sıvı faz büyütme metotları da Kimyasal Banyo Çöktürme (Chemically Bath Deposition, CBD), Sıvı Faz Epitaksi (Liquid Phase Epitaxy, LPE), Kimyasal Püskürtme (Spray Pyrolysis, SP), SİLAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) gibi büyütme teknikleri gösterilebilir. Gaz fazındaki büyütme tekniklerinin diğerlerine göre oldukça pahalı sistemler içermesi, daha ucuz ince film üretilmesi amacından uzak olması nedeniyle tercih edilmemektedir [23].

Sonuç olarak; bu grubun üyesi yarıiletken bileşikler, yarıiletkenlerin ve yarıiletken cihazların üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptirler. Bu bileşikler katot ışın tüplerinde pencere materyali olarak, elektrolüminesans cihazlarda, fotoiletkenlerde, güneş gözelerinde, lazer diyodlarda, ince film transistörlerinde, fotoğraf makinelerinin flaşlarında ve ultraviyole dedektörlerinde kullanılmaktadır [21].

2.7. CdO Materyalinin Özellikleri

Son yıllarda Zn, In, Sn ve Cd oksitlerin ince filmleri fotovoltaiik güneş gözeleri, gaz sensörleri, geçirgen elektrotlar ve diğer optoelektronik cihazların önemli alanlarında kullanılması nedeniyle dikkate değer bir ilgi çekmiştir [24]. Optoelektronik cihaz teknolojisinde yaygın bir şekilde kullanılan SnO_2 , ITO, ZnO ve CdO bileşikleri saydam iletken oksitlerdir (TCO) [25]. Bu TCO'lardan anti-yansıtıcı tabaka olarak da yararlanılmaktadır [26]. Ayrıca bu geçirgen materyallerin mükemmel elektriksel iletkenlikleri ve optik geçirgenlikleri nedeniyle mimari pencereler, düz-pano göstergeler, fotovoltaiik cihazlar, akıllı pencereler, araçların buz kırıcı ısıtıcıları ve polimer-temelli gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [27]. Bu materyallerin görünür bölgedeki yüksek geçirgenliği, yakın-kızılötesi bölge ve elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde yüksek yansıtıcılığa sahiptir [28].

TCO materyallerinden biri olan CdO optoelektronik alanında umut verici materyallerin ilki olmasına rağmen en az çalışılmış TCO'dur [29]. CdO solar spektrumun görünür bölgesindeki yüksek elektriksel iletkenliğe ve optik geçirgenliğe sahiptir [30]. CdO fotovoltaiik endüstrisi için umut verici materyal olarak dikkatleri üzerine çekmektedir [31].

CdO direkt optik-enerji band aralığına sahip ve bu materyalin elektriksel özellikleri çöktürme yöntemi değiştirilerek kontrol edilebilmesine olanak sağlamaktadır [32]. CdO ince filmleri tipik olarak n-tipi [59] ve oda sıcaklığında düşük dirence sahiptir. Band aralığı ise büyütme yöntemine bağlı olarak 2,29 eV ile 2,73 eV aralığında değişir [33]. CdO ayrıca kayatuzu yüzey merkezli kübik (FCC) kristal yapısına sahiptir [34].

CdO, yüksek taşıyıcı mobilitesi ve optoelektronik cihazlardaki büyük potansiyeli nedeniyle ilgi çekici materyal olmuştur [35]. Bu materyal fotovoltaiik alanında, heteroyapı güneş gözeleri için pencere malzemesi olarak ve görüntüleme cihazlarında kullanılmaktadır [36]. CdO kübik kristal yapıya sahiptir. Genel olarak, a örgü parametresi 4,499nm, yoğunluğu 8150 kgm^{-3} olup erime noktası, 1500°C 'dir [37].

3. YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

Son zamanlarda, iletken oksit yarıiletkenler çeşitli cihazların üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmışlardır. Bu yapılar, şeffaf kontaklar ve güneş gözelerinde pencere malzemesi olmalarının dışında anti-yansıtıcı tabaka olarak da görev almışlardır. Bu bileşikler arasından kadmiyum oksit ince filmleri II -VI yarıiletken bileşiği olarak güneş gözelerinde, düşük direnci, yüksek geçirgenliği ve geniş band aralığı nedeniyle gelecek vadeden bir bileşik olmuştur. CdO yarıiletken ince filmleri çeşitli tekniklerle geliştirilmiştir. Bunlar sıçratma [38], radyo frekans (RF) [39], kimyasal banyo çöktürme (Chemically Bath Deposition, CBD) [25,40], kimyasal püskürtme yöntemi (Spray Pyrolysis, SP) [41], tepkili sıçratma (Reactive Sputtering, RS) [42], aktif tepki buharlaştırma (Activated Reactive Evaporation, ARE), iyon ışın püskürtme (Ion Beam Sputtering, IBS), ısıt oksitleme, reaktif sıçratma, solgel [27,44], metal organik kimyasal buhar çöktürme (Metalorganic Chemically Vapour Deposition, MOCVD) [45,46], magnetron tepkili sıçratma (Magnetron Reactive Sputtering, MRS) [38], çözelti büyütme, DC tepki [26], sıvı faz epitaksisi (Liquid Phase Epitaxy, LPE) [48], termal buharlaştırma [46] ve elektrokimyasal anodizasyon teknikleridir.

CdO yarıiletken ince filmlerini geliştirme teknikleri arasından kimyasal püskürtme tekniği ekonomik ve basit olması nedeniyle en uygundur. Tekniğin uygun olması istenildiği takdirde üretimi durdurabilme ve dışarıdan müdahale edilebilme olanağı sağlaması ile de ilişkilendirilebilir. Bu tekniğin çalışma prensibi ise oluşturulacak ince film için ayrı bir yerde hazırlanan çözeltisi, belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılmış bir taban üzerine belirli bir basınç değerinde, azot gazı veya kuru hava yardımıyla atomize edilerek püskürtülmesi esasına dayanır.

3.2. Kimyasal Püskürtme Yöntemi

3.2.1. Tarihi gelişimi

İlk olarak 1940 yılında, kimyasal püskürtme yöntemi geçirgen oksit filmlerin hazırlanması için ortaya atılmıştır. Bu yöntem, en geniş şekilde kullanılan film hazırlama tekniklerinden bir tanesidir [47].

Kimyasal püskürtme yöntemiyle ilk filmlerin elde edilmesi 1940' lı yıllara dayanır. Bu yöntemle ilk defa geniş yüzeyli film elde etmek amacıyla yarıiletken bileşiklerden CdS ve CdSe filmleri Chamberlin ve Skarman tarafından elde edildi [48]. Bazı yarıiletken filmlerin ışığa

duyarlı olması, bunların güneş gözesi olarak üretilmesini gündeme getirmiştir. Kimyasal püskürtme tekniği ile ilk güneş gözeleri $n - \text{CdS} / p - \text{CdTe}$ olarak Ma, Fahrenburch ve Bube tarafından yapılmıştır. 1970 yılından itibaren bu yöntem üçlü, dördü ve beşli yarıiletken filmlerin elde edilmesinde kullanılmaya başlamıştır [10].

1978 yılında, Bube'nin çalışmalarına paralel olarak, Montpellier Üniversitesindeki (Fransa) bir grup bilim adamı, II-VI bileşiklerinin, özellikle CdS ve Cu_2S in kimyasal püskürtme yöntemiyle çöktürülmesi üzerine çalışmalarını yoğunlaştırdılar. Ayrıca, 1980 yılında da, bu yöntemle hazırlanan $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ yapılarının verimlerinin artırılması ve kararlılıklarının düzeltilmesi amacıyla bir program başlatıldı [47].

Hindistan Teknoloji Enstitüsünde, Chopra ve arkadaşları tarafından, kimyasal püskürtme tekniği üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu bilim adamları, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ filmlerinin hazırlanması ve bu filmlerin üzerine Cu_2S büyütülmesi konusunda araştırmalarda bulunmaktadır. Aynı Enstitüde, kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak, I-III-VI üçlü yarıiletkenleri, özellikle CuInS_2 ve CuInSe_2 bileşenleri hazırlanmıştır [47].

Fransa' da, Vedel yönetimindeki bir grup bilim adamı, CdS ve CdZnS ince filmlerin daha yüksek bir çöktürme hızı ile hazırlanması için, "Havasız kimyasal püskürtme tekniği" ni geliştirdiler. Diğer taraftan Siefert, metal oksitlerin çöktürme hızını iyileştirmek için "Taç (Corona) kimyasal püskürtme tekniği" olarak adlandırılan yeni bir kaplama tekniği ortaya atmıştır. Bu teknik, In_2O_3 ve SnO_2 de çökeltme hızını %80 civarında artırmıştır [47].

Texas, EL Paso da "Photon Power Inc." Şirketinde, kimyasal püskürtme tekniği ile $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ filmlerin hazırlanması için yoğun çalışmalar yapılmakta ve 1983 yılında, üretim hızı olarak, $1-2 \times 10^6$ feet/yıllık bir püskürtme hızına ulaşılmış bulunmaktadır. Bu, geniş Pazar gereksinimlerini karşılayamamakta ise de, önemi büyük bir gelişme ve ileri çalışmalar için ümit vericidir [47].

3.2.2. Kimyasal püskürtme yöntemi

Kimyasal Püskürtme Yöntemi, basit olarak, atomize edilmiş sulu (aqueous) çözeltinin, uygun bir sıcaklıktaki tabana püskürtülmesi işlemidir. Püskürtülecek çözeltide bulunan kimyasal maddeler aşağıdaki koşulları sağlamalıdır:

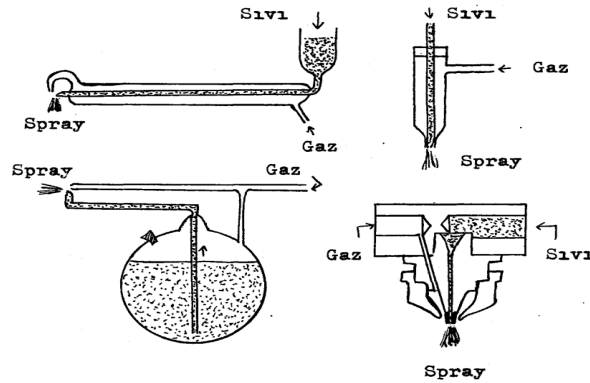
- Isısal çözülmede, çözelti içerisindeki kimyasal maddeler, aktif kimyasal reaksiyonlara girebilecek ve böylece, istenen ince film malzemesini oluşturabilecek numunelere ve komplekslere sahip olmalıdır.

b) Taşıyıcı sıvıyı içeren çözeltideki diğer bileşenler, taban sıcaklığında kolayca buharlaşabilmelidir.

Püskürtme işleminin kontrol edilebilir bir atmosferde gerçekleştirilebilmesi için, atomizer hava geçirmez bir odaya kapatılır ve değişik durumlarda, taban sıcaklığını ayarlamak için, çeşitli geri besleme durumları kullanılır. Taban sıcaklığı çöktürme işlemi için oldukça önemlidir ve çöktürülen filmin gerek yapısı gerekse özellikleri üzerine etkide bulunabilir [46].

Çöktürme işleminde atomizer ucu, püskürtülen parçacıkların büyüklüğü ve püskürtme deseni, püskürtme hortum başının geometrisine oldukça bağlıdır. Şekil 3.1’de, yaygın şekilde kullanılan bazı hortum tipleri gösterilmektedir [49].

Geniş bölgeli çöktürmelerde, uniform bir film elde etmek için, hortum ve/veya alt tabaka belirli bir hızda döndürülür ve çöktürülecek yüzey taranır. Püskürtme hortumunun ucundan, hazırlanan püskürtme çözeltisinin akışı sağlanır ve bu akışa, taşıyıcı gaz yardımıyla püskürtülerek istenilen koşullarda atomizasyon sağlanır. Kimyasal püskürtme yönteminde en önemli koşullardan birisi de püskürtülen damlacık büyüklüğünün düzgün olmasıdır [47].



Şekil 3.1. Kimyasal püskürtme tekniğiyle geniş bir şekilde kullanılan hortum başlık çeşitleri.

Atomizasyon işleminden sonra taşıyıcı gaz yardımıyla çözeltinin küçük damlacıkları ısıtılmış tabana taşınır. Damlacıklar tabana yaklaştıkça, ideal koşullarda, damlacık çözeltisi buharlaşarak tamamen buharlaşmayacak bileşenlerin çöktürülmesi sağlanır. Buna ilave olarak, damlacık büyüklüğünün farklı olması, farklı büyüklükteki damlacıklar farklı ısısal davranışlar göstereceğinden, bir takım değişik çöktürme tekniklerine gereksinim duyulur [47].

D sürecinde, damlacıkların boyutları öyle küçüktür ki tabana ulaşmadan buharlaşırlar. Moleküller tabana toz halinde tutunduğundan film oluşumunu bozarlar [49].

Bu süreçlerin hepsinde de polikristal film elde edilir. Kimyasal püskürtme yönteminde taban olarak silisyumlu camlar ve metaller kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan metal tabanlar paslanmaz çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metallerdir. Ayrıca taban olarak payreks cam, seramik, plastik ve polimerler de kullanılmaktadır [50].

Püskürtülen parçacıklarının büyüklüğü ve momentumu, filmin kalitesi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Aerosol akışı içerisinde bir elektrik alanının bulunması, çöktürme işlemini daha iyi bir duruma getirir. Siefert, akış içerisinde oluşturulan bir elektrik alanı yardımıyla, çöktürme veriminin %80'e kadar çıkartılabileceğini göstermiştir. Bu işlemde, aerosol damlacıkları, korona akımından dolayı yüklenir ve elektrik alan çizgileri boyunca, elektrot olarak davranan alt tabakaya doğru hızlanır. Bu durumda alt tabakaya olan damlacık akışı daha kolay kontrol edilebilir ve özellikle çöktürme hızı artırılır (Corona kimyasal püskürtme tekniği) [47].

Püskürtme hızını artırmanın bir başka yolu "Havasız kimyasal püskürtme tekniği" dir. Bu teknikle, atomizasyon işlemi, çözeltiyi, özel olarak hazırlanmış bir delikten yüksek basınç altında zorla geçirme işlemi ile gerçekleştirilir. Atomizer ucundan çıkan damlacıklar, doğrudan alt tabakaya ulaşabilecek yeterli hıza sahiptir. Yüksek çözelti konsantrasyonları kullanılabilir ve taşıyıcı gazın alt tabakada oluşturduğu soğutma gibi etkiler ortadan kaldırılmış olur [47].

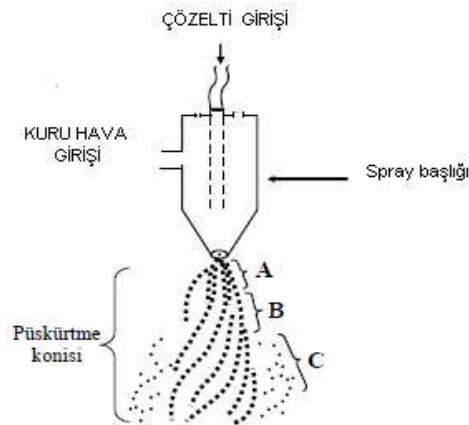
3.2.3. Püskürtme kabini

Püskürtme kabini $80 \times 80 \times 80 \text{ cm}^3$ ebadında 0,8 cm kalınlıklı paslanmaz çelikten yapılmış ve paslanmaz çelikten bir masa üzerine sabitlenmiştir. Püskürtme başlığına giden kablo ve taşıyıcı gaz sağlayan kompresörden çıkan hortum kabinin üst yüzünden, aydınlatmayı sağlayan düzeneğin kablosu ise kabinin yan yüzeyinden içeri girmektedir. Kabloların kabine girdiği yerlerdeki delikler ise kabloları zarar gelmeyecek şekilde kabinin ısı kaybını önlemek amacıyla cam yünü ile iyice kapatılmıştır. Kabinin üst tarafından kontrol edilebilen sürgülü kap istenildiği durumda püskürtme işlemini kesmekte kullanılmaktadır.

3.2.4. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü

Isıtıcı olarak 5 kW gücünde ısıtıcı kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlayan bakır blok $15 \times 15 \times 2 \text{ cm}^3$ ebadındadır. Cam taban olarak önceden yaklaşık olarak $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ebadında kesilmiş mikroskop camları bakır bloğun üzerine 25 adet tam merkezde olacak şekilde boşluksuz olarak dizilmiştir. Diğer açıkta kalan kısımlar ise büyük mikroskop camları ile kapatılmıştır. Sıcaklık okumalarından kaynaklanan hataları ortadan kaldırmak için mikroskop cam taban ile termokupl arasındaki temas indiyum (In) ile sağlanmıştır.

Püskürtme başlığı (spray head) püskürtme gazı yardımıyla çözeltinin atomize olmasını sağlar. Bu çalışmada ultrasonik püskürtme başlığı kullanılmıştır. Püskürtme başlığının aerodinamiği Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak kuru hava kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Deneyde kullanılan püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi.

CdO filmlerinin elde edilmesinde, püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafe 24 cm seçilmiştir.

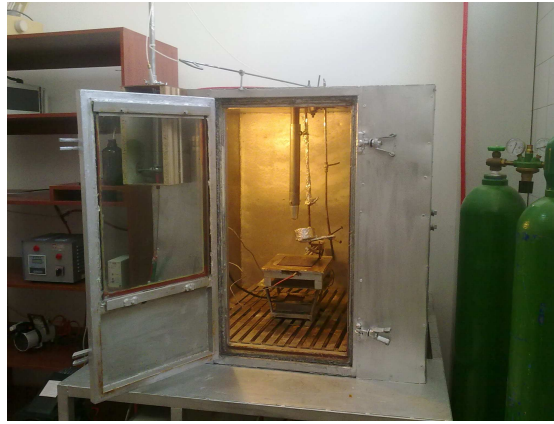
3.2.5. Püskürtme basıncı

Püskürtme başlığının çıkışına kadar gelen çözeltiyi atomize etmek için basıncı 0.20 kg/cm^2 olan kuru hava kullanılmıştır. Basınç değerinin artırılması, cam tabanların hızlı soğumasına ve böylece de sıcaklığın sabit bir değerde tutulamamasına neden olur. Basınç değerinin azaltılması durumunda ise püskürtülen çözeltinin atomize hale gelmeyerek film oluşmasına engel olmaktadır. Bu nedenle, seçilen 0.20 kg/cm^2 ’lik basınç değeri el ile kontrol edilebilen $0 - 1 \text{ kg/cm}^2$ aralıklı bir manometre ile istenilen değer ayarlanarak sabit tutulmuştur.

3.2.6. Çözelti akış hızı

Püskürtülecek olan çözeltinin akış hızını belirlemek için akışölçer kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada çözelti akış hızı 5 ml/dk olarak seçilmiştir. Bu akış hızının azaltılması enerji ve zaman kaybına, akış hızının artırılması ise gözenekli filmlerin oluşmasına neden olur.

3.3. CdO Yarıiletken İnce Filmlerinin Elde Edilmesi



Şekil 3.4. Kimyasal püskürtme tekniği deney seti.

3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması

Çözeltileri elde etmek için Cd kaynağı olarak kadmiyum asetat $[(CH_3COO)_2Cd.2H_2O]$ tuzu ve çözücü olarak ise deiyonize su kullanılarak bir püskürtme çözeltisi kullanılmıştır.

Flor katkılı CdO filmleri elde etmek için Flor kaynağı olarak amonyum florid (NH_4F) bileşiği kullanılmış ve deiyonize su içerisinde çözülmesi sağlanmıştır. Hazırlanan çözelti hacimce %0, %2, %4, %6 ve %8 katkılama oranında püskürtme çözeltisine eklenmiştir.

3.3.1.1. $(CH_3COO)_2Cd.2H_2O$ çözeltisinin hazırlanması

CdO filmi elde etmek için 0.1 M $(CH_3COO)_2Cd.2H_2O$ çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti, 1:1 oranında 20'şer mililitre deiyonize su ve metanol karışımında 13.598 gr %98 saflıktaki $(CH_3COO)_2Cd.2H_2O$ çözülmesi ile elde edilmiştir. Çözeltinin homojen olması için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Daha sonra deiyonize su ilave edilerek çözelti 500 ml'ye tamamlanmıştır.

3.3.1.2. NH₄F çözeltisinin hazırlanması

CdO filmlere Flor katkılamaşı püskürtme çözeltisine NH₄F çözeltisi eklenerek yapılmıştır. 0.1 M NH₄F çözeltisi için %98 saflıktaki NH₄F' den 0.377 gram alınmıştır. NH₄F önce 40 ml deiyonize suda çözölmüş daha sonra 100 ml tamamlanarak 0.1 M NH₄F çözeltisi elde edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiiler daha sonra ayrı ayrı temizlenmiş olan şişelere süzgeç kağıdından geçirilerek konulmuştur.

Flor katkılı CdO filmlerini elde etmek için hazırlanan çözeltiilerden uygun hacimlerde alınarak karıştırılmıştır. Örneğin %2 Flor katkılı CdO filmi hazırlamak için her 100 ml çözelti için 98 ml (CH₃COO)₂Cd.2H₂O çözeltisi ve 2 ml NH₄F çözeltisi karıştırılmıştır. Diğer filmleri elde etmek için ise gereken katkı oranları göz önüne alınarak benzer işlemler uygulanmıştır.

3.3.2. Deneyin yapılışı

CdO yarıiletken filmlerini elde etmek amacıyla 1mm kalınlığında 1x1cm² ebatlarında mikroskop camları taban olarak kullanılmıştır. Bu camları temizlemek amacıyla önce kaynamış deterjanlı sudan geçirilmiş daha sonra metanol ve en son adımda ise saf su ile durulanmıştır. Bu işlemlere tabi tutulan mikroskop camları petri kaplarında kurutularak temiz bir hale getirilmiştir. Cam tabanların konulduğu bakır blok zımpara kağıdı ile temizlenmiş ve metanol ile silinerek tozlardan arındırılmıştır. Temiz cam tabanları ısıtıcı üzerindeki bakır blok üzerine merkezden dış kenarlara doğru 5x5 cm²'lik kare şeklinde düzgün ve boşluksuz olarak dizilmeye çalışılmıştır. Bakır bloğun açık olarak kalan kısımlarına ise büyük mikroskop camları ile kapatılmaya çalışılmıştır. Püskürtme başlığı ile cam tabanlar arasındaki mesafe bir cetvel yardımı ile ölçölmüş ve bir şaköl yardımı ile püskürtme çözeltisinin tam merkeze gelmesi için püskürtme başlığı ayarlanmıştır.

Önceden hazırlanmış püskürtme çözeltisi erlene yerleştirilmiştir. Çözeltinin bulunduğu kap püskürtme başlığından yüksek bir konuma yerleştirilmiştir. Bunun amacı ise püskürtme başlığına giden ince hortumda hava kabarcıklarının oluşmasını engellemektir. Püskürtme başlığından çıkan damlacıkların tam olarak cam tabanların üzerine düşüp düşmediğini kontrol etmek amacıyla, cam tabanlar üzerine temiz beyaz bir kağıt yerleştirilmiştir. İstenilen akış hızı ve istenilen basınçta önceden hazır hale getirilmiş püskürtme çözeltisi beyaz kağıt üzerine gönderilmiştir. Kağıt üzerine düşen püskürtme çözeltisinin merkezden sapma gözleendiğinde ise püskürtme başlığı çözelti damlacıklarını tam merkeze bırakacak şekilde ayarlanmıştır. Sürgülü

kap püskürtücünün altına gelecek şekilde yerleştirilmiş ve beyaz kağıt cam tabanların üzerinden alınmıştır. Püskürtücü odasının penceresi kapatılarak sistem hazır hale getirilmiştir.

Isıtıcı çalıştırılıp cam tabanları ısıtma işlemine başlanmıştır. Cam tabanlar önceden belirlenen taban sıcaklık değerlerine kadar ısıtılmıştır. Sıcaklık düşüşü bir noktada sabitlendikten sonra ise istenilen sıcaklık değeri ise elle ısıtıcı kontrol düğmesi yardımıyla ayarlanmıştır.

Püskürtme işlemi 15 dk'lık bir sürede yapılmıştır. Bu sürenin seçilmesinin nedeni ise cam tabanların üzerine 75 ml çözelti püskürtülmesi amacıyla. Bu işlem boyunca kuru hava basıncı ve çözelti akış hızı sürekli kontrol edilmektedir. Ani bir azalma ya da artma olduğu takdirde cam tabanlar bu durumdan etkilenmeden sorunun giderilmesi veya sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirilerek deney sonlandırılabilir. Filmlerin elde edilme koşulları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Püskürtme işlemi bittikten sonra çözelti akışı durdurulmuştur. Hava akışı ise 15 dk devam ettirilmiştir. Bunun nedeni ise kimyasal reaksiyon gerçekleşen cam tabanların daha iyi bir homojenize özellik göstermesidir. Bu halde elde edilen filmler kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Soğuma işlemi bittikten sonra atık gazların dışarı atılması için aspiratör kullanılmıştır. Soğuma işlemi bittikten sonra elde edilen filmlerden homojen görünümlü olanlar seçilip ayrılmıştır.

3.3.3. Elde edilen CdO filmlerinin kalınlıkları

Cam tabanları üzerine elde edilen filmlerinin kalınlıkları tartı metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi maksimum 210 gr tartabilen 0.1 mg hassasiyetli DENVER INSTRUMENT TP 214 model elektronik terazi ile tartılmıştır. Tartım işlemi iki aşamada yapılmıştır. Birinci aşama püskürtmeden önce mikroskop camları tek tek tartılıp numaralandırılmıştır. İkinci aşama ise püskürtmeden sonra camlar tekrar tartılarak aralarındaki fark hesaplanmıştır. Bu fark mikroskop camı üzerindeki filmin kütlesini vermektedir.

Çizelge 3.1. Filmlerin elde edilme koşulları.

Katkılama (%)	Püskürtme Mesafesi (cm)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Miktarı (ml)	Akış Hızı (ml/dk)	Deney Süresi (dk)	Basınç (kg/cm ²)	Film Kalınlığı (µm)
CdO	24	250 ± 5	75	5	15	0,2	0.092
CdO %2 F	24	250 ± 5	75	5	15	0,2	0.102
CdO %4 F	24	250 ± 5	75	5	15	0,2	0.150
CdO %6 F	24	250 ± 5	75	5	15	0,2	0.078
CdO %8 F	24	250 ± 5	75	5	15	0,2	0.102

Filmlerin kalınlıklarını hesaplamak için,

$$d_m = \frac{m_{\text{son}} - m_{\text{ilk}}}{S\rho_f} \quad (3.1)$$

eşitliği kullanılmıştır. Burada, d_m filmin kalınlığını, m_{son} püskürtmeden sonraki cam tabanın kütlesini, m_{ilk} püskürtmeden önceki cam tabanın kütlesini, ρ_f filmin yoğunluğunu, S cam tabanın yüzey alanını göstermektedir. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiştir. Flor katkılanmasıyla olabilecek yoğunluk değişimi ihmal edilmiştir. Çünkü kristal yapı değişmemiştir. Bunun nedeni ise Oksijen ve Florun molekül ağırlığı birbirine çok yakındır.

Çizelge 3.1’de görüldüğü üzere filmler aynı püskürtme süresinde elde edilmesine rağmen kalınlıkları farklıdır. Bunun nedeni filmin oluşumunun her bir cam taban üzerinde homojen olmayan bir dağılıma sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Her ne kadar püskürtme çözeltisinin film oluşturulacak cam tabanların tam ortasına gelmesi ayarlanmışsa da sapmalar olabilir.

4. CdO FİLMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

4.1. Giriş

Bir kristal, üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarlanan bir desenin atomlarından meydana gelmiş bir katı olarak tarif edilir. Buna göre, katıların kristal yapısı, malzemeyi oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin, üç boyutlu uzayda, o katıya özgü ve belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur. Kristal yapının her doğrultuda aynı şekilde devam ettiği kabul edilir [14].

Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirlemek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği x-ışınları kırınım tekniğidir.

1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilen ve özellikleri bilinmeyen bu elektromanyetik dalgalar “x-ışınları” olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra 1912 yılında Max Von Laue tarafından x-ışınlarının kristaller tarafından kırınımına uğradığı belirlenmiştir. Böylece hem malzemeler hem de x-ışınları hakkında önemli bilgilere ulaşılmıştır. X-ışınlarının doğru çizgiler üzerinde yol aldıkları, elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmedikleri, saydam olmayan malzemedan kolayca geçtikleri, fosfor gibi ışıldayan maddelerin ışıldamasına neden oldukları ve fotoğraf filmlerinde iz bıraktıkları bulunmuştur [51].

4.2. X – Işını Kırınımı

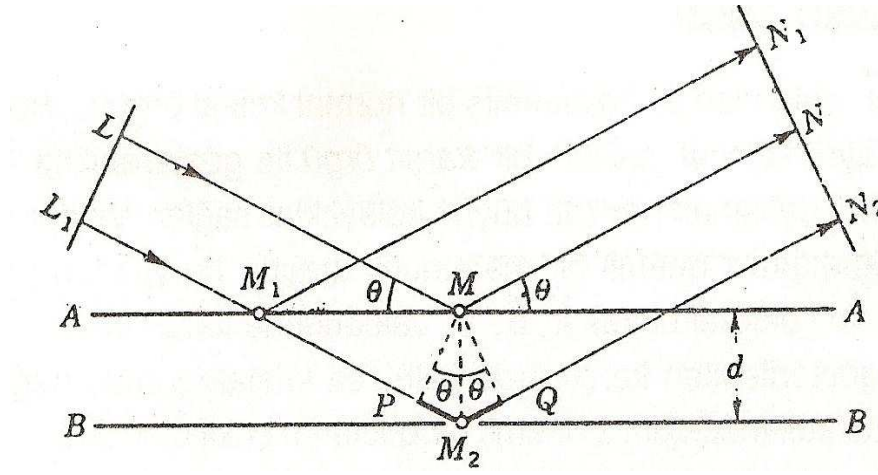
Materyallerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyu ile ters orantılıdır ve enerjisi,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$

olarak verilir. Dalga boyu ise 0.1Å ile 100Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0.2Å-2.5Å arasındaki dalga boylu x-ışınları kullanılır [49].

Kristallerde kırınım olayını fiziksel bir modele oturtmamızı sağlayan Bragg Kanunu önemli sonuçlar ortaya koyar. Bu kanunu açıklayabilmek için Şekil 4.1’de görüldüğü gibi bir kristal yapıda yer alan birbirine paralel atomik düzlemleri düşünelim. Bu düzlemlerden iki tanesi AA ve BB olsun. Tek dalga boylu x-ışını demetinin bu düzlemlere herhangi bir θ açısı

altında düşürüldüğünü varsayalım. Gelen ışınların geliş doğrultusuna dik bir dalga cephesi L_1L olsun. M , M_1 , ve M_2 noktalarında kristalin atomları bulunsun. Dalga cephesi kristale çarptığında saçılan bir dalga cephesinin ortaya çıkmasına neden olacaktır. M noktasından saçılan ışın ile M_1 noktasından (veya atomundan) saçılan ışın N_1N_2 saçılan dalga cephesine geldiklerin aldıkları LMN ve $L_1M_1N_1$ yolları birbirine eşit ise her iki ışın aynı fazda olacak ve birbirlerini kuvvetlendireceklerdir.



Şekil 4.1 Bragg Kanunu'nun şematik gösterimi.

Bu durum AA üzerinde yer alan diğer atomlar için de doğrudur. Aynı olayı AA'ya paralel olan diğer düzlemler üstündeki atomlar içinde düşünecek olursak, yol farkının gelen ışığın dalga boyunun tam katları olduğu durumlarda saçılan ışınlar yine aynı dalga cephesi üzerinde birbirini kuvvetlendireceklerdir. LM uzunluğu ile L_1M_2 uzunluğu arasında PM_2 kadar, MN uzunluğu ile M_2N_2 uzunluğu arasında ise M_2Q kadar fark vardır. Bu farklar iki düzlem arasındaki d uzaklığı ile PMM_2 açısına eşit olan gelme açısı θ_B 'ya bağlı olarak yazılırsa; $PM_2 = M_2Q = d \sin\theta_B$ bulunur. Her iki düzlemden geçen ışınların birbirlerini kuvvetlendirme koşulları;

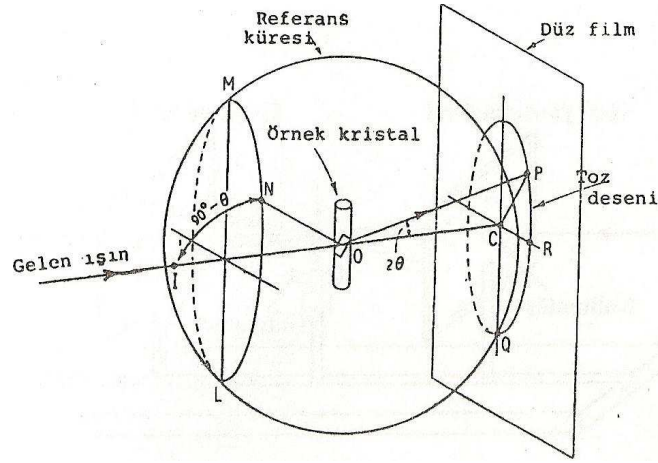
$$n_B \lambda = 2d \sin\theta_B \quad (4.2)$$

olacaktır. n_B 0,1,2,3, ... gibi bir tamsayı, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık, λ ışının dalgaboyudur. Bu bağıntı Bragg Kanunu'nu verir. λ 'nın tam katları olan n_B sayılarına, yansıma derecesi de denir [52].

4.3. Deneysel Kırınım Metodları

4.3.1. Toz kırınım metodu

1916 ve 1917 yıllarında Debye ile Scherrer, ve onlardan bağımsız olarak Hull tarafından geliştirilen toz kırınım metodu, kristal yapı ile bilgi edinmek üzere en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknikte, toz yapıdaki kristal örnekleri pek çok sayıda olacak şekilde bir arada toplanır, sonra üzerlerine belirli bir doğrultudan tek dalga boylu x-ışınları düşürülür. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi toz örnek üzerine düşen x-ışınları tek dalga boylu olmakla birlikte, kristallerin bu ışının geliş doğrultusuna göre yönelmeleri değişik olacaktır.

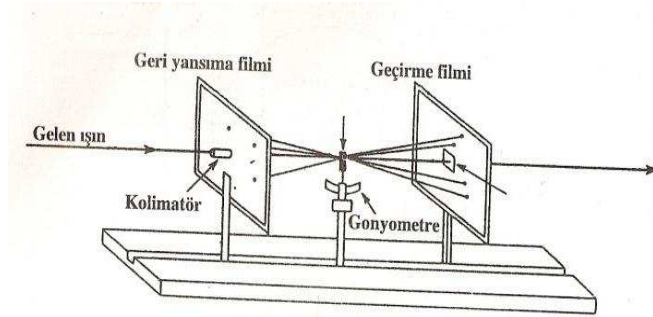


Şekil 4.2. Toz deseninin ortaya çıkışı.

Bu şekilde yönelen kristallerden çoğu kırınım için uygun yönelmelere sahip olmayabilirler, ancak hemen düşünülebilir ki pek çok kristal uygun doğrultuda olacak ve çıkan kırınımına uğramış ışın demetlerini kuvvetlendireceklerdir. Şekil 4.2’de gösterilen kırınımı, değişik doğrultuda ve yönelmede yerleşmiş kristal tozları için düşünecek olursak, neticede her biri kristal düzlemlerinin belirli bir takımına ait olacak şekilde ortaya çıkmış birçok koni oluşacaktır. Daha sonra bu koniler uygun bir düzenek yardımıyla fotoğraf filmlerine kaydedilecek olurlarsa, Bragg Kanunu ile verilen eşitlik yardımıyla kristal örgü parametreleri ile ilgili parametreler ya da tersine giderek bilinen bir kristal yapıdan yararlanılarak x-ışınlarının dalga boyları bulunabilir.

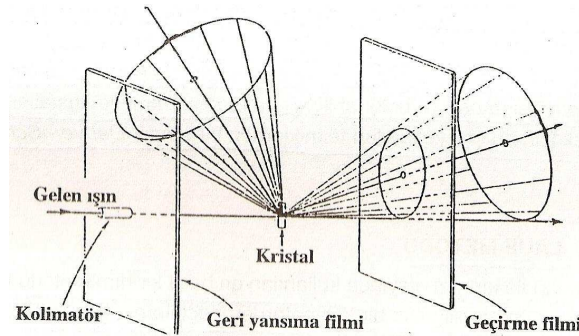
4.3.2. Laue metodu

X-ışınları ile kırınım olayında kullanılabilen en basit kırınım metodu Laue metodudur. Burada, ince, silindirik klimatörden geçirilerek, küçük bir çap ile elde edilen x-ışını demeti, örnek kristal üzerine düşürülür. X-ışını demeti heterojen olarak kullanılır yani beyaz ışınlam söz konusudur. Laue metodu ile incelenen örnek kristaller tek kristal özelliğine sahip olmalıdır. Aynı şekilde polikristal yapıya sahip olan örnekler içerisinde gelen x-ışını demetinin çapından büyük kristal tanecikleri varsa, ışın bu tanecikler üzerine düşürülerek de kırınım olayı gerçekleştirilebilir.



Şekil 4.3. Laue metodu ile kırınım için gerekli düzenek.

Şekil 4.3’de görülen düzenek yardımı ile genelde yaklaşık 0.5 mm çap ile klimatörden çıkan x-ışınları örnek kristal üzerine düşürülürse, ışının içerisinde bulunan değişik dalga boylarından bazı örnek kristalde bazı düzlemlerle Bragg koşulunu sağlayacak şekilde kırınım olayını gerçekleştirirler.

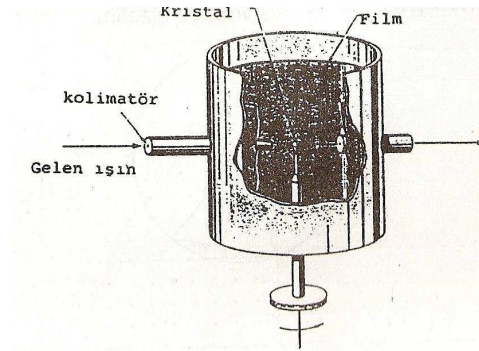


Şekil 4.4. Geri yansımali ve geçirmeli Laue desenlerinin oluşumu.

Sonuçta, kristaldeki her bir düzlem takımı için Bragg koşulunu sağlayacak bir beyaz ışınım dalga boyu olacaktır. Daha sonra kırınıma uğramış ışın fotoğraf filmlerine kayıt edilir ve bu filmlerden kristalin yönelmesi, içerisindeki yapı kusurları, dış zorların kristal yapıda ortaya çıkarttıkları bozulma gibi özellikler Laue desenleri yardımıyla bulunabilir. Şekil 4.4’de görüldüğü gibi, gelen ışın kristale düşünce iki türlü kırınım olur. Birincisi düşen ışının tersi yönde oluşur ve geri yansımali Laue desenlerini meydana getirir, diğeri ise gelen ışının doğrultusunda oluşur ve bu ışınları söndürmeyecek kadar ince ise çıkan ışınlar ileriye konulacak bir fotoğraf filmine kayıt edilebilir. Böylece geçirmeli Laue desenleri elde edilmiş olur. Geçirmeli desenlerde, düzlemlere karşılık gelen noktalar elips veya hiperboller üzerinde, geri yansımali desenlerde de yalnızca hiperboller üzerinde oluşur.

4.3.3. Döner kristal metodu

Herhangi bir özel yansımanın ayırt edilebilmesi ve şiddetinin ölçülebilmesi için kullanılan en kullanışlı metot döner kristal metodudur. X-ışınları bir klimatör yardımıyla inceltilerek, döner bir eksen üzerine takılı olan örnek kristalin üzerine düşürülür ve kırınıma uğrayarak kristalden çıkan demet Şekil 4.5’de görüldüğü gibi kristali saran bir fotoğraf filmi üzerine kayıt edilir. Bu metotta dikkat edilecek en önemli noktalardan bir tanesi, kristalin belirli düzlemlerinden birisinin dönme eksenine paralel olarak yerleştirilmesidir.

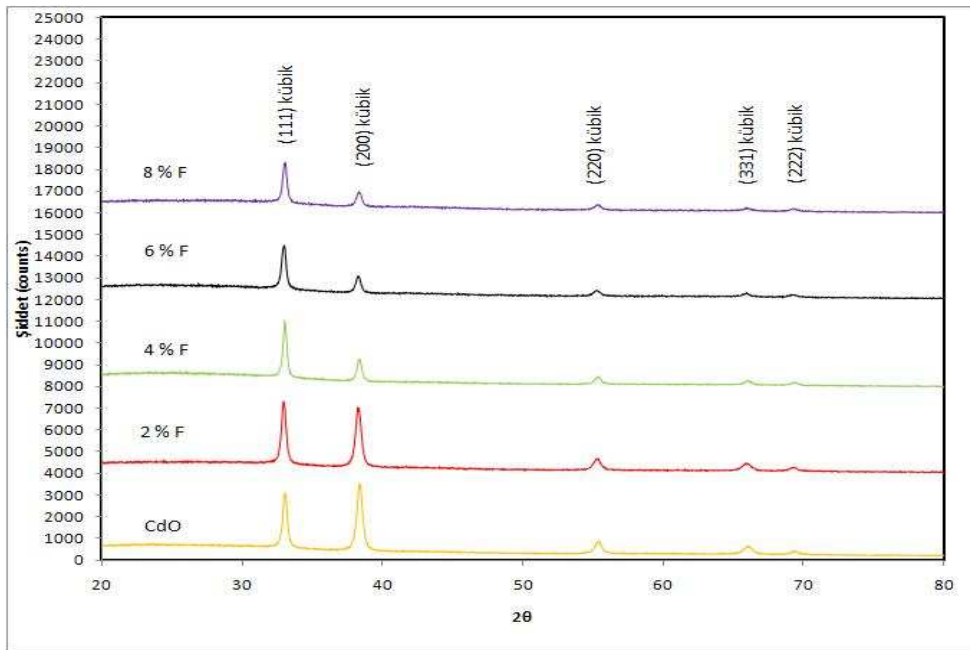


Şekil 4.5. Döner kristal metodu.

Bunu sağlamak amacıyla kristal bir gonyometre üzerine yerleştirilir. Metodun sağladığı en büyük kolaylık, ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımaların birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir [52].

4.4. CdO Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

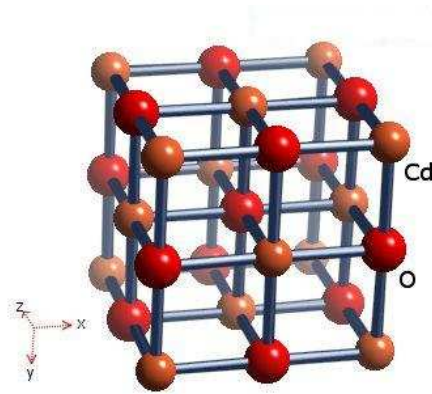
Kimyasal püskürtme yöntemi ile 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin x – ışını kırınım (XRD) desenleri, D8 ADVANCE BRUKER model x-ışını kırınım cihazında $\lambda = 1.5406$ Å dalgaboylu CuK_α ışını kullanılarak elde edilmiştir. Bütün filmlerin desenleri toz kırınım metodu kullanılarak, 2θ açısı $20^\circ - 70^\circ$ arasında ve 0.1 derece/saniye tarama hızı ile taranmıştır. Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.6’da verilmektedir.



Şekil 4.6. Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin x – ışını kırınımı desenleri.

X – ışını kırınım desenlerinden filmlerin kristalleşmesini iyi veya kötü olduğunu anlaşılabilmesi için piklerin şiddetleri ve genişlikleri incelenir. Eğer piklerin şiddetleri büyük ve genişlikleri dar ise, yani pikler keskin ise, filmlerin kristalleşmesinin iyi olduğu, piklerin genişlikleri büyük ve şiddetleri küçük ise filmlerin kristalleşmesinin kötü olduğu anlaşılır. Şekil 4.6’da pikler incelendiğinde, piklerin dar ve şiddetli, yani keskin pikler olduğu görülmektedir. Bu ise katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin kristalleşmesinin iyi olduğunu tanımlar.

Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden, bu materyalin (111), (200), (220), (311) ve (222) piklerinin mevcut olduğu görülmektedir. Bu çoklu piklerin tespit edilmesi bu materyalin polikristal yüzey merkezli bir kübik yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.7’de yüzey merkezli kübik (FCC) örgünün kristal yapısı verilmektedir.



Şekil 4.7. Yüzey merkezli kübik (FCC) CdO yarıiletken bileşiğinin kristal yapısının gösterimi.

Katkısız CdO materyalinde en şiddetli pikin (200) olduğu, tercihli yönelmenin bu pik yönünde olduğu görülmektedir. %2, %4, %6 ve %8 katkılı CdO filmlerinin x – ışını kırınım desenlerinde ise en şiddetli pikin (111) olduğu görülmektedir. Bu filmlerin kırınım desenlerinde tercihli yönelme ise (111) pikine kaymıştır.

Eşitlik 4.2’de verilmiş olan Bragg eşitliği, $n_B \lambda = 2d \sin \theta_B$, kullanılarak atom düzlemleri arasındaki d aralıkları bulunabilir. Çizelge 4.1’de katkısız ve F katkılı CdO bileşiğinin x-ışını kırınım desenleri için (hkl) düzlemleri, d değerleri ve 2θ açı değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1’e göre, üretilen filmler PDF kartı (PDF Card No: 03-065-2908) ile uyum göstermektedir. Bu durum, üretilen filmlerin kübik kristal yapıda olduğunu gösterir. X-ışını kırınım piklerine göre örgü sabitlerinin hesaplanmasında katkısız CdO filmi için baskın pikin (200) olması nedeniyle, (200) pikinin d değeri olan 2.34523 Å, F katkılı CdO filmlerinde ise en şiddetli pik (111) yöneliminde olduğu için (111) pikinin d değerleri 2.71742 Å, 2.70963 Å, 2.71118 Å ve 2.70497 Å kullanılacaktır.

Çizelge 4.1. Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin x-ışını kırınım desenleri.

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	
CF%0	33.0514	38.3499	55.3751	66.0305	69.2836	2θ
	2.70807	2.34523	1.65780	1.41375	1.35510	d
CF%2	32.9345	38.2330	55.3751	65.8747	69.3421	2θ
	2.71742	2.35213	1.65780	1.41671	1.35410	d
CF%4	33.019	38.3499	55.3167	65.9331	69.3226	2θ
	2.71066	2.34523	1.65942	1.41560	1.35443	d
CF%6	33.0124	38.2914	55.2777	65.9526	69.0694	2θ
	2.71118	2.34867	1.66049	1.41523	1.35878	d
CF%8	33.0904	38.2914	55.3167	65.8942	69.2836	2θ
	2.70497	2.34867	1.65942	1.41634	1.35510	d
PDF CARD	33.042	38.339	55.339	65.984	69.324	2θ
03-065-2908	2.70899	2.34593	1.65897	1.41485	1.35450	d

4.4.1. Örgü sabitlerinin hesaplanması

Kristal yapısı kübik olan CdO filmlerinin a örgü parametresi,

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) \quad (4.3)$$

eşitliği ile verilir.

4.4.2. Tanecik büyüklüğü

X-ışını kırınım deseninden, Scherrer Formülü kullanılarak tanecik büyüklüğü hesaplanır.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4’de D tanecik büyüklüğü, λ kullanılan x-ışınının dalgaboyu, β yarı maksimum şiddetin radyal çizgi genişliği ve θ_B Bragg açısıdır. Burada β yarı maksimum şiddetin radyal çizgi genişliği (full width on half maximum, FWHM) değeri radyal olarak yazılır.

4.4.3. Dislokasyon yoğunluğu

Dislokasyon yoğunluğu (δ), bir malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Dislokasyon çizgisel bir kusur olduğu için, dislokasyonun birim hacimdeki toplam uzunluğu olarak da tanımlanır. Yani birim alanı kesen dislokasyon çizgisi sayısıdır [53].

Dislokasyon yoğunluğu Willamson ve Smallman tarafından verilen

$$\delta = \frac{\tau}{D^2} \quad (4.5)$$

ile verilir. Burada D parçacık büyüklüğü, δ dislokasyon yoğunluğu ve τ dislokasyon çarpanıdır. δ değerinin minimum değeri için $\tau = 1$ alınır. Küçük δ değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir [26].

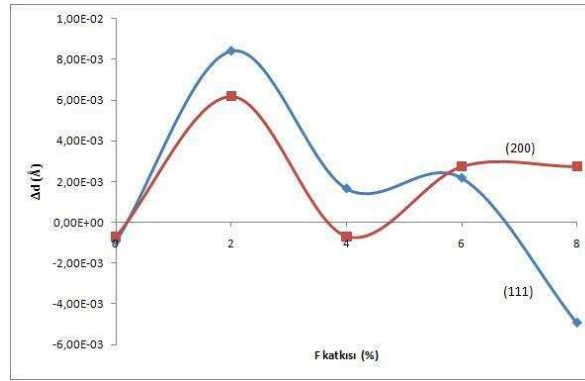
Çizelge 4.2. Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin örgü sabiti, tanecik büyüklüğü ve dislokasyon yoğunlukları değerleri.

	a (Å)	D (Å)	$\delta \text{ (nm)}^{-2}$
CdO	4.69046	221.9	$2.03088 \times (10)^{-3}$
CdO %2 F	4.70670	215.1	$2.16132 \times (10)^{-3}$
CdO %4 F	4.69500	265.5	$1.41863 \times (10)^{-3}$
CdO %6 F	4.69590	241.5	$1.71461 \times (10)^{-3}$
CdO %8 F	4.68514	241.6	$1.71319 \times (10)^{-3}$
PDF CARD	4.69180	-	-

Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin d düzlemler arası uzaklık değerleri PDF Kart No: 03-065-2908 verilerindekinden çok az bir farklılık göstermektedir. Bu fark Eşitlik 4.6 ile verilen (Δd), (200) ve (111) düzlemleri için F konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

$$\Delta d = d_{hsp} - d_{pdf} \quad (4.6)$$

Burada, d_{hsp} hesaplanan ve d_{pdf} PDF kartında yer alan d değerleridir. Katkısız CdO filmi için (111) ve (200) düzlemlerinin, hesaplanan d değerleri ile standart d değerlerine çok yakın olduğu görülür. Katkı oranı arttıkça aradaki farklar da değişmektedir. Bu farkların değişmesinin nedeni ise F atomu ile O atomunun yer değiştirmesi olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.8. F konsantrasyonu ile Δd 'nin değişimi.

5. CdO FİLMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

5.1. Giriş

Bir numune üzerine gönderilen karakteristik ışığın dalga boyu bu materyale has bir özelliğe sahip olmalıdır. Soğurma sınırının dalga boyu da soğurucu materyalin bir karakteristiğidir. Bu nedenle, eğer bir materyal soğurucu olarak kullanılırsa ve kullanılan materyalin soğurduğu dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülürse, soğurma sınırı belirlenir ve böylece bu materyali oluşturan elemanların tespit edilmesi sağlanır [54].

Soğurulma süresince, bilinen enerjiye sahip bir foton, bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Böylece, soğurma spektrumunda mümkün olan tüm geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir. Kristal kusurları dikkate alınmadığında, ışığın soğurulmasının en temel nedenleri şunlardır,

- 1) Kristalde titreşimlerin olması,
- 2) İzinli bantlardaki elektron ve boşlukların uyarılması (uyarılmalar yasak enerji aralığından daha düşük enerjiye sahip olabilir),
- 3) Eksiton oluşturulması,
- 4) Yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması,
- 5) Valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması.

Bir yarıiletken materyalde ise yarıiletkenin band yapılarından dolayı soğurma olayı farklı şekillerde gerçekleşebilmektedir. Yarıiletkenlerde ışığın soğurulması şu şekillerde meydana gelmektedir.

- a) Temel soğurma olayı,
- b) Eksitonların soğurulması,
- c) Serbest taşıyıcıların soğurulması,
- d) Katkı atomlarının (impurity) soğurulması,
- e) Sıcak elektron (hot electron) yardımıyla soğurulması,
- f) Eş elektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı soğurulması,
- g) Akseptör-donör arası geçişler,
- h) Band içi (intraband) geçişler,

- i) Örgü soğurulmasıdır. Bu soğurulma olaylarından bazıları bir yarıiletken materyalde aynı anda gerçekleşebilir [20].

Yarıiletkenlerin band yapısının araştırılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntem optik soğurma yöntemidir. Soğurma, bir materyale gelen elektromanyetik dalgalar ile bu materyalde bulunan elektriksel yüklerin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olarak isimlendirilir. Bu enerji kaybı materyalin atomları tarafından kullanılır. d_m kalınlıklı herhangi bir materyal elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde, gelen elektromanyetik dalganın ışık şiddetinin d_m kalınlıklı materyalden çıkan ışık şiddetine bağlılığı;

$$I = I_0 e^{-\alpha d_m} \quad (5.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada, I_0 materyale gelen elektromanyetik dalganın şiddetini, I ; d_m kalınlıklı materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini ve α soğurma katsayısını ifade etmektedir. Eşitlik 5.1'den de görüleceği gibi soğurma katsayısını artması materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini azaltacaktır [54].

Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen bir foton, yarıiletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit ya da büyük enerji değerine sahipse, bu durumda valans bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu olay soğurma olarak isimlendirilir. Lineer soğurma katsayısı α ,

$$\alpha = \frac{A}{d_m} \quad (5.2)$$

ifadesi kullanılarak bulunur. Burada A soğurma potansiyelini ve d_m filmin kalınlığını ifade etmektedir. Soğurma katsayısı elektromanyetik dalganın dalgaboyuna ve materyalin yapısına bağlıdır [55].

Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyararak için enerjiye sahip değilse, soğurulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Geçirgenlik, geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır ve T_g ile temsil edilir.

$$T_g = 10^{-A} \quad (5.3)$$

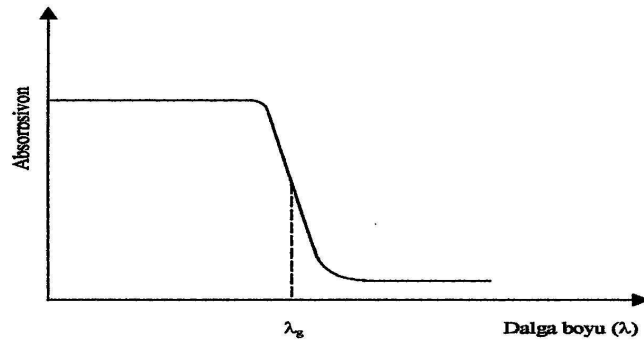
ifadesi kullanılır.

5.2. Temel Soğurma Olayı

Elektromanyetik dalgalar (fotonlar) ile en önemli uyarılma işlemi elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri ile meydana gelir. En önemli soğurma olayı olması nedeniyle temel soğurma olayı olarak adlandırılır. Temel soğurma olayında, bir elektron bir fotonu soğurur ve valans bandından iletim bandına geçer ve ardında bir boşluk bırakır. Bu durumda soğurulan fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük olabilir.

$$E_g \leq \frac{hc}{\lambda_g} \quad (5.4)$$

bu eşitlikte λ_g soğurulan fotonun dalga boyu, c ışık hızı, h Planck sabitidir. Bu dalga boyu değerinden daha küçük dalga boylu fotonlar soğurulmadan geçerler.



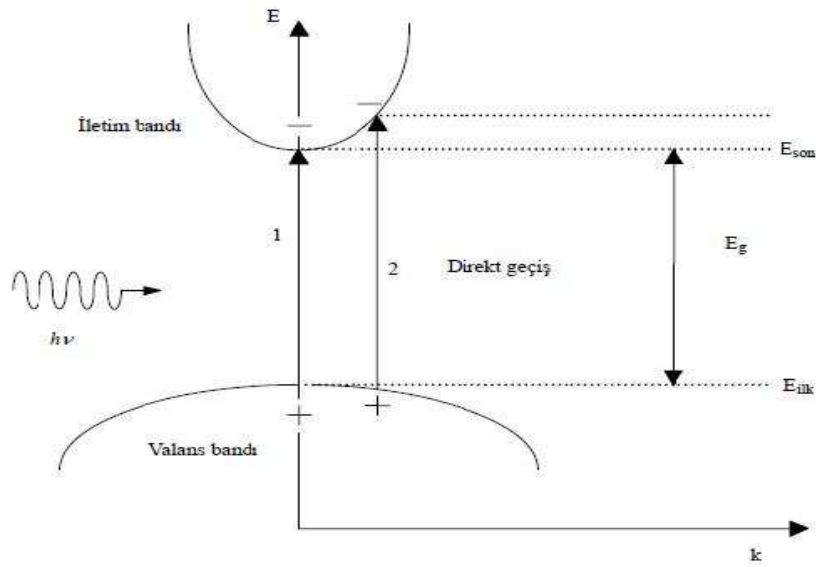
Şekil 5.1. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu.

Temel soğurma spektrumunda, temel soğurma sınırı (Fundamental Absorption Edge, FAE) olarak adlandırılan λ_g dalga boyu değerinden küçük dalga boylarından başlayarak sürekli bir artış gözlenir. Bu da materyalin bu sınır dalga boyu değerine kadar iyi bir soğurucu olduğu anlamına gelir. λ_g değerinden daha büyük dalga boylarında soğurulma bir denge durumuna ulaşır. Bu durumda ise materyal iyi bir geçirgenlik özelliği gösterir.

Yarıiletken materyallerde temel soğurulma sınırında direkt ve indirekt geçiş olmak üzere iki geçiş söz konusudur. İki durumda da kullanılan yollar farklı olmakla birlikte elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler [54].

5.2.1. Direkt bant geçişi

Bir yarıiletken materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı $\vec{k}$ değerine sahip olabilir ($\Delta\vec{k}=0$). Bu tür bantlara direkt bant denir. Bir yarıiletken materyal direkt bant aralığına sahip ise valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi direkt geçiş olarak adlandırılır.



Şekil 5.2. Direkt bant geçişi.

Direkt bant geçişi gelen fotonun enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ise Şekil 5.2’de 1 numaralı geçiş olarak; gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin enerji aralığından büyük ise Şekil 5.2’ de 2 numaralı geçiş ile gösterilmiştir.

E_{ilk} ilk durum, E_{son} son durum enerji seviyesi olmak üzere;

$$E_{son} = h\nu + E_{ilk} \quad (5.5)$$

olarak ifade edilir.

İlk enerji seviyesi elektronlar için parabolik bantlarda, son durum enerji seviyesi ile yasak enerji aralığı arasındaki fark olarak alınır.

$$E_{son} - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5.6)$$

boşluklar için,

$$E_{ilk} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.7)$$

ile verilir. Burada m_e^* elektronun etkin kütesini, m_h^* holün etkin kütesini göstermektedir. E_{son} ve E_{ilk} değerleri eşitlik (5.7)'de yerine yazılırsa,

$$\hbar\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.8)$$

bağıntısı ile elde edilir. Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-boşluk etkileşimi dikkate alınmaz ise soğurma katsayısı α , gelen fotonun enerjisine

$$\alpha(\hbar\nu) = A^* (\hbar\nu - E_g)^n \quad (5.9)$$

eşitliği ile bağlıdır. Burada n bir sabit ve A^* ;

$$A^* \approx \frac{q^2 \cdot \left(2 \cdot \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)}{n_0 c \hbar^2 m_e^*} \quad (5.10)$$

ile verilir. Burada, n_0 kırılma indisi ve c ışık hızıdır. Direkt band geçişlerinde soğurma katsayısı ile fotonun enerjisi arasındaki bağıntı

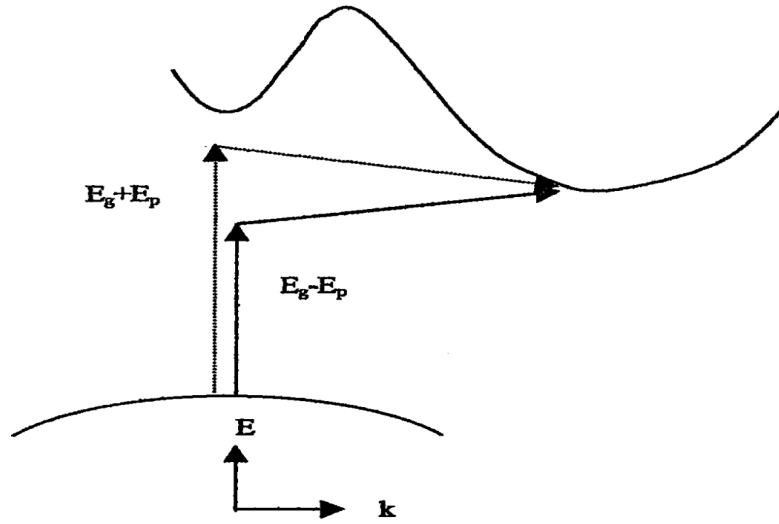
$$n_0 \alpha \hbar\nu \approx (\hbar\nu - E_g) \quad (5.11)$$

ile verilir. Burada n sabit bir sayı, α lineer soğurma katsayısıdır [6].

Eşitlik 5.9'da n izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alabilir [55].

5.2.2. İndirekt band geçişi

Yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji – momentum uzayında aynı $\vec{k}$ değerine karşılık gelmiyorlarsa ($\Delta\vec{k} \neq 0$) geçişler indirekt geçiş olarak isimlendirilir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Bir yarıiletkeninde indirekt band geçişinin şematik gösterimi.

İndirekt geçişlerde enerji korunur; fakat momentum korunumu için bir fononun yayımlanması veya soğurulması gereklidir. Bu iki geçiş,

$$h\nu_{em} = E_{son} - E_{ilk} + E_{fn} \quad (\text{fonon yayımlanması için}) \quad (5.12)$$

$$h\nu_{abs} = E_{son} - E_{ilk} - E_{fn} \quad (\text{fonon soğurulması için}) \quad (5.13)$$

ile verilir. Burada; E_{fn} fonon enerjisidir.

Fonon soğurulmalı geçiş için soğurma katsayısı, $h\nu > E_g - E_{fn}$ için,

$$\alpha_{abs}(h\nu) = \frac{A (h\nu - E_g - E_{fn})^n}{\exp\left[\frac{E_{fn}}{kT}\right] - 1} \quad (5.14)$$

eşitliği ile verilir. Fonon yayımlanmalı geçiş için soğurma katsayısı $h\nu > E_g + E_{fn}$ için,

$$\alpha_{em}(h\nu) = \frac{A (h\nu - E_g + E_{fn})^n}{1 - \exp\left[-\frac{E_{fn}}{kT}\right]} \quad (5.15)$$

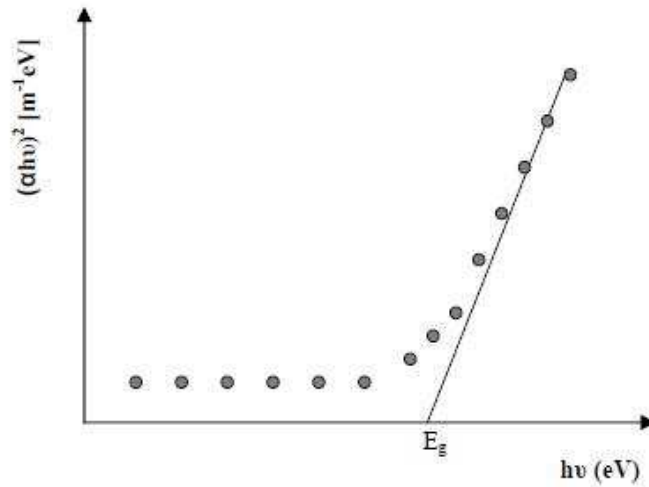
eşitliği ile verilir. Hem fonon yayımlanması hem de fonon soğurulması olduğu zaman α ile ν arasındaki bağıntı,

$$n_0 \alpha_{hv} \approx \frac{(hv - E_g - E_{fn})^n}{\exp\left(\frac{E_{fn}}{kT}\right)} + \frac{(hv - E_g + E_{fn})^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_{fn}}{kT}\right)} \quad (5.16)$$

ile verilir. Burada; n indirekt bant geçişli bir yarıiletken için 2 (izinli geçiş) veya 3 (izinsiz geçiş) değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir [49].

5.3. Optik Metotla Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik soğurma yöntemi kullanılmıştır. Optik soğurma yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra band yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılır. Soğurma yöntemiyle materyalin yasak enerji aralığını bulmak için $(\alpha_{hv})^{1/n} \sim hv$ değişimi grafiği çizilir (Şekil 5.4). Değişimin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun hv eksenini $(\alpha_{hv})^{1/n} = 0$ da kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığını verir.

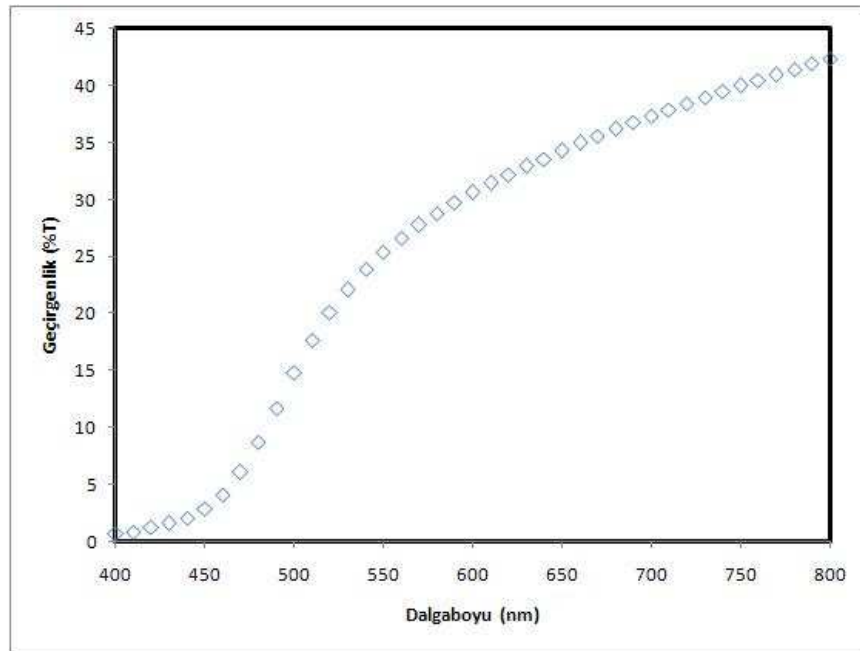


Şekil 5.4. Bir yarıiletkende soğurma katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi.

5.4. Katkısız ve F Katkılı CdO Filmlerinin Optik Geçirgenlik Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

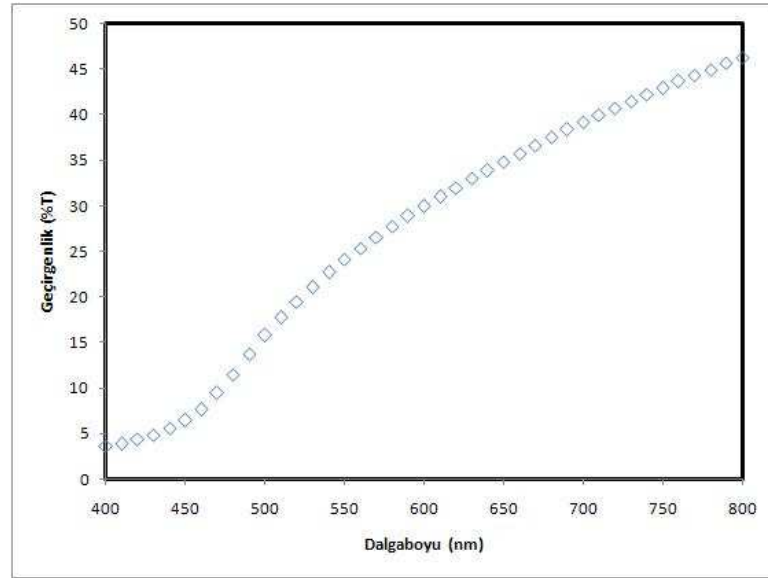
Kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilen katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları Shimadzu UV – 1200 MİNİ Spectrofotometre cihazı ile 200 – 800 nm tarama bölgesinde elde edilmiştir.

Filmlerin elde edilen optik geçirgenlik spektrumları verilerinden yararlanarak $n = \frac{1}{2}$ en uygun değer olduğu çizilen grafiklerden görülmüştür. Bu değer neticesinde geçişlerin direkt band geçişleri olduğu belirlenmiştir.



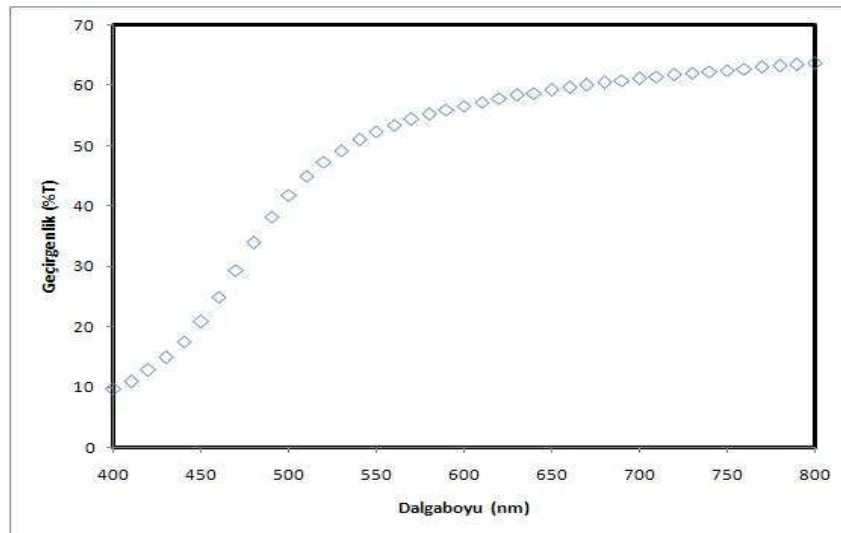
Şekil 5.5. CdO filmlerinin geçirgenlik spektrumu.

Şekil 5.5’de 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığındaki geçirgenlik spektrumu görülmektedir. 550 nm dalgaboyundan başlayarak 800 nm dalgaboyuna kadar keskin bir artış görülmektedir. Materyal 550 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında geçirgen bir özellik kazanmaktadır. 550 nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında ise soğurucu bir özellik gözlenmiştir.



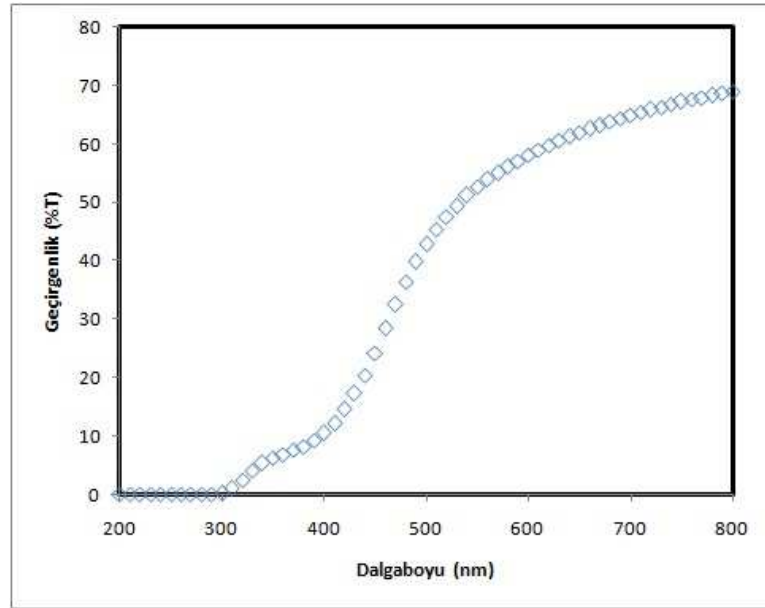
Şekil 5.6. %2 F katkılı CdO filmlerinin geçirgenlik spektrumu.

Şekil 5.6'da 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %2 F katkılı CdO yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik spektrumu görülmektedir. 560 nm dalgaboyundan başlayarak 800 nm dalgaboyuna kadar keskin bir artış göstermiştir. Materyal 560 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında geçirgen özellik kazanmıştır. 560 nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik göstermiştir



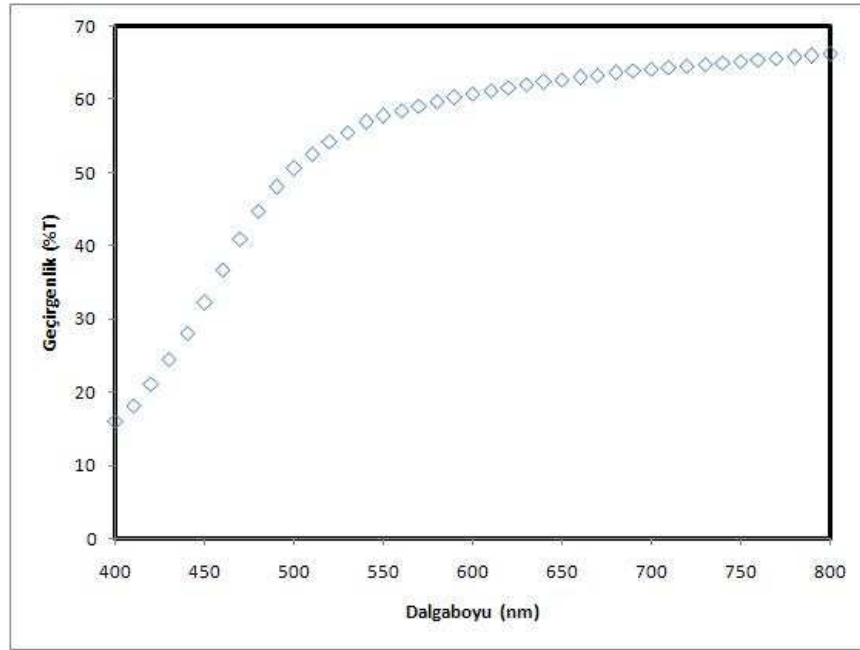
Şekil 5.7. %4 F katkılı CdO filminin geçirgenlik spektrumu.

Şekil 5.7’de 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %4 F katkılı CdO yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik spektrumu görülmektedir. 520 nm dalgaboyundan başlayarak 800 nm dalgaboyuna kadar keskin bir artış göstermiştir. Materyal 520 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboylarında geçirgen özellik kazanmıştır. 520 nm dalgaoyundan küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik göstermiştir



Şekil 5.8. %6 F katkılı CdO filminin geçirgenlik spektrumu.

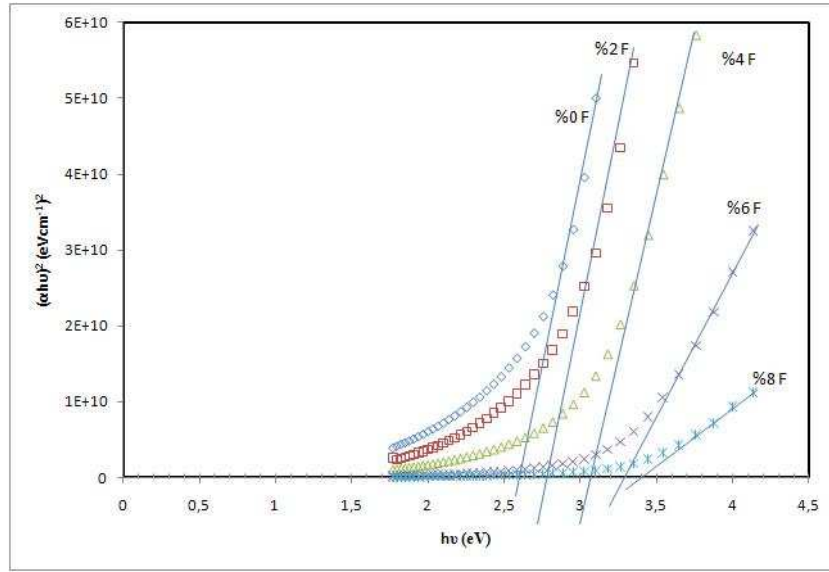
Şekil 5.8’de 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %6 F katkılı CdO yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik spektrumu görülmektedir. Materyal 350 nm dalgaboyundan başlayarak 800 nm dalgaboyuna kadar keskin bir artış göstermiştir. Materyal 520 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboylarında geçirgen özellik, 300 nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik göstermiştir.



Şekil 5.9. %8 F katkılı CdO filminin geçirgenlik spektrumu.

Şekil 5.9'da 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen %8 F katkılı CdO yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik spektrumu görülmektedir. 490 nm dalgaboyundan başlayarak 800 nm dalgaboyuna kadar keskin bir artış göstermiştir. Materyal 490 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında geçirgen özellik kazanmıştır. 490 nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik göstermiştir.

Şekil 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 ve 5.9' da görülen optik geçirgenlik spektrumları, yarıiletken materyallerin 800 nm civarına yaklaştıkça geçirgenliğinin maksimum seviyeye ulaştığı görülmektedir. Materyal uygun konsantrasyonlarda F ile katkılандığında geçirgenliğin arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyum içindedir [30]

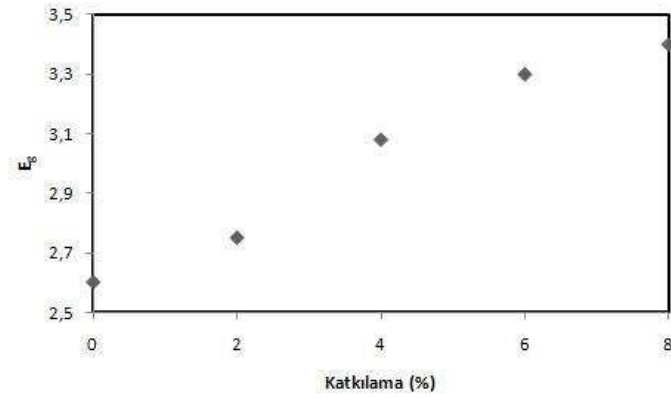


Şekil 5.10. Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin $h\nu \sim (\alpha h\nu)^2$ grafiğinden yasak enerji aralıklarının belirlenmesi.

Şekil 5.10'dan görüldüğü gibi CdO bileşiğinin F katkılanması ile yasak enerji band aralığında artış meydana gelmiştir. Katkısız ve F katkılı CdO yarıiletken filmlerinin yasak enerji değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Katkısız ve F katkılı CdO yarıiletken filmlerinin hesaplanan yasak enerji aralıkları.

Numune	Katkılama (%)	Yasak Enerji Aralığı E_g (eV)
CdO	0	2,60
CdO:F	2	2,75
CdO:F	4	3,08
CdO:F	6	3,30
CdO:F	8	3,40



Şekil 5.11. Katkısız ve F katkılı CdO filmleri için hesaplanan yasak enerji aralıklarının F konsantrasyonu ile değişimi.

Şekil 5.11'den görüldüğü gibi, katkısız ve F katkılı CdO yarıiletken ince filmlerinin yasak enerji aralığında flor konsantrasyonuna bağlı olarak artış gözlenmiştir. Flor konsantrasyonunun artması ile yasak enerji aralığının artması Moss – Burstein etkisi ile açıklanabilir [25, 57, 58, 60]. Aşırı katkılanmış n – tipi bir dejenere yarıiletkende Fermi Enerji yasak enerji aralığının içine taşınır. Böylece, taşıyıcı konsantrasyonu yasak enerji aralığının bir miktar genişlemesine neden olur [30].

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, katkısız ve % 2, 4, 6 ve 8 konsantrasyonlarında F katkılı CdO yarıiletken filmleri kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak üretilmiştir. Bu filmler 250 ± 5 °C taban sıcaklığında cam tabanlar üzerine, 75 ml olarak hazırlanan çözeltilerinin, 5ml/dk akış hızıyla 15 dakika süresince püskürtme işlemi elde edilmiştir. Üretilen filmlerin bazı yapısal ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları tartı metodu kullanılarak belirlenmiş ve 0.078-0.150 μm arasında değiştiği görülmüştür.

Katkısız ve F katkılı CdO filmlerinin x – ışını kırınım desenlerinden yararlanarak kristal yapıları incelenmiştir. Filmlerin polikrystal ve yüzey merkezli kübik yapıya (FCC) sahip oldukları görülmüştür. Katkısız CdO yarıiletken filminde en şiddetli pikin (200) düzlemine, F katkılı CdO filmlerinin en şiddetli piklerinin ise (111) düzlemine ait olduğu görülmüştür. F katkılı CdO yarıiletken filminin yarı maksimum şiddetinin radyal çizgi genişliğinin, katkısız CdO yarıiletken filminin yarı maksimum şiddetinin radyal çizgi genişliğinden hafifçe geniş olduğu görülmektedir. Bu sonuç R. Ferro ve arkadaşlarının çalışması ile uyum göstermektedir [24]. Katkısız ve F katkılı (% 2, 4, 6 ve 8) CdO yarıiletken bileşiklerinin a örgü sabitleri, sırasıyla, 4,69046 Å, 4,7067 Å, 4,695 Å, 4,6959 Å ve 4,68514 Å; D tanecik büyüklükleri, sırasıyla, 221 Å, 215 Å, 265 Å, 241 Å ve 241 Å hesaplanmıştır. δ dislokasyon yoğunlukları ise, sırasıyla, $2,03 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$, $2,161 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$, $1,418 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$, $1,714 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ ve $1,713 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ hesaplanmıştır.

Flor katkısı arttıkça yönelim (200) pikinden (111) pikine doğru kayma göstermiştir. Bu kaymanın nedeni, F katkı oranı arttıkça CdO örgüsüne dahil olan F^- iyonları ile O^- iyonlarının yer değiştirmesidir. CdO örgüsünde F atomunun katkı yüzdesi attıkça, O^- iyonlarının yerini alan F^- iyonları ayrıca, mevcut boşlukları da işgal eder. Üretilen filmlerdeki F konsantrasyonun artması nedeniyle (200) pikinin şiddeti azalma gösterirken, (111) pikinin şiddetinde artma görülmüştür [46].

Üretilen katkısız ve F katkılı CdO yarıiletken filmleri UV/VIS MINI spektrofotometre cihazında temel soğurma ve optik geçirgenlik spektrumları alınmıştır. Bu filmlerin dalgaboyuna karşı optik geçirgenlikleri incelendiğinde katkı konsantrasyonları arttıkça iyi bir geçirgenlik özelliği kazandığı görülmüştür. Ayrıca optik geçirgenlik spektrumlarının 800 nm'ye yaklaşan dalgaboylarında iyi bir geçirgen, 400 nm'ye yaklaştıkça iyi bir soğurma özelliği kazandığı

görülmektedir. Temel soğurma spektrumlarından soğurma katsayısı hesaplanarak $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ grafiği çizilerek filmlerin yasak enerji aralıkları 2,60 – 3,40 eV arasında bulunmuştur.

Kimyasal püskürtme tekniğinde taban sıcaklığı, ultrasonik püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, akış hızı, ortamın homojenliği, taşıyıcı gazın cinsi ve taşıyıcı gazın basınç değeri cam yüzeyler üzerinde oluşcak kimyasal malzemenin kristallliği ve morfolojik yapısında önemli değişimleri etkileyen çok önemli faktörlerdir. Üretilecek olan yarıiletken bileşiğin iyi bir kristallik ve morfolojik yapı oluşturması isteniyorsa bu parametrelerin dikkatlice seçilmesi gerekir. X- ışını kırımın deseninden elde edilen piklerin yarı maksimum genişliğinin dar olması ve piklerin sivri olması bu materyalin iyi bir kristallik özelliği gösterdiğini ve optik geçirgenlik spektrumlarındaki yüksek geçirgenlik özelliği ile bu materyalin güneş gözelerinde gelecek vadeden bir materyal olarak görev alacağını göstermiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Donald, A. N., 2007, Yarıiletken Fiziğine Giriş, (Çev. A. Ateş, M. Sağlam), Erzurum, 322 s.
- [2] Öztaş, M., 1996, Investigation of the structural and electro-optical properties of chemically deposited ZnS and CdS thin films and the thermoluminescence properties of ZnS thin films, Philosophy doctorate thesis, Gaziantep Üniversitesi.
- [3] Uzun, H., Fındık, F., Salman, S., Malzeme Biliminin Temelleri, Değişim yayınları, 288 s.
- [4] McKelvey, J. P., 1966, Solid State and Semiconductor Physics, Hayper & Row Ltd., London 512 p.
- [5] Baktır, Z., 2007, Sodyum bikarbonat'ın Kristal yapısının x-ışınları toz kırınım yöntemi ile araştırılması, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi.
- [6] Tosun, H., 2008, Ultrasonik spray pyrolysis yöntemiyle elde edilen CdO yarıiletken materyalinin flor katkısına bağlı olarak yapısal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [7] Aydoğan, Ş., 2010, Katıhal Fiziği, Nobel yayınevi, 616 s.
- [8] Akat, E., 2010, Katıhal Fiziğinin Temelleri, Papatya yayınevi, 568 s.
- [9] Kılınç, T., 2008, $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filminin fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- [10] Dinek, T., 2006, CdO yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [11] Akyüz, İ., 2005, CdO filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi.
- [12] Köse, S., 1993, Spray- pyrolysis metodu ile elde edilen $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi.
- [13] Peker, M., 2000, Ultrasonik spray-pyrolysis yöntemi ile elde edilen $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi.
- [14] Peker, D., 1999, $CuAl_xIn_{1-x}S_2$ yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi.
- [15] Atalay, T., 1994, Elektronik I ders notları, Zongulak Karselmas Üniversitesi.
- [16] Donald, A. N., Semiconductor Physics and Devices Basic Principle, Third Edition, 731 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [17] Colinge, J.-P., Colinge, C. A., Physics of Semiconductor Devices, Kluwer Academic Publishers, 436 p.
- [18] Aybek, A. Ş., 1996, Zn(In₂S₃)S yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi.
- [19] Astam, A., 2006, InSe ince filmlerin sılar yöntemiyle büyütülmesi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi.
- [20] Baysal, N., 2008, Püskürtme yöntemiyle elde edilen Cd_xZn_(1-x)O filmlerinin dc iletkenlik ve optic özellikleri, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [21] Turan, E., 2007, Püskürtme yöntemiyle elde edilen ZnS filmlerinin sandviç ve düzlemsel formlarda elektriksel özellikleri, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [22] Nag, B.R. (1980), Electron Transport in Compound Semiconductors, SpringerVerlag, New York.
- [23] Akaltun, Y., 2006, CdSe, ZnSe ve Cd_xZn_{1-x}Se yarıiletken ince filmlerinin sılar tekniği ile büyütülmesi yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi.
- [24] Carbadella-Galcia, D. M., Castanedo-Pérez, R., Jiménez-Sandoral, O., Jiménez-Sandoral, S., Torres-Delgado, G., Zúñiga-Romero, C. I., 2000, High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method, Thin Solid Films, 371, 105-108.
- [25] Ferro, R., Rodrigues, J. A., 1999, Some physical properties of F-doped CdO thin films deposited by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 347, 295-298.
- [26] Subramanyam, T. K., Uthanna, S., Srinivasulu Naidu, B., 1988, Preparation and characterization of CdO films deposited by dc magnetronreactive sputtering, Materials Letters, 35, 214-220.
- [27] Zhao, Z., Monel, D. L., Ferekides, C. S., 2002, Electrical and optical properties of tin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition, Thin Solid Films, 413, 203-211.
- [28] Gurumurugan, K., Mangalaraj, D., Narayandas, Sa. K., Nakanishi, Y., Hatanaka, Y., 1997, Applied Surface Science, 113/114, 422-425.
- [29] Uplane, M. D., Kshirsagar, P. N., Lokhande, B. J., Bhosale, C. H., 2000, Characteristic analysis of spray deposited cadmium oxide thin films, Material Chemistry and Physics, 64, 75-78.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [30] Kul, M., Zor, M., Aybek, A. S., Irmak, S., Turan, E., 2007, Electrical and optical properties of fluorine-doped CdO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 882-887.
- [31] Ferro, R., Rodríguez, J. A., 2000, Influence of F-doping on the transmittance and electron affinity of CdO thin films suitable for solar cells, 64, 363-370.
- [32] Ramakrishna reddy, K. T., Shanthini, G. M., Jhonston, D., Miles, P. W., 2003, Highly transparent and conducting CdO films grown bu chemical spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 427, 397-400.
- [33] Cruz-Gandarilla, F., Morales-Acevedo, A., Vigil, O., Hesiquio, Garduño, M., Vailant, L., Contreras-Puente, G., 2003, Micro-structural characterization of annealed cadmium-zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis, *Material Chemistry and Physics*, 78, 840-846.
- [34] Ma, D., Ye, Z., Wang, L., Huang, J., Zhao, B., 2003, Deposition and characteristic of CdO films with absolutely (200)-preferred orientation, *Materials Letters*, 58, 128-131.
- [35] Kose, S., Atay, F., Bilgin, V., Akyuz, I, 2009, In doped CdO films: electrical, optical and structural and surface properties, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5260-5266.
- [36] Kim, B.-J., Ok, Y.-W., Seong, T.-Y., Ashrafi, A. B. M. A., Kumano, H., Suemune, I., 2003, Structural properties of CdO layers grown on GaAs (001) substrades by metalorganic moleculer beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 252, 219-225.
- [37] Moholkar, A. V., Agavane, G. L., Pawar, S. M., Sim, K.-U., Kwon, Y.-B., Rajpure, K. Y., Kim, J. H., 2010, Influence of deposition temperature on morphological, optical, electrical and opto-electrical properties of highly textured nano-crystalline spray deposited CdO:Ga thin films, *Applied Surface Science*.
- [38] Ramakrishna Reddy, K. T., Sarvani, C., Miles, R. W., 1998, Characterization of CdO thin films deposited by activated reactive evaporation, *Journal of Crystal Growth*, 184/185, 1031-1034.
- [39] Aksoy, S., Caglar, Y., Ilıcan, S., Caglar, M., 2009, effect of heat treatment on physical properties of CdO films deposited by sol-gel method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5191-5195.
- [40] Kul, M., Zor, M., Aybek, A: S., Irmak, S., Turan, E., 2007, Some structural of CdO:F films produced by ultrasonic spray pyrolysis method, *Thin solid Films*, 515, 8590-8593.
- [41] Ferro, R., Rodríguez, J. A., Vigil, O., Morales- Acevedo, A., 2001, Chemical composition and electrical conduction mechanism for CdO:F thin films deposited by spray pyrolysis, *Materials Science and Engineering*, B87, 83-85.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [42] Benramdane, N., Murad, W. A., Misho, R. H., Ziane, M., Kebbab, Z., 1997, A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO, *Materials Chemistry and Physics*, 48, 119-123.
- [43] Kul, M., Aybek, A. S., Turan, E., Zor, M., Irmak, S., 2007, Effect of doping on the structural properties of the CdO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1927-1933.
- [44] Zheng, B. J., Lian, J. S., Zhao, L., Jiang, Q., 2010, Optical and electrical properties of In-doped CdO thin films fabricated by pulse laser deposition, *Applied Surface Science*, 256, 2910-2914.
- [45] Deokate, R. J., Salunkhe, S. V., Agavane, G.L., Pawar, B. S., Pawar, S. M., Rajpure, K. Y., Moholkar, A. V., Kim, J. H., 2010, Structural, optical and electrical properties of chemically sprayed nanosized gallium doped CdO thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 496, 357-363.
- [46] Deokate, R. J., Pawar, S. M., Moholkar, A. V., Sawant, V. S., Pawar, C. A., Bhosale, C. H., Rajpure, K. Y., 2008, Spray deposition of highly transparent fluorine doped cadmium oxide thin films, *Applied Surface Science*, 254, 2187-2195.
- [47] Şafak, H., 1989, İnce film Cu_x/CdS güneş pilleri, Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi.
- [48] Özbaş, Ö., 1993, Spray-pyrolysis yöntemiyle elde edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi.
- [49] Çağlar, Y., 2001, CdZnSSe yarıiletken filmlerinin bazı elektriksel ve optik özellikleri, Doktora tezi, nadolu Üniversitesi.
- [50] Ilıcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M., 2005, Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen CdZnS filmlerinin yapısal özelliklerine hazırlama parametrelerinin etkisi, C. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 26, Sayı 2.
- [51] Ketenci, E., 2010, CdO:F filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi.
- [52] Durlu, T. N., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim Yayınları, Ankara, 311 s.
- [53] Engin, M., 2006, CuO:Zn filmlerinin ultrasonic kimyasal püskürtme tekniği ile üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi.
- [54] Arabacı, E., 2001, ZnS yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [55] Demir, M., 2005, SnO_2 filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine taban sıcaklığının etkisi, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [56] Khan, M. A. M., Khan, M. W., Ahashan, M., Al Salhi, M. S., Aldwayyan, A. S., 2010, Apply physics A, 100, 45-51.
- [57] Kumaravel, R., Menaka, S., Regina Mary Snega, S., Ramamurthi, K., Jeganathan, K., 2010, Electrical, optical and structural properties of aluminum doped cadmium oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique, Materials Chemistry and Physics, 122, 444-448.
- [58] Dakhel, A.,A., 2009, Bandgap narrowing in CdOdoped with europium, Optical Materials, 31, 691-695.
- [59] Ramakrishna Reddy, K., T., Shanthini, G., M., Jhonston, D., Miles, R., W., 2003, Highly transparent and conducting CdO films grown by chemical spray pyrolysis, Thin Solid Films, 427,397-400.
- [60] Zheng, B., J., Lian, J., S., Zhao, L., Jiang, Q., 2010, Optical and electrical properties of In-doped CdO thin films fabricated by pulse laser deposition, Applied Surface Science, 256, 2910-2914.