

**KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE
CdS İNCE FİLMİNİN ELDE EDİLMESİ VE
BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ramazan DEMİR

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Haziran-2010

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ramazan DEMİR'in “Kimyasal Depolama Yöntemi ile CdS İnce Filminin Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 11/6/2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Muhsin ZOR	
Üye : Prof. Dr. Yücel ŞAHİN	
Üye : Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR	
Üye : Doç. Dr. A. Şenol AYBEK	
Üye : Yard. Doç. Dr. Salih KÖSE	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

*Öğrenim hayatım boyunca üzerimde emekleri olan bütün
hocalarıma;*

*özellikle bana
fiziği sevdiren, liseden Endüstriyel Makineler dersinden,
hocam Hasan SELVİ'ye,*

*meraklı sorularıma sabır, hoşgörü ve ilgiyle cevaplar veren
ve fiziğe ilgimi artıran, lisans öğrenciliğimden, rahmetli
hocam Prof.Dr. Fahri DOMANIÇ'e,*

*matemiği kâbus olmaktan çıkaran, lisans öğrenciliğimden
rahmetli hocam Prof.Dr. Doğan ÇOKER'e,*

*ingilizce öğrenmemde teşviklerini ve cesaretlendirmelerini
gördüğüm hocam Ateş DALYAN'a*

sevgi ve saygılarımla adanmıştır.

ÖZET**Doktora Tezi****KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE CdS İNCE FİLMİNİN ELDE
EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ****Ramazan DEMİR****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Fizik Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR****2010, 97 sayfa**

Kimyasal depolama yöntemi (KDY) ile çeşitli koşullar altında kadmiyum sülfür (CdS) filmleri üretilmiştir. CdS filmleri üretimi için en uygun koşulun; Cd kaynağının 0,2 M derişimli kadmiyum klorür, S kaynağının tiyoüre, sıcaklığın 82 °C, pH 11,5, alttaşın cam ve depolama süresinin 60 dakika olduğu tespit edilmiştir.

350 °C’de filmlerin tavlama hem yapısında hem de yasak band aralığında iyileşmelere neden olmuştur.

Altın elektrotlu düzlemsel yapıdaki CdS filmlerinin I-V karakteristikleri incelendiğinde tavlama öncesi ohmik iletim mekanizmasının baskın olmasına karşın tavlama sonrası Poole-Frenkel etkisinin başlıca mekanizma olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Depolama Yöntemi (KDY), Kadmiyum Sülfür (CdS), Elektriksel Özellikler, Optik Özellikler, Ohmik İletim, Poole-Frenkel Etkisi.

ABSTRACT**PhD Dissertation****THE STUDY ON SOME PHYSICAL PROPERTIES of CdS THIN FILMS
OBTAINED by CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD****Ramazan Demir****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Muhsin ZOR****2010, 97 pages**

CdS films have been produced under various conditions by means of the chemical bath depositions (CBD). The optimum set of these conditions to produce CdS films has been achieved by using cadmium chloride with 0.2 M concentration as Cd source, thiourea as S source in a solution at 82 °C with pH value of 11.5 in 60 minutes on glass substrates.

Annealing of the films at 350 °C has caused relative improvement in both its structure and band gap values.

Considering the I-V characteristics of the CdS films in planar structure with gold electrodes, the dominant mechanism observed to be ohmic conduction prior to annealing, whereas after the annealing the Poole-Frenkel effect became a major mechanism.

Keywords: Chemical Bath Deposition (CBD), Cadmium Sulphide (CdS), Electrical Properties, Optical Properties, Ohmic Conduction, Poole-Frenkel Effect.

TEŞEKKÜR

Bu tezin ortaya çıkmasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışmanım Prof.Dr. Muhsin ZOR’a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının her aşamasında Doç.Dr. A. Şenol AYBEK’in birikimlerinden, eleştirilerinden geniş ölçüde yararlanılmış, faydalı tartışmalar yapılmıştır.

Tez çalışmasının izleyeceği yolun belirlenmesinde Tez İzleme Komitesi’nden Prof.Dr. Yücel Şahin’in tavsiyeleri yararlı olmuştur.

Tez İzleme Komitesi’nden Doç.Dr. Müjdat ÇAĞLAR’ın eleştirileri önem arzemiştir.

Doç.Dr. Metin KUL ve Yrd.Doç.Dr. Evren TURAN’ın görüşleri, tavsiyeleri, tartışmaları yararlı olmuştur. Ayrıca Dr. TURAN’a SEM ve EDX çekimlerinde yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Deney aşamasında Yrd.Doç.Dr. Fatma GÖDE’nin tecrübelerinden faydalanılmıştır. Bilgisayar konusu başta olmak üzere Arş.Gör.Dr. Hasan BİRCAN’ın bilgi ve deneyimleri ve Fen Fakültemiz bilgisayar teknisyeni İsa COŞKUN’un yardımları faydalı olmuştur. SEM çekimindeki yardımları da dahil olmak üzere Arş.Gör. Turan TAŞKÖPRÜ’nün yardımları kolaylık sağlamıştır.

Malzeme Mühendisliği Bölümünün XRD cihazlarını kullanmamız konusundaki izinlerinden, Kimya Bölümünün bazı kimyasal maddelerin temininden, Biyoloji Bölümünden Yrd.Doç.Dr. A. Tansu KOPARAL ve doktora öğrencisi Murat KAYA’nın mikroskop çekimindeki yardımlarından ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünden Arş.Gör. Serdal OKUR’un XRD çekimlerindeki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

SEM çekimi Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu’nun 081029 proje numarası ile alınan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi’ndeki SEM cihazında yapılmıştır.

Öğrenim hayatımın her kademesinde üzerimde emekleri geçen tüm hocalarıma, maddî ve manevî yardım ve desteklerini esirgemeyen anneme ve rahmetli babama saygılarımı ve minnettarlığımı, çalışmam süresince gösterdikleri anlayış ve sabırdan dolayı eşime ve çocuklarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ramazan DEMİR, Haziran 2010 / Eskişehir

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ALT ve ÜST İNDİSLER	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. II-VI Grup Yarıiletken Bileşikler	3
1.3. CdS Bileşiğinin Özellikleri	4
1.4. Amaç.....	5
2. YARIİLETKENLER	6
2.1. Giriş	6
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı	7
2.3. Taşıyıcı Yoğunluğu ve Has Yarıiletkenler	9
2.4. Katkılı (doped), n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler	15
3. YAPISAL ÖZELLİKLER	19
3.1. Giriş.....	19
3.2. X-Işını Kırınımı.....	19
4. ABSORPSİYON	23
4.1. Giriş.....	23
4.2. Temel Absorpsiyon Olayı	24
4.2.1. Doğrudan (direkt) bant geçişi	25
4.2.2. Dolaylı (indirekt) bant geçişi.....	27

4.3. Absorpsiyon Yöntemi İle Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi.....	29
5. DC İLETKENLİK	31
5.1. Giriş	31
5.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar	31
6. ARAŞTIRMA BULGULARI	37
6.1. Kimyasal Depolama Yöntemi.....	37
6.2. Cam Altaşların Hazırlanması.....	39
6.3. Tampon Çözeltinin Hazırlanması	39
6.4. Çözeltilerin Hazırlanması ve İlgili Kimyasal Reaksiyonları	40
6.5. Deneylerin yapılışı ve Üretilen Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri	42
6.5.1. Sonuç	60
6.6. Tavlama İşlemi.....	60
6.7. CdS Filmlerin Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları ve Geçirgenlik Grafikleri.....	64
6.8. CdS Filmlerde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması	69
6.9. Elde Edilen Au-CdS-Au Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri	70
6.10. CdS Filmlerinin Yüzeysel Özellikleri ve Kimyasal Analizleri.....	75
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	86
KAYNAKLAR.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun (elmas yapılı) enerji-bant diyagramı (McKelvey, 1966).....	8
2.2. Has bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları.....	9
2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu.....	10
2.4. (a) İletkenlik ve valans bandları, (b) Dağılım fonksiyonu, (c) Elektronlar ve holler için durum yoğunlukları.....	12
2.5. Has yarıiletkenlerde ($m_e^* = m_h^*$) Fermi enerji seviyesi	15
2.6. a) Fosfor katkılı silisyum kristali, b) Katkılanmadan sonra donör enerji seviyesi	16
2.7. a) Bor katkılı silisyum kristali, b) Katkılanmadan sonra akseptör enerji seviyesi	17
2.8. a) Has, b) n-tipi ve c) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri	18
3.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması.....	21
4.1. Yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu	25
4.2. Yarıiletkende doğrudan (direkt) bant geçişi	26
4.3. Yarıiletkende dolaylı (indirekt) bant geçişi.....	28
4.4. Bir yarıiletken materyalde absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden yasak enerji aralığının belirlenmesi.....	29
5.1. Metal- n tipi yarıiletken kontağının enerji bant diyagramı ($\phi_M > \phi_S$)	33
5.2. Metal- n tipi yarıiletken ohmik kontağının enerji bant diyagramı ($\phi_S > \phi_M$)	34
5.3. a) Donör tipi yüzey durumlarının b) akseptör tipi yüzey durumlarının metal-(n-tipi) yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi.....	35
6.1. Deney 1: Cd kaynağının belirlenmesi deneyi için XRD desenleri	44
6.2. Deney 2: Cd kaynağının derişiminin belirlenmesi deneyi için XRD desenleri.....	46
6.3. Deney 3: Depolama süresinin belirlenmesi deneyi için XRD desenleri	48
6.4. Deney 4: Çözelti sıcaklığının belirlenmesi deneyi için XRD desenleri.....	50
6.5. Deney 5: Tampon çözeltinin pH değerinin belirlenmesi deneyi için XRD	

desenleri.....	52
6.6. Deney 6: Cd kaynağının derişiminin belirlenmesi (II) deneyi için XRD	
desenleri.....	54
6.7. Deney 7: Alttaşın belirlenmesi deneyi için XRD desenleri.....	56
6.8. Deney 8: Sülfür kaynağının belirlenmesi deneyi için XRD desenleri	59
6.9. a, b. Tavlama öncesi ve 350 °C tavlama sonrası XRD desenleri.....	61
6.9. c. 550 °C tavlama sonrası XRD deseni	62
6.10. Tavlama öncesi absorbands grafiğı.....	65
6.11. Tavlama öncesi Eg belirleme grafiğı	65
6.12. 350 C tavlama sonrası absorbands grafiğı.....	66
6.13. 350 C tavlama sonrası Eg belirleme grafiğı	67
6.14. 550 C tavlama sonrası absorbands grafiğı.....	68
6.15. 550 C tavlama sonrası Eg belirleme grafiğı	68
6.16. Düzlemsel formda oluşturulan MSM yapının şematik görünüşü	69
6.17. Ohmik iletim için akım-voltaj karakteristiğı	70
6.18. Tavlama öncesi akım-voltaj karakteristiğı	71
6.19. 350 C tavlama sonrası akım-voltaj karakteristiğı	72
6.20. Poole-Frenkel Emisyonu	73
6.21. Tavlama öncesi SEM görüntüleri	76
6.22. 350 C tavlama sonrası SEM görüntüleri	77
6.23. 550 C tavlama sonrası SEM görüntüleri	79
6.24. Tavlama öncesi EDX görüntüleri	81
6.25. Tavlama öncesi EDX görüntüleri (II)	82
6.26. 350 C tavlama sonrası EDX görüntüleri	83
6.27. 350 C tavlama sonrası EDX görüntüleri (II)	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı IIB-VIA bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300K).....	4
4.1. Bir yarıiletken materyalde n üs değerine karşılık gelen geçişler	30
6.1. Deney 1: Cd kaynağının belirlenmesi	43
6.2. Deney 2: Cd kaynağının derişiminin belirlenmesi.....	45
6.3. Deney 3: Depolama süresinin belirlenmesi	47
6.4. Deney 4: Çözelti sıcaklığının belirlenmesi.....	49
6.5. Deney 5: Tampon çözeltinin pH değerinin belirlenmesi.....	51
6.6. Deney 6: Cd kaynağının derişiminin belirlenmesi (II)	53
6.7. Deney 7: Alttaşın belirlenmesi	55
6.8. Deney 8: Sülfür kaynağının belirlenmesi.....	57

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

KDY	: Kimyasal Depolama Yöntemi
$\text{\AA}$	: Angstrom
a; c	: Kristalografik örgü sabitleri
d	: Kristal düzlemleri arası uzaklık
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_c	: İletim bandı enerji seviyesi
E_v	: Valans bandı enerji seviyesi
E_F	: Fermi enerji seviyesi
e	: Temel yük
$f(E)$	: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
k_B	: Boltzman sabiti
E	: Enerji
T	: Sıcaklık
E_c	: İletim bandı enerji seviyesi
E_d	: Katkılı yarıiletkende donör enerji seviyesi
Φ	: İş fonksiyonu
E_{F_i}	: Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi
$g_c(E)$	: İletim bandındaki elektron durum yoğunluğu fonksiyonu
$g_v(E)$	: Valans bandındaki hol durum yoğunluğu fonksiyonu
n	: İletim bandındaki elektronların yoğunluğu
p	: Valans bandındaki hollerin yoğunluğu
m_e^*	: İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
m_h^*	: Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
N_a	: Katkılı yarıiletkende akseptör yoğunluğu
N_c	: İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu
N_d	: Katkılı yarıiletkende donör yoğunluğu
$n_i(T)$	: Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu
N_V	: Valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğu
E_H	: Hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisi

ε_0	: Serbest uzayın permitivitesi
ε_r	: Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
E_d	: Donör enerji seviyesi
E_a	: Katkılı yarıiletkende akseptör enerji seviyesi
$\vec{E}$	: Elektrik alan
$\vec{v}$	: Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende taşıyıcıların sürüklenme hızı
ν	: Işık frekansı
t	: Zaman
n_o	: Kırılma indisi
T	: Geçirgenlik
θ	: Kırılma açısı
D	: Tanecik büyüklüğü
B	: Yansıma düzlemine ait pikin radyan cinsinden yarı pik genişliği
I_0	: Materyale gelen ışının şiddeti
I_T	: Ortamdan geçen ışının şiddeti
Δx	: Absorpsiyona uğrayan materyalin kalınlığı
α	: Lineer absorpsiyon katsayısı
ΔI	: Δx kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddetindeki azalma
R	: Yansıma
I	: Film içine giren ışık miktarı
λ_g	: Gelen fotonun dalgaboyu
c	: Işık hızı
h	: Planck sabiti ($\hbar = h / 2\pi$)
E_f	: Fonon enerjisi
ϕ_m	: Metalin iş fonksiyonu
ϕ_s	: Yarıiletkenin iş fonksiyonu
ϕ	: Potansiyel engel yüksekliği
$\vec{J}$	: Akım yoğunluğu
E_t	: Tuzak enerji seviyesi
β_s	: Schottky emisyonu için alan düşürme sabiti

β_{PF}	: Poole-Frenkel emisyonu için alan düşürme sabiti
τ	: Taşıyıcıların çarpışmaları arasında geçen süre
μ_e	: Elektron mobilitesi
μ_h	: Hol mobilitesi
$\vec{v}_e$	: Elektronların sürüklenme hızı
$\vec{v}_h$	: Hollerin sürüklenme hızı
σ	: Elektriksel iletkenlik (öziletkenlik)
l	: Elektrot boyu
d'	: Kontaklar arası mesafe
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
EDX	: X-ışınları enerji dağılımı

ALT VE ÜST İNDİSLER

a	: Akseptör
e	: Elektron
d	: Donör
f	: Fonon
h	: Hol
i	: Has (intrinsic)
*	: Etkin
k	: Katkılı
m	: Metal
s	: Yarıiletken
em	: Emisyon
abs	: Absorpsiyon

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Yarıiletkenlerin tarihi Tomas Seebeck'e kadar uzanır. 1821'de alman fizikçi Tomas Seebeck yarıiletken materyallerin örneğin kurşun sülfür (PbS)'ün olağandışı özelliklerini farketmiştir. 1839'da Edmond Becquerel aynı elektrolit içine batırılmış iki elektrotdan biri üzerine ışık düşürüldüğü zaman bunlar arasında bir potansiyel farkının meydana geldiğini gözlemiştir. 1873'de İngiliz mühendis W. Smith bir yarıiletken materyal olan selenyum'un öz direncinin ışığa karşı çok duyarlı olduğunu keşfetmiştir. 1875 yılında Werner von Siemens ve 1878 yılında Alexander Graham Bell yarıiletkenlerin ilk uygulamalarını gerçekleştirmişlerdir. 1883 yıllarında Faraday, gümüş sülfatın direncinin sıcaklık ile değişim katsayısının negatif olduğunu keşfetmiştir. 1915 yıllarına doğru galen detektörler kullanılmaya başlanmıştır. 1920 de selenyum ve bakır oksit detektörler hizmete girmiştir. 1923 de Schottky kuru doğrultucuların teorisini yayınlamıştır ve bu, yarıiletkenlerin teorik incelenmesinde ilk adım olmuştur. İkinci dünya savaşında radarın gereksinmelerinin bir sonucu olarak yarıiletken diyotlar yeni bir gelişme alanı bulmuştur. 1958 de Amerika Birleşik Devletlerinde, Brattain ve Bordein tarafından nokta temaslı transistör keşfedilmiştir. Az sonra Shockley yüzey temaslı transistörü gerçekleştirmiştir. Bu sonuncu tip transistörün geliştirilmesi durmamıştır (Shur 1996; Oral, 1979; Teichholtz, 1967).

Yarıiletkenlerin uygulamada yaygın kullanım alanları vardır. Elektronik ve bilgisayar teknolojisindeki hızlı gelişmeler sayesinde yarıiletkenlerin özelliklerinin araştırılması mümkün olmuştur. Katıhal Fiziğinin en çok araştırma dalları arasında ince film teknolojisi ve bu filmlerin özellikleri önemini devam ettirmektedir. İnce filmler detektörler, güneş pilleri, görüntülü aletlerde ekran gibi her türlü elektronik ve diğer aygıtlarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Turan, 2007). Birçok uygulamalarda, maliyeti azaltmak veya süregelen minyatürleşmeye ulaşmak için, artan sayıda, özel uygulama entegreli anahtarlar kullanılmaktadır (Tietze ve ark. 1999).

Çağlar öncesinden bugüne kadar çeşitli yöntemlerle elde edilen ince katı filmler, bugünkü teknolojik gelişmeye erişilmesinde çok önemli rol oynamıştır. İlk, asal metallerin ince filmleri, cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmıştır. Sonra, gümüş tuzları kullanılarak, cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. Dövülerek elde edilen en ince altın yaprağına ait kalınlık $1-2 \times 10^3 \text{ \AA}$ mertebesinde dir. 19. yüzyıldan bu yana, bilimsel çalışmaların sonucu olarak, ince film elde etme yöntemlerinde artışlar olmuştur. İlk film, " elektroliz " yöntemi ile elde edilmiştir. Daha sonra, sırasıyla, Bunsen " kimyasal reaksiyon " yöntemiyle, Grove " glow-discharge sputtering " yöntemiyle, Faraday " asal gaz içerisinde buharlaştırma " yöntemiyle, Nahnvold ve Kundt" Joule ısıtması" yöntemiyle ince katı filmler elde etmişlerdir (Zor, 1982).

Yarıiletken ince filmler, tek katlı epitaksiyel, çok katlı epitaksiyel ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı yöntemle elde edilmektedirler. İlk iki yöntemle elde edilen filmler, ileri teknolojiyle birlikte maliyeti çok büyük miktarda artırmaktadırlar. Pratik ve düşük maliyetle elde edilen ise polikristal filmlerdir ve elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodedektörler gibi teknolojik birçok uygulamaları vardır. Bundan dolayı araştırmalar polikristal filmler üzerinde yoğunlaşmıştır (Koelmans, 1971; Lokhande ve Pawar, 1982).

Yarıiletken filmler çeşitli yöntemlerle elde edilmektedir. Yarıiletken filmlerin elde edilmesinde vakumda buharlaştırma (Wood ve ark. 2000), rf sputtering (Tsai ve ark. 1996), kimyasal depolama yöntemi, elektro çöktürme (Ilieva ve ark. 1999), elektrotsuz depolama ve kimyasal püskürtme (Okuyama ve ark. 1997) gibi değişik yöntemler de kullanılmaktadır.

Yarıiletken teknolojisine dayalı olarak üretilen fotovoltaik (PV)'ler ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren bir güneş elektrik üreticidir. Son otuz yılda yapılan araştırmalar daha düşük maliyetle üretilen yeni materyallerin, yeni devrelerin ve yeni üretim yöntemlerin keşfine yol açmıştır. Fotovoltaiklerin endüstrideki üretim ve satışı dünya genelinde 5 milyar amerikan dolarına ulaşmıştır. 2003 yılı içerisinde 740 megawatlık PV modülleri dağıtımı gerçekleştirilmiştir (Surek, 2004).

1.2. II-VI Yarıiletken Bileşikler

En önemli ikili yarıiletken bileşikler değişik elementlerden oluşmaktadır ve bunlardan birisi de II B - VI A grup yarıiletken bileşiklerdir. Bu grup içindeki yarıiletken bileşikler genellikle, M gibi daha elektropozitif bir element ile X gibi daha elektronegatif bir elementin oluşturduğu MX biçimindeki bileşikler kapsamaktadır. Zn, Cd ve Hg gibi periyodik tablonun II B grubu elementlerini (M) ve S, Se ve Te gibi VI A grubu elementlerini (X) içeren bileşikler II-VI grup bileşiklerini oluşturmaktadır (Smith, 1990; Kalvius ve ark., 1985; Turan, 2007).

II B - VI A grubunda yeralan ikili bileşikler, 1,8 - 4 eV arasında olmak üzere oldukça geniş optik bant aralığına sahiptirler. Bundan dolayı, geniş bant aralıklı yarıiletken materyaller olarak bilinirler. Bu gruba giren materyallere ait özellikler ve elde edilmelerinde kullanılan hızlı ve gelişmiş yöntemler nedenleriyle gelişmiş optoelektronik aletlerin yapımında araştırmacıların ilgisini çekmektedirler. II-VI grup bileşikleri, genellikle kübik, hekzagonal ya da kaya tuzu (rocksalt) yapılarında kristallenmektedir. Tüm II-VI bileşikli yarıiletkenlerin en genel karakteristik özelliği uygun şartlar sağlandığında hekzagonal yapıda kristallenmek yönünde eğilimli olmalarıdır (Nag, 1980). Bu bileşiklerden olan ZnS, ZnSe, CdS ve CdTe çinko blend (ZnS) yapıda oluşmaktadırlar (Feigolson ve ark. 1977; Pradhan ve ark., 2007; Turan, 2007).

II-VI bileşikleri görünür bölgede optoelektronik devrelerde kullanılmaktadır (Bhushan ve Sharama, 1990). II-VI bileşiklerinin lüminesans özelliği titreşim durumları ve kristaldeki enerji taşınimleri hakkında bilgi edinilmesinde büyük faydalar sağlamaktadır.

Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri Çizelge 1.l'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı IIB-VIA bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300K) (Fahrenbuch, 1977).

Materyal	İletkenlik tipi	Eg (eV)
CdO	n	2,45
CdS	n	2,42
CdSe	n	1,70
CdTe	n	1,47
ZnS	n	3,60
ZnO	n	3,20
ZnSe	n	2,67
ZnTe	p	2,25
ZnSSe	n	3,12
ZnCdS	n	2,80

1.3. CdS Bileşiğinin Özellikleri

CdS bileşiğini kimyasal püskürtme yöntemi ile ilk olarak Chamberlin ve Skarman elde etmişlerdir. CdS bileşiği kübik veya hekzagonal kristal yapıda oluşabilir. Hekzagonal kristal yapı için CdS bileşiğinin yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 2,42eV; 0 K'te 2,582eV, yoğunluğu $4,82\text{gcm}^{-3}$ ve örgü sabitleri $a=4,1348\text{\AA}$ ve $c=6,477\text{\AA}$ 'dur. Kübik kristal yapıda oluşan CdS bileşiği için örgü sabiti $a=5,832\text{\AA}$ ve yoğunluğu $4,826\text{gcm}^{-3}$ tür (Kittel, 1986, 1996; Lide, 1998).

CdS bileşiğinin 300 K sıcaklığındaki öz direnci 10^7 (ohm.cm) – 10^{-1} (ohm.cm) arasında değişmektedir (Sze, 1985). Aynı sıcaklıkta mobilite değeri (drift mobility) elektron için $\mu_n=340$ ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$), hol için $\mu_p=50$ ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)'dir (Sze, 1985).

Yapılan bir çalışmada, oda sıcaklığında iletkenliği 10^{-1} (ohm.cm)⁻¹ olan CdS kristaline indiyum donör katkılандığında, iletkenliğinin 20 (ohm.cm)⁻¹ değerine arttığı görülmüştür (Kwok ve Bube, 1973).

CdS bileşiğine $3 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ In katkılандığında yasak enerji aralığı 2.42eV değerinden 2.60eV değerine çıkmıştır. Aynı durumda, 10^3 ohm.cm değerinden daha büyük olan öz direnci ise, 5×10^{-3} ohm.cm değerine kadar azalmıştır (Kim ve ark., 1993).

CdS filmindeki Cd:S oranı arttıkça, öz direnç ve taşıyıcı yoğunluğu azalmakta, mobilite ise artmaktadır (Kolhe ve ark., 1985).

CdS bileşiğindeki Cl, Br, I, Al, Ga ve In katkısı iyonizasyon enerjisi 0.03eV olan sıg donör; Cu ve Ag katkısı ise derin akseptör olarak yapıda bulunur (Wu ve Bube, 1974).

CdS bileşiklerindeki taşıyıcı aktivasyon enerjileri düşük sıcaklık bölgesi için (77-165K) 0,01-0,07eV, yüksek sıcaklık bölgesi için (225-320K) ise 0,144-0,2eV değerleri arasında değişmektedir. Bu enerji seviyeleri donör enerji seviyeleri olarak değerlendirilmiş ve yoğunluk değerlerinin de 1×10^{16} - $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ arasında değiştiği bulunmuştur (Dawar ve ark., 1991; Ratnallignam, 1986). CdS ile yapılan diğer bir çalışmada ise, iletim bandının altında 0.3-0.5eV enerji seviyesinde yer alan ve yoğunlukları 1×10^{14} - $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ arasında değişen tuzak enerji seviyeleri bulunmuştur (Partain, 1988).

1.4. Amaç

Bu çalışmanın amacı ucuz ve pratik bir yöntem olan kimyasal depolama yöntemi ile CdS filmlerini elde etmek için uygun koşulları tespit etmek ve (elde edilen filmlerin) yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini incelemektir.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Katılar; iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere elektriksel özelliklerine göre üç grupta incelenirler. Yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği yalıtkanlara göre daha iyi, iletkenlere göre ise daha zayıftır.

İletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak artması yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en önemli özelliktir. İletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Mutlak sıfır sıcaklıkta yarıiletkenler yalıtkandır. Isıl ıyırılma ile erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda da elektriksel iletkenlik göstermeleri yarıiletkenlerin uygun yasak enerji aralıklarına sahip olmalarından dolaydır. Yarıiletkenlerde, ısı ıyırılma yoluyla, sıcaklık arttıkça elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar hem de elektronların valans bandında bıraktıkları boşluklar (holler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Yarıiletkenlerin özdirençlerinin sıcaklığa bağlı olarak azalması yarıiletkenleri metallerden ayırt eden en önemli özelliklerden biridir. Bundan dolayı, bu tür materyaller, yarıiletken olarak bilinirler.

Yarıiletkenler ve yalıtkanlar arasında kesin bir ayırım yoktur. Fakat, en önemli yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının 2 eV'dan az olduğu belirtilmektedir (Ashcroft ve Mermin, 1976).

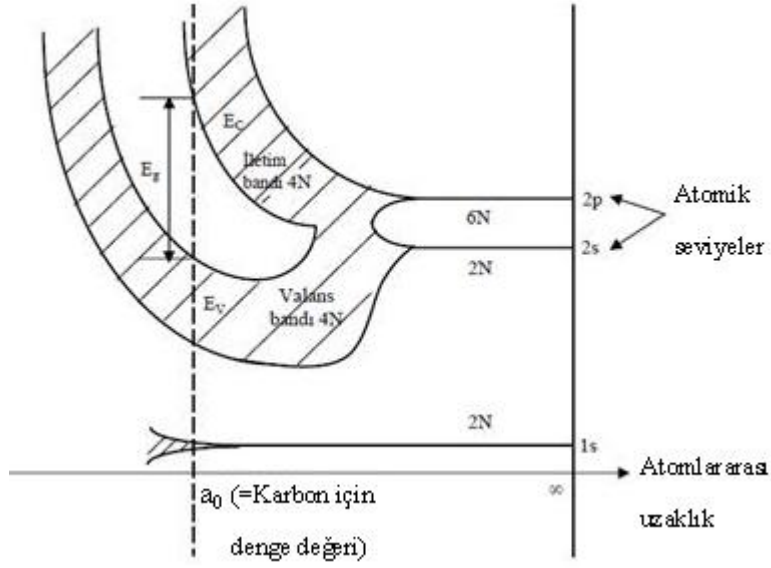
Özdirençlerine göre, oda sıcaklığında, metallerinki 10^{-8} - 10^{-4} Ωcm arasında, yarıiletkenlerinki 10^{-2} - 10^9 Ωcm arasında yalıtkanlarıinki ise 10^9 - 10^{20} Ωcm arasında değişmektedir. Bu sınırlar kesin belirlenmemekle beraber özdirençleri 10^9 Ωcm ' den büyük olan maddelere yalıtkan denilirse mutlak sıfır sıcaklıkta saf yarıiletkenlerin çoğu yalıtkan olurlar (Kittel, 1986, 1996).

Silisyum ve germanyum özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletken elementlerdir. Bu elementler periyodik tablonun IV. grup elementleri olarak bilinir. Yine bu gruptaki elementlerden karbon, elmas yapıda iken yalıtkan; kalay da gri kalay yapısında iken yarıiletken özellik gösterirler. IV. Grup elementleri kovalent bağ yapısına sahip kristallerdir, bu atomları bir arada tutan bağ kovalent bağlıdır. Yarıiletkenlerin diğer bir sınıfını da III-V ikili bileşikler oluşturur. Periyodik tablonun III. grubundan bir elementle V. grubundan bir elementin bir araya gelmesiyle oluşan bileşiklere III-V ikili bileşikler denir. Buna örnek olarak GaAs,

GaP, InSb, InAs anılabilir. III-V bileşikleri kübik yapıda kristallenirler. III-V bileşiklerindeki bağlanma tipi de ağırlıklı olarak kovalenttir. II-VI bileşiklerinde ise bağlanma iyonik ve kovalenttir. Bu bileşikler hem kübik (sphalerite) hem de hekzagonal (wurtzite) yapıda kristallenirler. CdS, CdZnS, ZnS, CdSSe bileşikleri bu grubun önemli bileşikleridir (Omar, 1975; Durlu, 1992; Özkan, 2007).

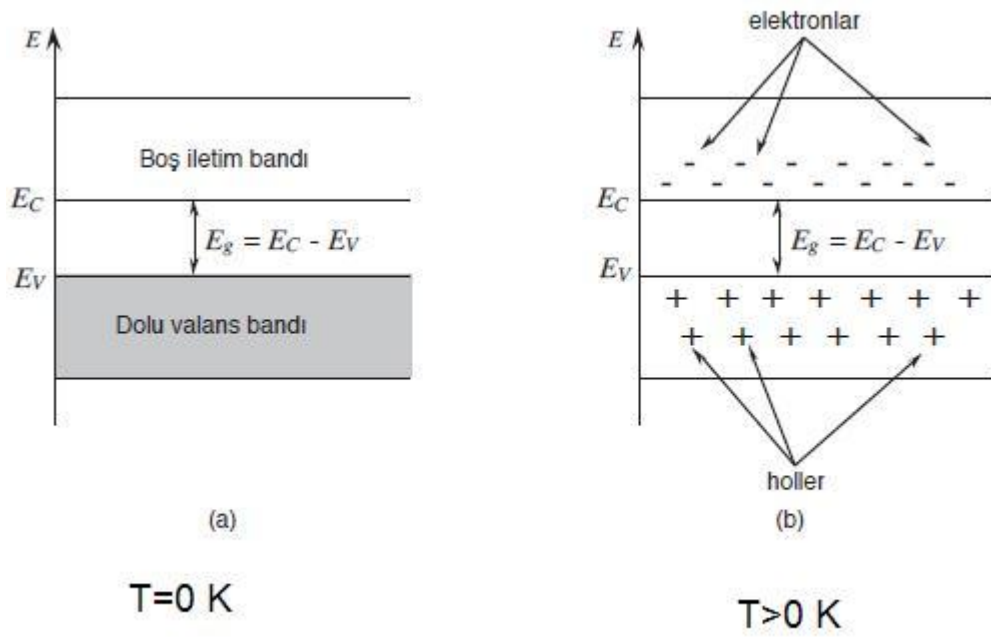
2.2 Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

Katılardaki enerji bantları çok sayıdaki atomun bir araya gelmesi sonucu oluşur. Bağımsız atomlar birbirlerinden sonsuz uzaklıktaymış gibi bulunurlar ve her bir atomun kendine ait bir enerji seviyesi vardır. Pauli dışarlama ilkesine göre elektronlar bu enerji seviyelerinde dizilirler. Örneğin karbon (C) atomu 6 elektrona sahiptir. Karbon atomu için elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. En dış yörüngede s durumunda 2 tane ve p durumunda 2 tane olmak üzere 4 tane valans elektronu vardır. Serbest haldeki atomlar kristali oluşturmak için birbirlerine yaklaştığında, en dış yörüngelerden başlayarak elektronların dalga fonksiyonları üst üste binecektir (Pankove, 1971; Dikici, 1993). Elektronlar aynı anda iki atoma birden ait olacaktır, fakat böyle bir durum Pauli dışarlama ilkesine aykırı olacağından elektronlardan birinin kuantum durumunun farklı olması gerekecektir. Böylece başlangıçta bağımsız olan atomların elektron enerji seviyeleri, birbirlerine yaklaştığında yarılmalara uğrayacaklardır. Yarılmış olan enerji seviyeleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Bu farkın çok küçük olması nedeniyle, yarılmış olan seviyelerin oluşturduğu enerji aralığı sürekli bir yapı olarak kabul edilerek enerji bandı adını alır. Elektron durumlarının enerji dağılımı, atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Şekil 2.1’de karbon (elmas yapılı) kristali için bant yapısının oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun (elmas yapılı) enerji-bant diyagramı (Mckelvey, 1966)

Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı, mutlak sıfır sıcaklıkta tümüyle dolu elektronik durumlardan oluşan bir valans bandı, mutlak sıfırda tümüyle boş bir iletim bandı ve bu iki bant arasında dar bir yasak enerji aralığı şeklindedir. Yarıiletkenler, mutlak sıfırda iletim bandında hiç elektron bulunmayıp valans bandı da tam dolu olduğundan dolayı mükemmel bir yalıtkandır (Şekil 2.2.a). Bununla beraber, daha yüksek sıcaklıklarda, valans bandından birkaç elektron en az yasak enerji aralığına eşit ısı enerjisi temin ederek daha önce boş olan iletim bandına geçebilir (Şekil 2.2.b). Valans bandında kalan, hol adı verilen pozitif yüklü boş durumlar da iletkenliğe katkıda bulunurlar. Artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin sayısı artacağından dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olacaktır (McKelvey 1966; Ibach ve ark. 2006; Zor, 1991, 1998).



Şekil 2.2. Has bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları (Zor,1998).

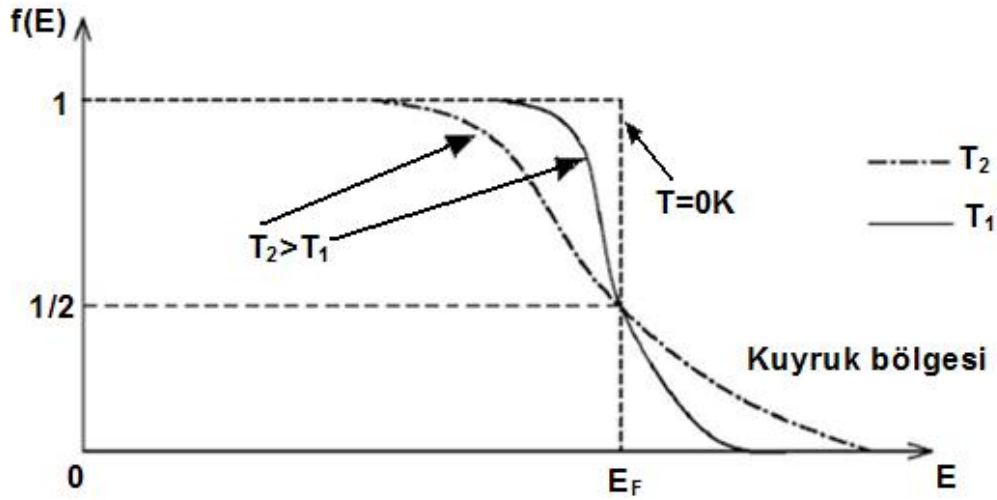
2.3 Taşıyıcı Yoğunluğu ve Has Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerdeki holler ve elektronlar genel olarak serbest taşıyıcı ya da kısaca taşıyıcı olarak adlandırılır. Birim hacimdeki taşıyıcıların sayısı, yarıiletkenin önemli bir özelliğidir ve yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirler. Taşıyıcı yoğunluğunu belirlemek için basit istatistiksel sonuçlardan yararlanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, sistem T sıcaklığında olduğunda elektronun E enerji seviyesini işgal etme olasılığını verir ve bu dağılım fonksiyonu (2.1) bağıntısı ile verilir:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right]} \quad (2.1)$$

Burada; E_F , Fermi enerji seviyesi
 k , Boltzmann sabitidir.

Bu fonksiyon T sıcaklığında elektronun E enerji düzeyinde bulunma olasılığını verir. Bu fonksiyonun farklı T sıcaklıklarına göre değişimi ise Şekil 2.3'teki gibidir:



Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Omar 1975, Stretmann 1980 ve Tang 2005)

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuna göre sıcaklık arttıkça E_F Fermi enerji seviyesinin altındaki daha küçük enerjili işgal edilmemiş bölge daha büyük olacaktır. Yani yüksek enerjili durumların doldurulma ihtimâli, sıcaklık arttığı için artmaktadır. Sıcaklık göz önüne alınmadığında, ($E=E_F$) Fermi enerji seviyesinde $f(E)=1/2$ 'dir. Yani Fermi enerji seviyesinin doldurulma olasılığı $1/2$ 'ye eşittir. ($E-E_F \gg kT$) olması durumunda denklem (2-1)'de verilen Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür:

$$f(E) = \exp\left[-\frac{E - E_F}{kT}\right] \quad (2.2)$$

Buna göre iletim bandındaki elektronların yoğunluğu hesaplanabilir. $g_c(E)$ elektron için durum yoğunluğu olmak üzere $(E, E+dE)$ enerji aralığı bölgesindeki durumların yoğunluğu $g_c(E)dE$ 'ye eşit olur. Bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı $f(E)$ olmak üzere bu enerji aralığı bölgesinde bulunan elektronların yoğunluğu $f(E)g_c(E)dE$ olur.

İletim bandındaki $g_e(E)$ durum yoğunluğu

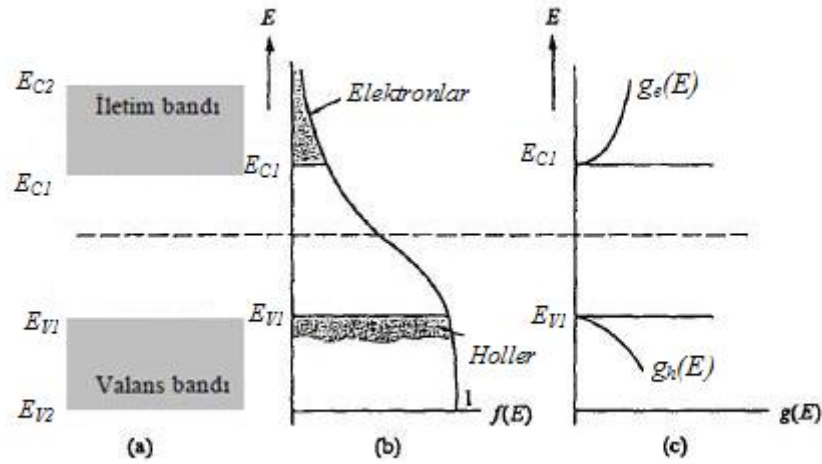
$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (2.3)$$

bağıntısı ile verilir. Burada m_e^* kütlesi iletim bandındaki elektronların etkin kütlesini, $\hbar$ sabiti h Planck sabitinin 2π 'ye bölümü, E herhangi bir andaki enerjiyi E_g ise yasak enerji aralığını temsil eder.

İletim bandındaki n elektron yoğunluğu ise (2.2) bağıntısı kullanılarak aşağıdaki bağıntı ile verilir:

$$n = \int_{E_{c1}}^{E_{c2}} f(E) g_e(E) d(E) \quad (2.4)$$

Buradaki integral sınırları, E_{c1} ve E_{c2} , iletim bandının alt ve üst enerji değerleridir. Aşağıdaki şekilde dağılım fonksiyonu ve durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimleri verilmiştir.



Şekil 2.4. (a) İletkenlik ve valans bandları, (b) Dağılım fonksiyonu, (c) Elektronlar ve holler için durum yoğunlukları: $g_e(E)$ ve $g_h(E)$, (Omar, 1975).

İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu $g_e(E)$ 'nin (2.3) bağıntısı ile verildiği yukarıda değinilmişti.

Valans bandının üst sınırı sıfır enerji kabul edilip denklem (2.4)'teki E_{C1} ve E_{C2} sınırları yerine, sırasıyla E_g ve ∞ değerleri kullanılarak ve (2.3) bağıntısı (2.4)'te yerine yazılarak, elektron yoğunluğu ifadesi

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_F/k_B T} \int_{E_g}^{\infty} (E - E_g)^{1/2} e^{-E/k_B T} dE \quad (2.5)$$

olarak elde edilecektir. Sınır değerlerine göre integral alındığında elektron yoğunluğu n ,

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_g - E_F}{k_B T} \right)} \quad (2.6)$$

olacaktır ve N_C

$$N_C = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.7)$$

olarak alındığında

$$n = N_C e^{-\left(\frac{E_g - E_F}{k_B T} \right)} \quad (2.8)$$

olarak bulunacaktır. Burada N_c , iletim bandındaki elektronlar için etkin durum yoğunluğudur. (2.8) denkleminde üstel olmayan N_c terimi üstel olan terime göre sıcaklıkla daha yavaş bir şekilde değişir (Nag, 1980; Omar, 1975).

Benzer şekilde valans bandındaki hol yoğunluğu p ise

$$p = \int_{E_{v1}}^{E_{v2}} (1 - f(E)) g_v(E) dE \quad (2.9)$$

bağıntısı ile verilir. (2.9) bağıntısındaki $g_v(E)$ valans bandındaki holler için durum yoğunluğu, $g_v(E)dE$, holler için $(E, E+dE)$ enerji aralığı bölgesindeki durumların yoğunluğu, E_{v1} ve E_{v2} ise valans bandının alt ve üst sınır değerleridir. Bu durumların her birinin doldurulma olasılığı $(1 - f(E))$ 'ye sahip olduğu için, bu enerji bölgesinde bulunan hollerin yoğunluğu $(1 - f(E))g_v(E)d(E)$ 'ye eşit olacaktır. Böylelikle valans bandındaki hol yoğunluğu p ,

$$p = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_F - E_v}{k_B T} \right)} \quad (2.10)$$

olur ve N_v

$$N_v = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.11)$$

olarak alındığında

$$p = N_v e^{-\left(\frac{E_F - E_v}{k_B T} \right)} \quad (2.12)$$

olarak bulunur. Burada N_v valans bandındaki holler için etkin durum yoğunluğunu ve m_h^* kütlesi ise holün etkin kütesini göstermektedir (Mckelvey, 1966 ; Omar, 1975).

Elektron yoğunluğu ile hol yoğunluğu birbirine eşit olması durumunda yarıiletken has bir yarıiletkendir. Çünkü valans bandındaki bir elektron, ısı uyarılmayla iletim bandına çıkarsa valans bandında bu elektrona karşılık sadece bir tane hol oluşur. Bu nedenle iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n), valans bandındaki hol yoğunluğu (p)'ye eşit

$$n = p \quad (2.13)$$

ve çarpımları verilen sıcaklıkta sabit olup

$$np = n_i^2(T) \quad (2.14)$$

ile verilir. Bu (2.14) eşitlik bir yasa eşitliğidir ve Mass-action yasası olarak adlandırılır. Burada $n_i(T)$, verilen bir yarıiletken için özgül (intrinsic) taşıyıcı yoğunluğudur ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Elektron ve hollerin taşıyıcı yoğunlukları için bulunan bağıntıları eşitlik (2.13)'te yerleştirilirse, taşıyıcı yoğunluğu $n_i(T)$,

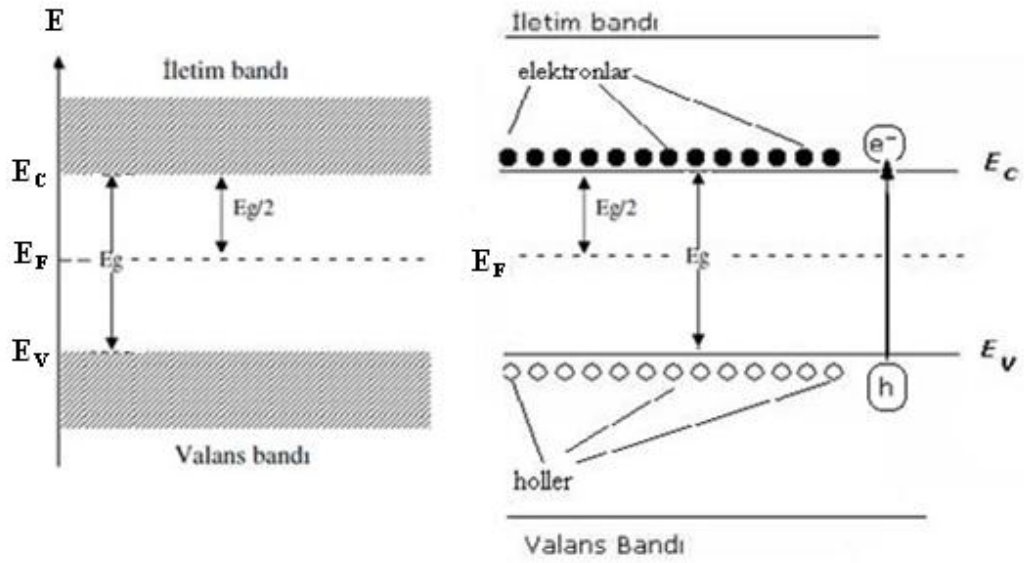
$$n_i(T) = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2.15)$$

bağıntısı haline gelecektir. Verilen bir yarıiletkende yasak enerji aralığı ve etkin kütleler belli ise taşıyıcı yoğunluğu yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonu olacaktır.

Bir katının elektronlarının mutlak sıfır sıcaklıkta Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye E_F Fermi enerji seviyesi denilir. Has yarıiletkenlerde elektron ve hol yoğunlukları eşit olacağından, (2.8) ve (2.12) denklemleri (2.13) denkleminde yerine yazıldığında Fermi enerji düzeyi E_{Fi} ,

$$E_{Fi} = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.16)$$

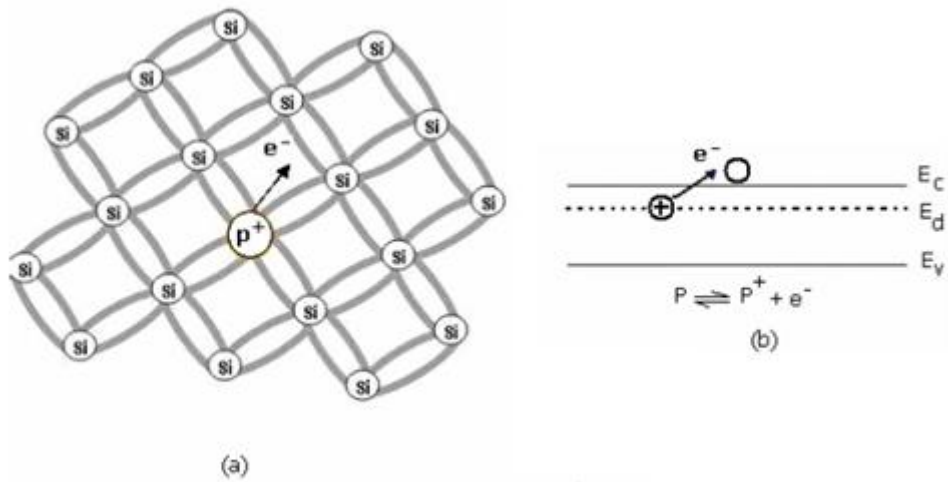
ile verilir. Elektron ve hol etkin kütleleri birbirine eşit alındığı ($m_e^* = m_h^*$) has bir yarıiletkende Fermi enerji seviyesi Şekil 2.5'te görüldüğü gibi yasak enerji aralığının tam ortasında olacaktır (Anderson, 1981; Zor, 1991).



Şekil 2.5. Has yarıiletkenlerde ($m_e^* = m_h^*$) Fermi enerji seviyesi, (Blakemore, 1985; Zor, 1991).

2.4. Katkılı (doped) Yarıiletkenler

Yarıiletkenleri has (intrinsic) ve katkılı (extrinsic) yarıiletkenler olmak üzere iki grupta incelemek mümkündür. Silisyum kristali, silisyum (Si) atomlarının birbirleriyle kovalent bağ yaparak her Si atomunun dört komşusu olacak şekilde oluşur. Silisyum kristalindeki bir Si atomunun yerine periyodik tablonun V. grup elementlerinden fosfor (P) atomu katkılандığında, fosforun beş adet dış kabuk elektronundan dört tanesi kovalent bağda kullanılır ve beşinci elektron çok düşük bir enerjiyle fosfora bağlı kalır (Şekil 2.6.a). Bu beşinci elektron gereksinim duyduğu kadar enerjiyi ortamdan aldığı anda iletim bandına geçer. Bu enerjinin değeri silisyumun yasak enerji aralığı olan 1,1 eV'a göre oldukça küçüktür. Fosforun beşinci elektronunu vermesinden dolayı iletim bandında elektron artışından söz etmek mümkün iken valans bandında ise hol artışından söz etmek mümkün değildir.

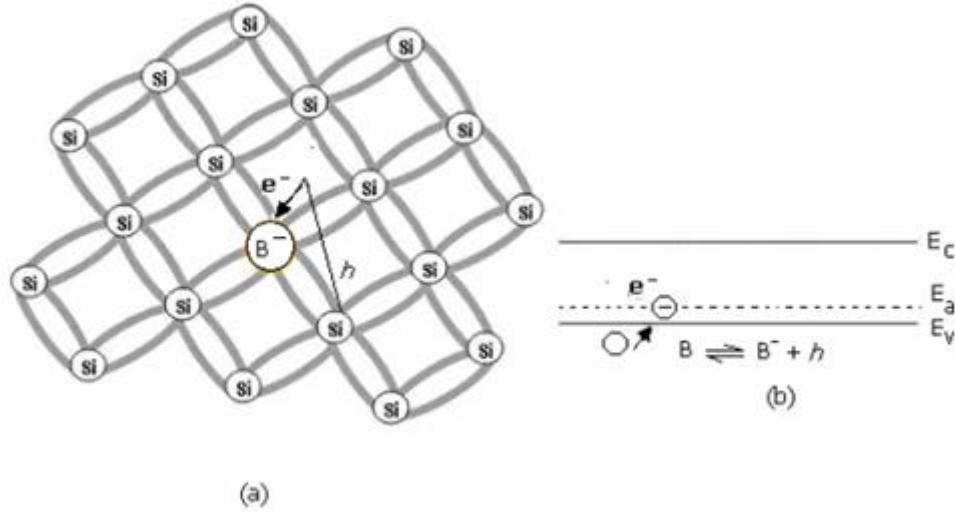


Şekil.2.6. (a) Fosfor (P) katkılı silisyum (Si) kristali. Fosforun beşinci elektronu fosfora zayıf bir kuvvetle bağlıdır. (b) Katkılamadan sonra E_d donör enerji seviyesi iletim bandına yakındır, (Zor, 1991; Wang, 1989; Blakemore, 1985; Özkan, 2007).

Bu şekilde fosfor katkılanarak yarıiletkendeki elektron yoğunluğu hol yoğunluğuna göre daha büyük olmaktadır ve bu tür yarıiletkenlere n tipi yarıiletken denilmektedir. n tipi yarıiletkenlerdeki fazladan olan elektronlar iletkenliği sağlamaktadır. Fosfor gibi ortama elektron veren atomlara da donör atomu denilmektedir ve enerji seviyeleri ise E_d ile gösterilmektedir. n tipi yarıiletkenlerde E_d enerji seviyesi valans bandından uzak, iletim bandına yakındır (Şekil 2.6.b) ve Fermi enerji seviyesi ise iletim bandına daha yakındır.

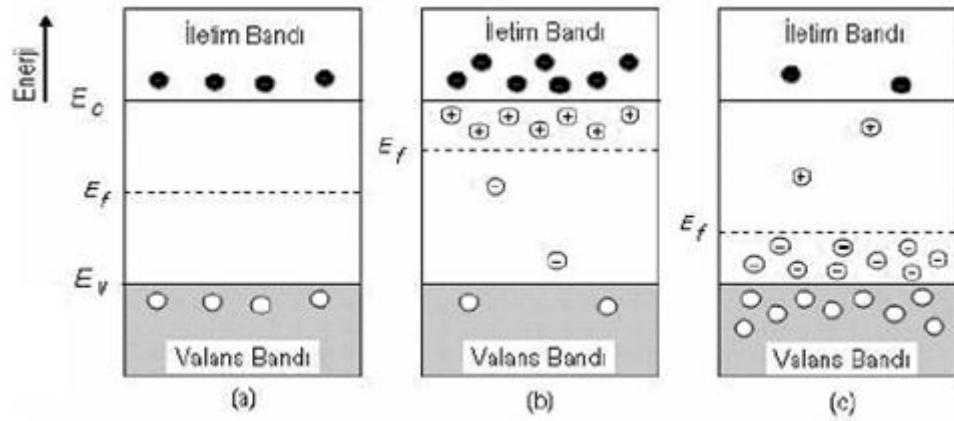
Silisyum kristalindeki bir Si atomunun yerine periyodik tablonun III. grup elementlerinden bor (B) katkılıandığında, borun üç tane dış elektronu olması sonucu, B-Si bağlarından birinde bir tane boş durum açıkta kalır (Şekil 2.7.a). Bu eksik elektron valans bandından yani Si-Si kovalent bağından bir elektron alınarak doldurulur ve bunun için gerekli enerji oldukça küçüktür. Bor atomu bu durumda elektron kabul edici anlamında akseptör adını alır ve enerji seviyeleri E_a ile gösterilir. Valans bandında bu şekilde hol oluşması karşılığında iletim bandına elektron çıkmaz. Buna göre yarıiletkende bu tür katkı yoğunluğunu arttırarak valans bandındaki hol yoğunluğu artmış olur. Böyle yarıiletkenlere p tipi yarıiletken adı verilir. Burada da iletkenlik katkı miktarına bağlı olarak artış gösterir. p tipi yarıiletkenlerde iletkenliği çoğunlukla holler sağlamaktadır. Bu tip

yarıiletkenlerde E_a enerji seviyesi iletim bandından uzak, valans bandına yakındır (Şekil 2.7.b) ve Fermi enerji seviyesi ise valans bandına daha yakındır.



Şekil.2.7. (a) Bor (B) katkılı silisyum (Si) kristali. Bora bağlı boş durum Si-Si bağından bir elektronla doldurulur. (b) Katkılamadan sonra E_a akseptör enerji seviyesi valans bandına yakındır, (Zor, 1991; Wang, 1989; Blakemore, 1985; Özkan, 2007).

Has yarıiletken iken yarıiletkenlerin iletkenlikleri en düşük durumdadır. n tipi veya p tipi bir yarıiletkeni has yarıiletken haline dönüştürmek mümkündür. Örneğin n tipi bir yarıiletkene akseptörler katkılarak has duruma, biraz daha katkılarak da p tipine dönüştürmek olasıdır. Aynı yarıiletkene donör katkılanmaya devam edildiğinde tekrar has ve tekrar n tipi yarıiletken elde etmek olasıdır. Has, n ve p tipi yarıiletkenlerin enerji-bant diyagramları aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil.2.8. (a) Has bir yarıiletkende Fermi Enerji Düzeyi yasak enerji aralığının tam ortasındadır (b) n tipi bir yarıiletkende Fermi enerji seviyesi valans bandından uzaklaşarak iletim bandına yaklaşır (c) p tipi bir yarıiletkende ise Fermi enerji seviyesi iletim bandından uzaklaşarak valans bandına yaklaşır (Blakemore, 1985; Özkan, 2007).

Yarıiletken teknolojisinde çok önemli olan bu katkılama işlemi entegre devre elemanlarının büyük ve önemli bir kısmının üretilmesinde kullanılmaktadır (Zor, 1991, 1998).

3. YAPISAL ÖZELLİKLER

3.1. Giriş

Atomların üç boyutlu uzayda periyodik dizilmeleriyle oluşturdukları katı yapı kristal olarak tanımlanabilir. Kristal katıların yapısı hakkında bilgi edinebilmek için, numune mikroskopik ve makroskopik olarak incelenmelidir. Görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklarla kıyaslandığında oldukça büyük olduğundan kristalin yapısını inceleme çalışmalarında görünür ışık kullanılamaz. Bunun yerine, numunenin kristal yapısını incelemek için, dalga boyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan x-ışını, nötron ve elektronlar kullanılır. Fakat bunların içinde en fazla kullanılanı x-ışınlarıdır (Cullity ve Stock, 2001).

X-ışını kırınım desenlerini (XRD:X-ray diffraction) kullanarak kristal yapının varlığı ve kristal yapı içerisindeki atomların dizilişleri ilk kez 1912 yılında Max von Laue tarafından incelenmiştir. Laue'nin yaptığı bu deneyler sayesinde hem x-ışınlarının dalga karakterine hem de atomların bir kristal içerisinde periyodik düzene sahip olduğu kanıtlanmıştır.

XRD veya elektron kırınım yöntemlerinin mineralojik tanımlama prensipleri aynıdır ve her bir kristal maddenin kendisine has atomik dizilimlerine göre x-ışınları veya elektronları karakteristik bir düzen içinde saçılması esasına dayanır. Analizi yapılan numunelerin XRD kırınım desenleri çekilerek ASTM (American Society for Testing and Materials) indeks kartları ile karşılaştırılarak değerlendirilmeleri yapılır.

3.2. X-Işını Kırınımı

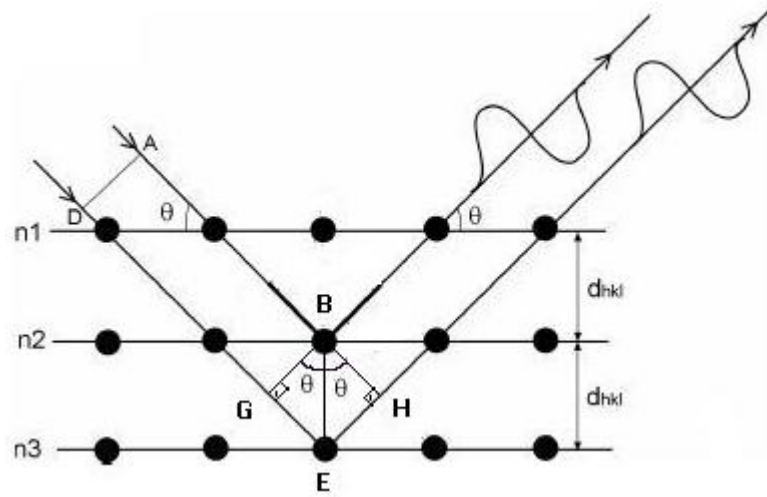
X-ışınlarının kırınımından yararlanılarak materyallerin kristal yapıları belirleme çalışmaları yapılmaktadır. Bununla ilgili kristal çalışmalarında 0.2 Å ile 2.5 Å arasındaki dalga boylu x-ışınları kullanılır. Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyu ile ters orantılıdır ve enerjisi $E = hc / \lambda$ 'dır, dalga boyu ise 0.1 Å ile 100 Å arasında değişir.

Laue'nin kristali belirlemek için yaptığı deneyleri inceleyen W.L. Bragg 1912 yılında Laue deneyini başarılı bir şekilde analiz etmiş ve kırınım için gerekli

koşulları belirlemiştir. Bu sayede daha sonraki yıllarda da bazı kristal yapılar ilk olarak kusursuz bir şekilde analiz edilmiştir.

Materyalin üzerine gönderilen x-ışınları belirli geometrik koşulların gerçekleşmesi durumunda kristalde kırınımına uğrarlar. Bir kristal üzerine gönderilen x-ışını kristaldeki atomlara ait elektronları aynı frekansta titreşmeye zorlar. Böylelikle kristaldeki elektronlar her yönde aynı dalga boyunda ışın yayınlayacaklardır. Kristalde bulunan her atoma ait bütün elektronlar x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışıma yaparlar. Aynı frekansta ışıma yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışımlar bazı yönlerde yapıcı girişim yaparak birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise yıkıcı girişim yaparak zayıflatırlar.

W.L. Bragg bir kristalden kırınım olayının açıklamasını doğru biçimde yapmıştır. Kırınım olayı Şekil 3.1’de gösterildiği gibi kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlem tabakalarından yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir. Kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalga boylu x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, kristale giren x-ışınları düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır. Yansıyan bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı ya da yıkıcı yönde etkilerler. Girişim yapıcı ise A ve D nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır (Serway and Jewett, 2003).



Şekil 3.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması

$$\text{Yol Farkı} = \overline{GE} + \overline{EH} = d\sin\theta + d\sin\theta$$

ile verilir. Buradan

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerektiği görülür. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada, d kristal düzlemleri arası uzaklığı, n bir tam sayı olmak üzere yansıma mertebesini, λ ise ışının dalga boyunu göstermektedir. Kırınımına uğrayan ışının şiddeti hızla azaldığından x-ışınları kristalografisinde genellikle $n=1$ alınır.

Bir kristalde x-ışınları kırınımının gerçekleşebilmesi Bragg yasası sınırları içinde mümkündür. Bragg yasasının koşulları sağlandığında üç farklı yöntemle x-ışınları kırınımından veri elde etmek olasıdır. Bu yöntemler Laue, döner kristal ve toz yöntemleridir.

Laue yönteminde kristal sabit tutulmak suretiyle değişen dalga boylarında x-ışınları gönderilerek kırınım koşulları sağlanır. X-ışınları demeti olarak beyaz ışınım yani bir x-ışını tüpünden elde edilen sürekli spektrum kullanılır. Laue yöntemi iki değişik şekilde uygulanır. Birinci metotda kristal üzerine x-ışınları gönderilir ve kristal tarafından kırınımına uğrayan ışınlar kristali geçerek ekrana yani film plağı üzerine düşer. İkinci yöntemde ise ortasından bir delik açılarak hazırlanmış film plağı x-ışınları kaynağı ile kristal arasına konur ve kırınımına uğrayan ışınlar ekrana yani film plağı üzerine düşerler. Sonuçta kristaldeki her bir

düzlem takımı için Bragg yasasını karşılayacak bir beyaz ışıyım dalga boyu olacaktır. Film plakalarından kristalin yönelmesi, içerisindeki kusurlar gibi özellikler Laue desenleri yardımıyla bulmak mümkündür. Numune olarak yaklaşık 1 mm boyutlarında tek kristal kullanılır.

Döner kristal yönteminde ise monokromatik (tek dalga boyulu) x-ışınları kullanılırken kristal belirlenmiş bir eksen etrafında döndürölerek Bragg yasasını gerçekleyen açılarda kırınımın oluşması sağlanır. Bu yöntemde tek bir kristal, bir ekseni veya önemli bir kristallografik doğrultusu, monokromatik x-ışını demetine dik olarak yerleştirilir ve silindirik bir film kristalin etrafına sarılır. Kristal seçilen bir eksen etrafında döndürölürken filmin ekseni kristal ekseni ile çakışmalıdır. Kırınımın gerçekleşmesi halinde film üzerinde düzenli lekeler meydana gelecektir. Bu metodun diğer metotlara göre en üstün özelliği ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımalarının birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir. Dezavantajı ise, kristal yapıya ait eksenlerden birinin bilinmesi zorunluluğudur. Eğer kristal yapısı bilinmeyen bir numune üzerinde çalışılıyorsa, eksenlerden birini belirlemek uzun zaman alabilir.

Toz yönteminde ise incelencek kristal çok ince toz haline getirilmeli ve monokromatik x-ışınları demetinin içine yerleştirilmelidir. Her bir toz parçası üzerine düşen demete göre keyfi bir şekilde yönelmiş küçük bir kristaldır. Bu durumda Bragg yasasını sağlayan örgü düzlemlerinde kırınım oluşur. Bu yöntemde toz numune merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüp içine konulur. Kırınım desenleri film üzerine kaydedilir ve bu film tüpün dönme ekseni ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir. Çok büyük sayıdaki küçük kristal taneleri dönen tüpte rastgele yönelirler ve hemen her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterince kristal tanesi bulunur. Tüpün içindeki numune tüple birlikte tüpün ekseni etrafında döndürölürse her yeni durum için başka kristal taneleri kırınım konumuna gelir. Tozun tamamı düşünöldüğünde bir eksen etrafında değil fakat bütün mümkün eksenler etrafında döndürölün bir tek kristale denk gelir. Kristal yapı önceden bilinirse örgü sabitleri duyarlılıkla belirlenebilir. Toz yönteminin diğer yöntemlere göre en büyük üstünlüğü ise tek kristal kullanmadan kırınım desenlerini bulmaya izin vermesidir (Cullity ve Stock, 2001; Meschede, 2006; Dikici, 1993).

4. ABSORPSİYON

4.1. Giriş

Absorpsiyon spektrumu ölçülerek bir yarıiletkenin bant aralığı kolaylıkla belirlenebilir. Absorpsiyon, bir materyale gelen elektromanyetik dalganın materyalde bulunan elektriksel yükler ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır (Pankove, 1971).

Bir materyal için temel absorpsiyon sınırı o materyalin karakteristik özelliğidir. Bundan dolayı bir madde absorplayıcı olarak kullanılırsa ve bu maddenin absorpsiyon ışının dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülürse absorpsiyon sınırı belirlenebilir.

Absorpsiyon sürecinde enerjisi bilinen bir foton bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Absorpsiyon spektrumunda enerji seviyeleri arasında tüm izinli geçişler yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir.

x kalınlığında bir materyal üzerine I_0 şiddetinde bir ışın gönderildiğinde bu materyali geçen I ışını arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntı ile verilir:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.1)$$

Burada:

I, x kalınlıklı materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini,
 I_0 , materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddetini,
 α , lineer absorpsiyon katsayısını göstermektedir.

α , lineer absorpsiyon katsayısı, materyalin yapısına, kalınlığına ve materyale gönderilen elektromagnetik dalganın dalga boyuna bağlıdır. Eşitlik (4-1)'den görüldüğü gibi lineer absorpsiyon katsayısı arttıkça materyalden geçen I ışın şiddeti de o derece azalacaktır (Pankove, 1971).

4.2 Temel Absorpsiyon Olayı

Temel absorpsiyon olayında yarıiletken üzerine gelen fotonlar valans bandındaki elektronlar tarafından absorblanır ve bu elektronlar sökülerek iletim bandına geçerler (Şekil 4.1.). En önemli absorpsiyon olayı olması nedeniyle “temel absorpsiyon” olayı olarak adlandırılır. Temel absorpsiyon, absorpsiyonda hızlı bir artış olarak kendini gösterir ve yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır (Omar, 1975).

Temel absorpsiyon olayının gerçekleşebilmesi için absorbe edilen fotonun enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da bu değerden daha büyük olmalıdır. Bu durumda gelen fotonun frekansı ν ,

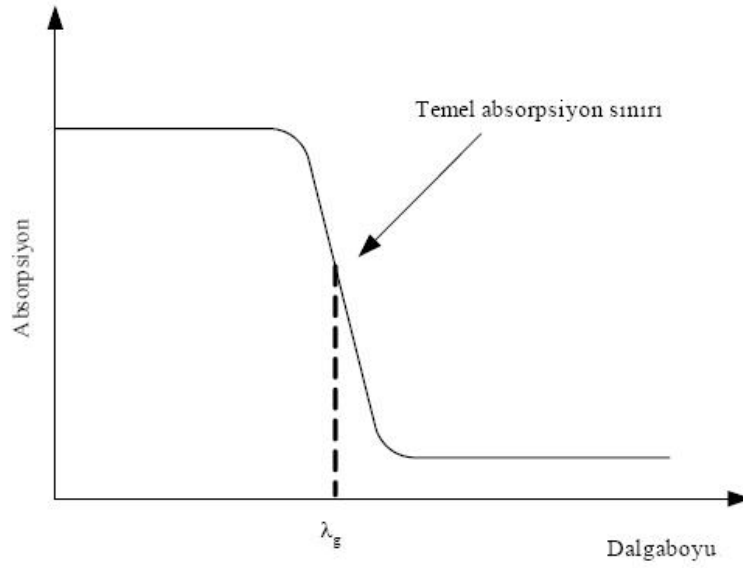
$$\nu \geq E_g / h \quad (4.2)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Gelen fotonun dalga boyu λ_g

$$\lambda_g \leq hc / E_g \quad (4.3)$$

olur. Burada, h Planck sabitini, c ışık hızını, E_g ise yarıiletkenin yasak enerji aralığını göstermektedir.

Şekil 4.1’de yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumunda temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılan λ_g dalgaboyu değerine yakın dalgaboylarından başlayarak sürekli olarak artar. Bunun nedeni materyalin bu sınır dalgaboyu değerine kadar iyi bir soğurucu olmasından dolayıdır. λ_g ’den sonra yarıiletkendeki absorpsiyon değeri temel absorpsiyon sınırından sonra daha küçük dalga boylarında bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir absorplayıcı, λ_g dalga boyundan büyük dalga boylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.



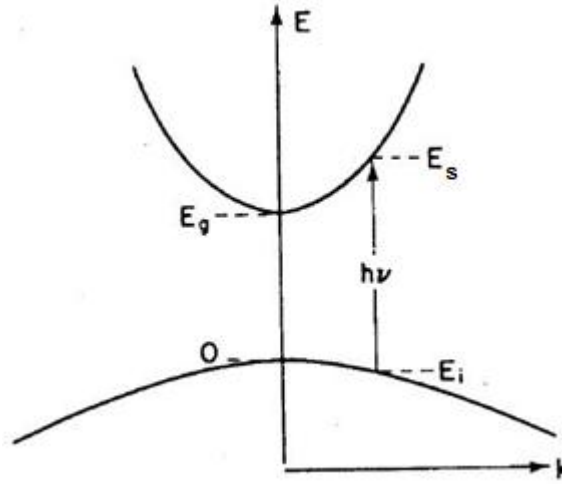
Şekil.4.1. Yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumu

Bir yarıiletkenin temel absorpsiyon sınırında doğrudan (direkt) ve dolaylı (indirekt) bant geçişi olmak üzere iki geçiş meydana gelir. Bu geçişlerde kullanılan yollar farklı olmakla birlikte elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler. Ayrıca bant uzantıları arasında da geçişler olabilir.

4.2.1. Doğrudan (direkt) bant geçişi

Bir yarıiletken materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı $\vec{k}$ değerine sahip olabilir ($\Delta\vec{k} = 0$, $\Delta\vec{k} = \vec{k}_{son} - \vec{k}_{ilk}$) yani doğrudan bant geçişi valans bandında bulunan bir elektronun momentumunda bir değişiklik olmaksızın iletim bandına geçmesi ile meydana gelir (Kittel ve Fong, 1988).

Böyle bant türlerine doğrudan bant denir ve böyle bir maddede valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçmesi olayı “doğrudan geçiş” olarak adlandırılır.



Şekil 4.2. Yarıiletkenlerde doğrudan bant geçişi (Pankove 1971)

Şekil 4.2' de görüldüğü gibi momentumun korunduğu iki doğrudan vadi arasındaki geçişler incelendiğinde, ilk durum enerji seviyesi E_i ile son durum enerji seviyesi E_s arasındaki ilişki,

$$E_s = h\nu - |E_i| \quad (4.4)$$

ile verilir.

Parabolik bantlarda, E_s son durum enerji seviyesi ile E_g yasak enerji aralığı arasındaki fark alınarak ilk enerji seviyesi elektronlar için,

$$E_s - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (4.5)$$

bulunur ve

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad \text{dir.} \quad (4.6)$$

E_i ve E_s ifadeleri eşitlik (4.4)' te yerine yazıldığında,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (4.7)$$

ifadesi elde edilir. Doğrudan bant geçişinde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı α , gelen foton enerjisine

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (4.8)$$

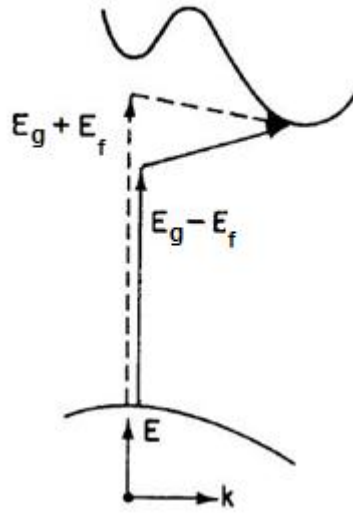
ifadesi ile bağlıdır. Bu eşitlikte A^* ,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (4.9)$$

ifadesi ile verilen bir sabite eşittir (Pankove 1971). Denklem (4.8) ile verilen absorpsiyon katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ifadede, n üs indisi, izinli doğrudan geçiş için $n=1/2$ ve izinsiz doğrudan geçiş için $n=3/2$ değerlerini alır (Pankove 1971; Mott ve Davis 1971).

4.2.2. Dolaylı (indirekt) bant geçişi

Yarıiletkenlerde valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu enerji-momentum uzayında aynı $\vec{k}$ değerine karşılık gelmiyorlarsa ($\Delta\vec{k} \neq 0$) bu durumda elektron valans bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan bir geçiş yapamaz ancak dolaylı bir geçiş yapar. Aşağıdaki şekilde dolaylı bant geçişi gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Yarıiletkenlerde dolaylı bant geçişi (Pankove 1971)

($\Delta \vec{k} \neq 0$) olduğu bantlara dolaylı bant denilmektedir. Dolaylı bantlar arasında geçişlere dolaylı bant geçişi denir (Kittel ve Fong, 1988). Dolaylı bant geçişlerinde enerji korunur fakat momentumun da korunabilmesi için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir. Bu iki geçiş türü

$$h\nu_{\text{em}} = E_s - E_i + E_f \quad (\text{fonon emisyonu için}) \quad (4.10)$$

$$h\nu_{\text{abs}} = E_s - E_i - E_f \quad (\text{fonon absorpsiyonu için}) \quad (4.11)$$

eşitlikleri ile verilir.

Burada E_f , fononun enerjisidir. Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı ($h\nu \geq E_g - E_f$ için)

$$\alpha_{\text{abs}}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) - 1} \quad (4.12)$$

eşitliği ile verilir. Fonon emisyonlu geçişler için absorpsiyon katsayısı

($h\nu \geq E_g + E_f$ için)

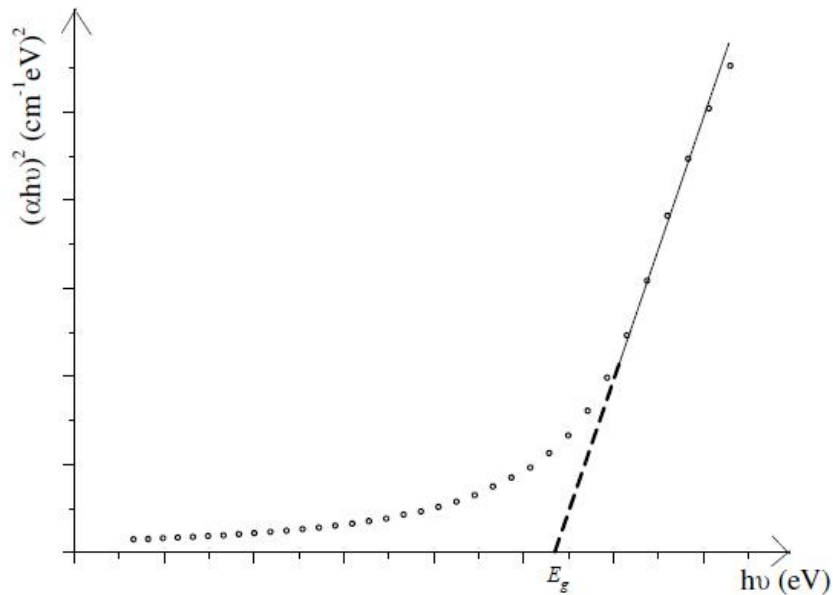
$$\alpha_{em}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)} \quad (4.13)$$

eşitliği ile verilir.

Denklem (4.12) ve (4.13) ile verilen ifadelerde, izinli dolaylı geçiş için $n=2$ ve izinsiz dolaylı geçiş için $n=3$ değerlerini alabilen bir sabittir (Pankove 1971; Mott ve Davis 1971).

4.3 . Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının saptanmasında optik absorpsiyon yöntemi en sık kullanılan yöntemdir. Bu yöntemle hem yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının hem de bant geçişlerinin belirlenmesi yaygın olarak kullanılır. Absorpsiyon yöntemiyle materyalin yasak enerji aralığını bulmak için öncelikle $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişimi grafiği çizilir (Şekil 4.4). Değişimin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da kestiği noktaya karşılık gelen enerji değeri o materyale ait yasak enerji aralığını verir.



Şekil 4.4. Bir yarıiletken materyalde absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden yasak enerji aralığının belirlenmesi.

Daha önce değinildiği gibi absorpsiyon katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ilişkide n olarak ifade edilen n değeri yarıiletken materyalin bant tipi hakkında bilgilenmemizi sağlar. n doğrudan bant geçişinde izinli geçiş için $1/2$ ve yasaklı geçiş için $3/2$, dolaylı bant geçişinde izinli geçiş için 2 ve yasaklı geçiş için 3 değerlerine sahiptir ve aşağıdaki çizelgede de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Bir yarıiletken materyalde n üs değerine karşılık gelen geçişler.

n	Doğrudan Bant Geçışı	Dolaylı Bant Geçışı
İzinli	$1/2$	2
Yasak	$3/2$	3

5. DC İLETKENLİK

5.1. Giriş

Metal kontaklar oluşturarak bir yarıiletken materyalin akım voltaj grafiği elde edilerek elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinmek mümkündür. Farklı iş fonksiyonlarına sahip altın, gümüş, bakır, indiyum gibi materyaller metal kontak olarak kullanılır. Materyalden bir elektron koparabilmek için gerekli minimum enerji miktarına iş fonksiyonu denir ve ϕ ile sembolize edilir (Sze, 1981).

5.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar

Metal-yarıiletken doğrultucuları üzerine ilk bilimsel araştırmalar, toplam direncin uygulanan voltajın polaritesine ve yüzey şartlarının ayrıntılarına bağlı olduğuna dikkat eden 1874 de Braun'un çalışmalarına dayanır (Sze, 1981; Teichholtz, 1967; Braun 1874). Metal-yarıiletken doğrultucu eklemleri Schottky engel diyodu olarak adlandırılır. Kısmen az katkılanmış yarıiletkenle kontak yapan bir metalin doğrultucu kontak oluşturması mümkündür. Bir p-n eklemine metal p bölgesinin yerini alır. Ancak buna rağmen Schottky engel diyodundaki akım mekanizması p-n eklem diyodundakinden farklıdır. 1900'lü yılların başlarında kullanılan ilk pratik yarıiletken aygıtlardan biri metal-yarıiletken diyoduydu. Bu diyot "nokta kontak diyodu" olarak da bilinir ve yarıiletken yüzeye bir metalik kontak telin dokundurulmasıyla yapılır. Özellikleri birbirlerinin aynı olan nokta temaslı diyotların gerçekleştirilmeleri çoğu kez zor olduğundan, 1950 lerde bunların yerine çoğu yerde p-n eklemli diyotlar kullanılmaya başlandı (Yang, 1978, 2008; Neamen, 1997).

Diğer bir kontak türü olan elektriksel kontaklar genellikle yalıtkan veya yarıiletken materyal ve metal arasındaki kontak olarak tanımlanır. Bunların işlevi yük geçişini ya mümkün kılmaktır yada engellemektir. Elektriksel kontaklara örnek vermek gerekirse metal-elektrolit kontak ve elektrolit-yalıtkan veya elektrolit-yarıiletken kontaklar verilebilir. Bu tür elektriksel kontaklar yaygın olarak kullanılır. Elektriksel kontaklar hetero eklemlerdir. Fakat normal olarak iki farklı yarıiletkenin, iki farklı metalin ve yarıiletken-yalıtkanın oluşturduğu kontakları içermez. Elektrolit ve elektrolit olmayan katılar arasındaki kontağın elektriksel performansı temel olarak elektrolitteki iyonlar ve katıdaki enerji seviyeleriyle ilişkili enerji seviyeleri arasındaki elektron değiş-tokuş tepkimesine dayanır. Elektrolitlerin iyonları ve katıların yüzeyleri

arasındaki taşıyıcıların böyle sürekli bir değiş-tokuşu için denge dinamiktir. Dinamik dengedeki ileri ve ters tepkimelerin oranı eşittir. Elektrolit kontakların bu tipi belirli bir katı için uygun bir elektrolit seçmek suretiyle yük geçişine izin verir veya engeller (Kao ve ark. 1979).

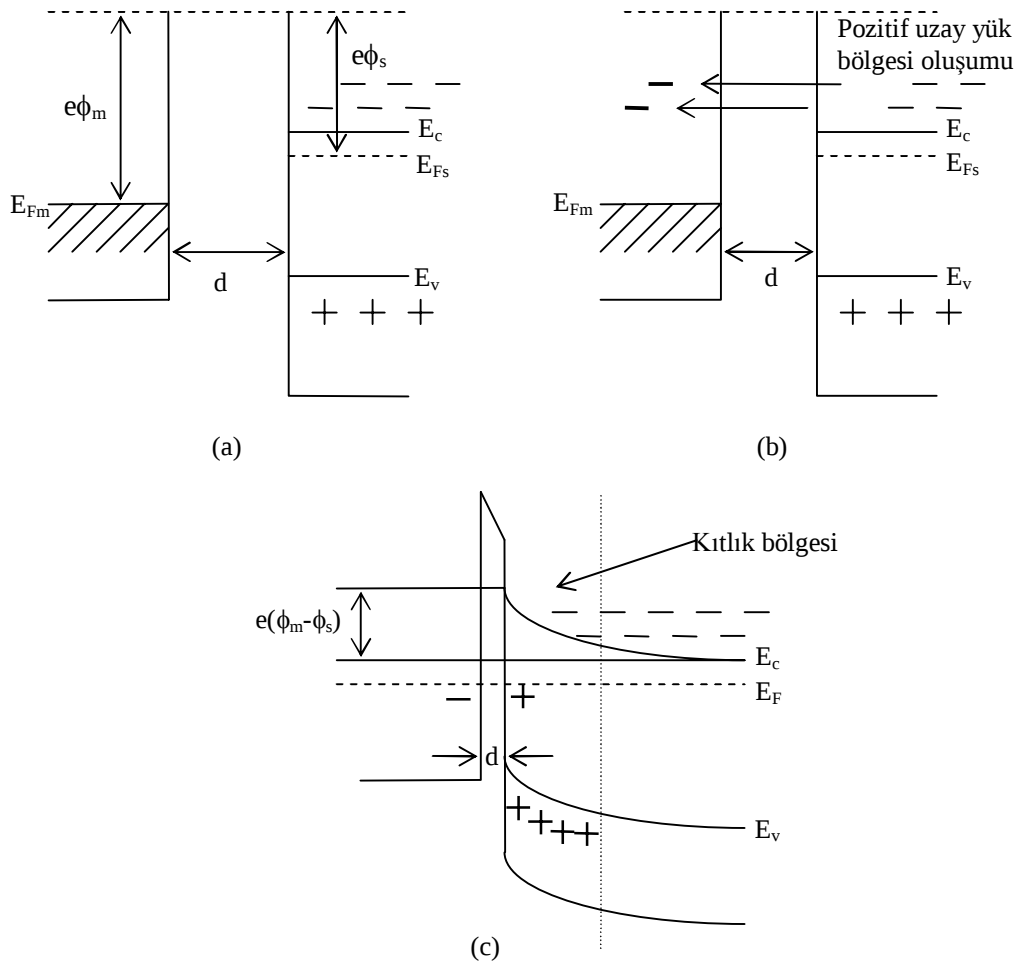
1931'de Wilson, yarıiletkenlerin iletim teorisini katıların bant teorisine dayandırarak formüle ettikten sonra bu teori metal-yarıiletken kontaklara uygulanmıştır.

1938'de Schottky, potansiyel engelini, yarıiletkenlerdeki durgun uzay yüklerinden, bir kimyasal tabaka olmaksızın, tek başına doğabileceği fikrini öne sürmüştür. Bu düşünceden doğan model, Schottky engeli olarak bilinir (Sze, 1981).

Doğru akım ve mikrodalga uygulamalarında ve diğer temel fiziksel parametrelerin analizinde araçlar olarak önemlerinden dolayı metal-yarıiletken kontaklar yaygın olarak çalışıl原因lmıştır. Metal-yarıiletken kontaklar, özellikle, bir alan-etkin transistörün kapı elektrotu olarak MESFET'lerde, drain ve kaynak kontakları olarak MOSFET'lerde, yüksek-güç IMPATT osilatörler için elektrotlar olarak, bir transferred-elektron aygıtında üçüncü terminal olarak, ve fotodetektörler ile güneş pilleri olarak kullanılmıştır (Sze, 1981).

Metal-yarıiletken kontaklar, yarıiletkenin iş fonksiyonunun, metalin iş fonksiyonundan büyük veya küçük olmasına göre iki şekilde oluşur. Şekil 5.1'de metal ile n-tipi yarıiletken arasındaki kontak görülmektedir. Burada metalin iş fonksiyonu $e\phi_m$ yarıiletkenin iş fonksiyonu $e\phi_s$ 'den büyüktür. Şekil 5.1a'da metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyük olduğu için, metalin Fermi enerji seviyesi yarıiletkenin Fermi enerjisinden $e(\phi_m - \phi_s)$ kadar aşağıdadır. İki materyal arasındaki uzaklık elektronların tünelleyerek geçmesine izin vermeyecek kadar büyük olduğundan başlangıçta elektron geçişi olmayacaktır. Şekil 5.1b'den görüldüğü gibi, metal ile yarıiletken arasındaki uzaklık elektronların yarıiletkenden metale geçmesine yetecek kadar azaltılacak olursa elektronlar metale engelden tünelleyerek geçeceklerdir. Böylece yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi metalinkine bağlı olarak düşecek ve iki materyalin Fermi enerji seviyeleri eşitlenecektir. Yarıiletkende kontak potansiyel farkından dolayı elektrik alan değeri artacaktır. Dolayısıyla yarıiletkenin iç

kısımlarında, iletim bandının alt sınırında durgun olan bir elektronun potansiyel enerjisi yüzeydeki bir elektronun potansiyel enerjisinden $e(\phi_m - \phi_s)$ değeri kadar farklı olacak ve bu nedenle yarıiletkenin yüzeyindeki iletim ve valans bant sınırları Şekil 5.1c'deki gibi Fermi enerjisi seviyesine göre kavis çiziceklerdir. Böylece materyallerin Fermi enerji seviyeleri çakıştığında yarıiletkenin ara yüzeyi yakınında net taşıyıcı yoğunluğu iç kısımlardaki değerine göre azalır ve bu bölgeye kitlelik bölgesi adı verilir. Metal ve n-tipi yarıiletken ara yüzeyleri ise sırasıyla negatif ve pozitif olarak yüklenir (Bar-lev, 1993).

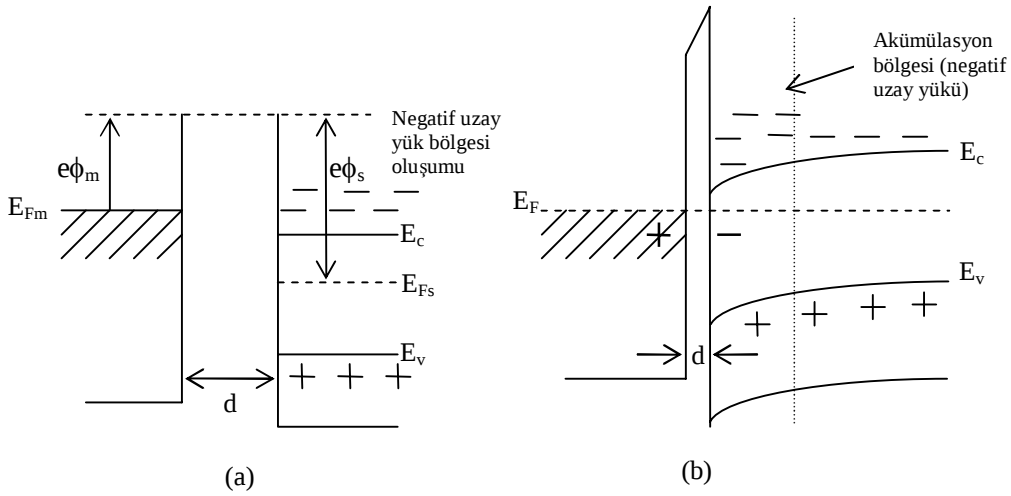


Şekil 5.1. Metal- n tipi yarıiletken kontakının enerji bant diyagramı ($\phi_m > \phi_s$)

Şekil 5.2'de metal ile n-tipi yarıiletken arasındaki ohmik kontak görülmektedir. Ohmik kontak, metal-yarıiletken arasında ihmal edilebilir düzeyde dirence sahip kontak türüdür (Sze, 1981). Bu tür kontaklar, yarıiletkenin taşıyıcı tipine

göre oluşturulmaktadır. Eğer ohmik kontak; metal-(n-tipi) yarıiletkende belirlenmiş ise, yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan büyüktür ($\phi_s > \phi_m$). Metal-(p-tipi) yarıiletkende belirlenmiş ise, metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyüktür ($\phi_m > \phi_s$).

Şekil 5.2a'da metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan küçüktür. Metal ve yarıiletken arasındaki d mesafesi oldukça büyük olduğundan elektron geçişi olmaz ve bir akım gözlenmez. Şekil 5.2b'de iki materyal arasındaki d mesafesi elektronların metalden yarıiletkene geçmesine izin verecek kadar azaltılmıştır. Metal ve yarıiletken kontak durumuna getirildiği zaman bir engel oluşmaz. Metalden yarıiletkene elektron akışı meydana gelir ve yarıiletken ara yüzeyinde elektron yoğunluğunun büyük olduğu yığılma (accumulation) bölgesi oluşur. Metal tarafında ise elektronların bıraktığı boşluklardan kaynaklanan pozitif yükler artar. Yarıiletken ara yüzeyinde mevcut olan elektron deposu yarıiletkene ihtiyacı kadar yükü kolayca verebilir. Böyle özelliğe sahip kontak, ohmik kontak olarak adlandırılır (Bube, 1960; Bar-lev, 1993).

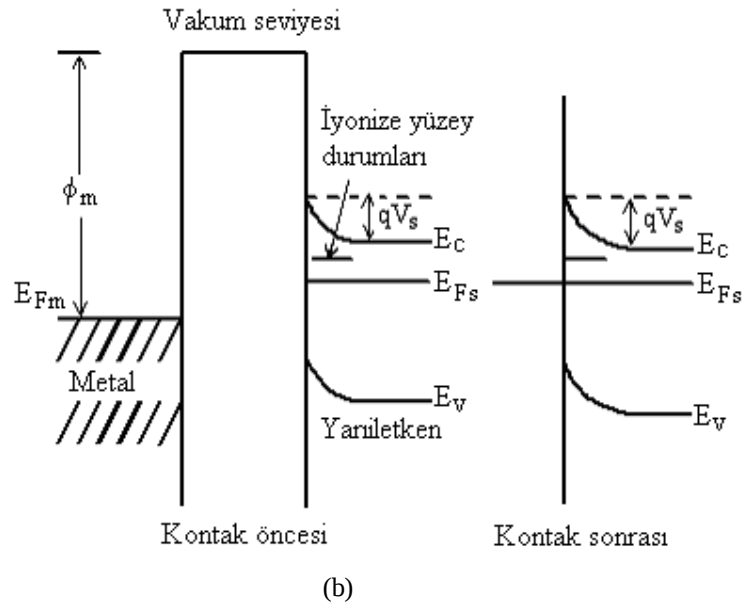
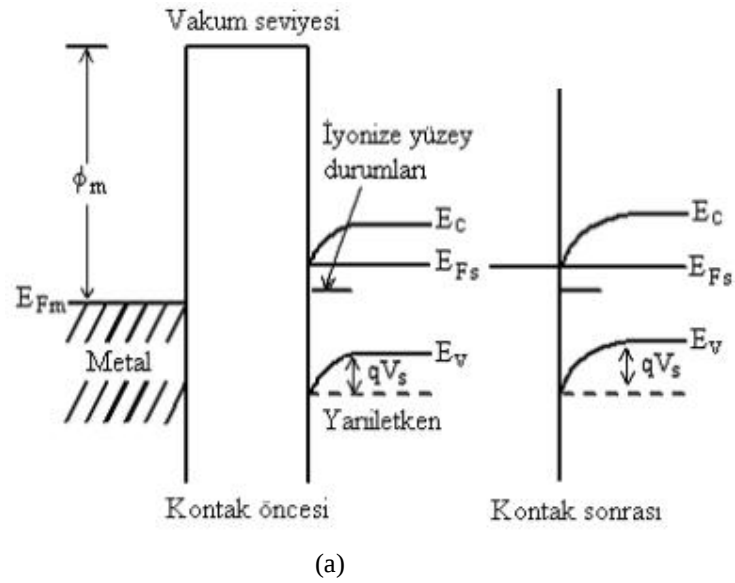


Şekil 5.2. Metal- n tipi yarıiletken ohmik kontağının enerji bant diyagramı ($\phi_s > \phi_m$)

Düzlemsel olarak oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılarında lokalize durumlar, yüzeye yakın bölgede, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini etkilemektedir. Yarıiletken yüzeyinde yabancı atomlar veya oksit tabakası lokalize durumlarda artışa yol açar. Bunlar yüzey durumları olarak adlandırılmaktadır. Bu yüzey durumları elektron verebilir veya elektron yakalayabilirler. Elektron verici

yüzey durumları donör tipi, elektron alıcı yüzey durumları akseptör tipi olarak adlandırılmaktadır (Many ve ark. 1971; Kao ve ark. 1979).

Yüzey durumları metal-yarıiletken kontakların enerji-bant yapısını etkiler. Yüzey durumları, Fermi enerji seviyesine göre uygun bir yerde ise enerji bantları metal-yarıiletken kontağı oluşturulmadan önce de kıvrılacaktır. Şekil 5.3'te yüzey durumlarının metal-yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.3. a) Donör tipi yüzey durumlarının b) akseptör tipi yüzey durumlarının metal-(n-tipi) yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi

Şekil 5.3a’da donör tipi yüzey durumlarının ve Şekil 5.3b’de akseptör tipi yüzey durumlarının olduğu durum gösterilmiştir. Metal yarıiletken kontağı oluşurken ısı denge sağlandığı ve metal ile yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri çakıştığı zaman yarıiletkenin enerji bantları biraz daha fazla kıvrılacaktır. Bu kıvrım, metalden yüzey durumlarına gelen elektronlardan kaynaklanmaktadır. Böylece kontak potansiyelinin neden olduğu elektrik alanı, uzay yüklerinden daha çok, yüzey durumlarında son bulur. Bu durum, yüzey durum yoğunluğunun yeterince büyük olması şartıyla, metal yarıiletken arasındaki mesafenin belirli bir değerine kadar etkin olmaktadır ve böylece, yarıiletken yüzey, dış alanlardan yarıiletkenin iç kısımlarını perdeleyen ince metal bir film gibi davranmaktadır (Many ve ark. 1971).

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

6.1. Kimyasal Depolama Yöntemi

Bu tez çalışmasında üretilen filmler **Kimyasal Depolama Yöntemi (KDY)** ile üretilmiştir.

Kimyasal depolama yöntemi kadmiyum sülfür (CdS) filmleri çökeltmede yaygın bir şekilde kullanılır. Bu yöntemde gerekli iyonlar çözelti içerisinde kimyasal yollarla oluşturulur. Eğer gerekli denge şartları sağlanırsa, kimyasal yollarla çözelti içerisinde elde edilen iyonlar alttaş üzerine toplanabilir ve çökertilebilir. Bu yöntem ile güneş pilleri için düşük kristal kusurlu, homojen ve arzu edilen kalınlıkta CdS ince filmler üretilmektedir (Bacaksız, 2002).

Kimyasal depolama yöntemi çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Temizlenmiş cam alttaşlar, hazırlanmış çözelti içerisinde belirli bir zaman daldırılarak ince filmler oluşturulur (Metin, 2002) .

Kimyasal depolama yöntemi hidroksit, sülfür ya da kadmiyum iyonlarının kaynağını içeren sulu çözeltiler içerisine cam alttaşların daldırılarak ince filmlerin tabanlar üzerine depolanması ile elde edilen bir tekniktir. CdS kaplamak için bu yöntemin tercih edilmesinin nedenleri şöyle sıralanabilir:

a) ince filmleri hazırlamak için kullanılan teknikler arasında (ısı yolla buharlaşma, kimyasal püskürtme, elektro depolama ve püskürtme tekniği vb.) kimyasal depolama metodu maliyeti en ucuz ve en basit olan bir yöntemdir,

b) kimyasal depolama yöntemi sırasında pH, sıcaklık ve çözelti derişimleri kontrol edilebilir,

c) çözeltideki bileşenlerin derişimleri ayarlanarak, ortaya çıkan maddenin stökiyometrisinin kontrolü kolaylıkla sağlanabilir,

d) güneş enerjisi uygulamaları ile ilgili olduğu için, geniş alanların kaplanmasında oldukça uygun bir metottur,

e) bu yöntem 27-80 °C arasında çalışıldığı için bu sıcaklıkta çeşitli alttaşlar bozulmadan kullanılabilir,

f) aynı anda pek çok örnek hazırlanabilir,

g) düzgün olmayan geometrik şekiller bile kolaylıkla kaplanabilir,

h) katkı (doping) maddelerinin ilâvesini ve miktarını ayarlamak kolaydır.

Buna karşılık bu kaplama şeklinde

- a) reaksiyon kinetiklerinin izahı çok karmaşık ve zordur,
- b) birikim sırasında zehirli veya patlayıcı gazlar oluşabilir,
- c) taşıyıcı (cam alttaş) maskeleme zorluğu vardır (Tepehan (Keha), 1984; Göde, 2007).

Yapılan bu tez çalışmasında maliyeti ucuz, pahalı sistem gerektirmeyen kimyasal depolama yöntemi ile 50 ml'lik beherlerin içinde 82 °C sabit sıcaklık sağlayabilen ısıtıcı üzerinde 60 dakika sürede filmler üretilmiştir. Deney düzeneği bir beher, bir ısıtıcı (hotplate), beherin içindeki suyun veya çözeltinin sıcaklığını ölçtüğümüz bir çubuk termometre ve üzerlerine filmlerin üretildiği cam alttaşlardan ibarettir.

Bu teknik, çözünürlüğü çok düşük bileşiklerin depolanması için kullanılır. Eğer çözelti içerisindeki metal, sülfür, kadmiyum yada hidroksil iyonları uygun kompleks araçlar kullanılarak kontrol edilebilirse ince filmin depolanmasının yer aldığı süreçte, uygun kimyasal denge kurularak çökeltme kontrol edilebilir.

Kimyasal depolama yönteminde çözeltinin hazırlanışı süresince çözelti içerisinde ve (+) ile (-) iyonları arasında çeşitli dengeler kurulur. Bu metotla CdS filmi sulu çözelti içine daldırılan alttaş üzerine depolanmıştır. Burada CdS molekülleri çözeltideki iyonlar arasında kimyasal tutunmalar sonucu biçimlenmişlerdir ve depolanan filmlerin çeşitliliğine ve kimyasal tepkimelerin Cd^{+2} ve S^{-2} iyonlarını sağlayan maddelerin çözeltideki derişim ilişkileri gibi parametrelere bağlıdır.

Bu yöntem ile pek çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazılarını aşağıda değinilmiştir:

Karıştırma işlemi filmlerin yapısını değiştirmektedir. İlk halde yani az NH_3 ile çalışıldığı halde, çözelti karıştırılmadan kübik ve hekzagonal kristalitlerin oluştuğu, NH_3 miktarı çok olduğunda çözelti karıştırılmadan elde edilen filmlerin yapısının kübik, karıştırıldığında ise hekzagonal ve kübik fazlardan oluştuğu gözlenmiştir (Tepehan (Keha), 1984).

Yapılan başka bir çalışmada ise üretilen CdS filmin yapısal ve optiksel yapısı alttaşa bağıllığı araştırılmış ve CdS'in cam üzerine kristallenmesi diğer alttaşlara göre daha iyi olduğu gözlenmiştir (Lee, 2007).

Alttaşların çözelti içine daldırma süresi arttıkça filmin kalınlığı da artmaktadır (Hameş, 1997).

Farklı kalınlıkta üretilen filmlerin tanecik büyüklükleri 65 ve 68 nm olarak hesaplananların düşük aydınlanma öz direncine ve yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Ximello-Quiebras ve ark., 2004).

6.2. Cam Alttaşların Hazırlanması

76 x 26 mm boyutlarında cam alttaşlar yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında alttaş olarak cam altaşı tercih edilmiştir. Piyasada ISOLAB firmasının ürünü olan ve 50 adetlik paketler halinde ortalama 76 x 26 mm / 3 x 1 inch boyutlarında satılan mikroskop camı kullanılmıştır. Çalışmamızda cam alttaş, elmas cam keseceği ile boydan boya ikiye bölünmüştür yani 76 x 13 mm boyutlarında cam alttaşlar kullanılmıştır. Üretilecek filmin oluşması ve özellikleri cam alttaşların çok iyi bir şekilde temizlenmesine bağlı olduğu için cam temizleme işlemi dikkatle ve özenle yapılmıştır. Önce cam alttaşlar deterjanlı su ile yıkanmış ve daha sonra deiyonize su ile durulanmıştır. Durulanan camlar sonra teker teker kromik asitten geçirilmiş deiyonize su ile durulandıktan sonra alkolden geçirilmiş ve etüvde kurutulmuştur.

6.3. Tampon Çözeltinin Hazırlanması

Deneylerimizde kullanılan tampon çözelti beherdeki çözeltinin pH derecesinin sabit tutulması amacıyla hazırlanmıştır.

Tampon çözelti zayıf asit veya zayıf baz ve onun tuzunu birarada içeren çözeltidir. Tampon çözelti her iki bileşeni de içermelidir. Tampon çözeltiye küçük miktar asit veya bazın eklenmesi yahut seyreltilmesi ile (tampon çözelti içinde bulunduğu çözeltinin) pH'sının değişimlerine direnç gösterme kabiliyetine sahiptir.

Tampon çözelti ona eklenen herhangi OH^- iyonları ile reaksiyona giren yüksek derişimde asit içermelidir ve aynı şekilde eklenen H^+ iyonları ile reaksiyona giren bazın benzer derişimlerini içermelidir. Bundan başka tamponun asit ve baz bileşenleri nötürleşme reaksiyonlarında birbirini tüketmemelidir. Bu gereksinimler asit-baz konjuge çiftleri ile sağlanır, örneğin; zayıf asit ve onun konjuge bazı (tuz tarafından desteklenen) (Chang, 1998; Üneri ve ark. 1981).

Üretilen filmler bazik ortamda elde edilmiştir (pH=11,50).

pH'si 11,50 olan $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tampon çözeltisi elde etmek için 7g NH_4Cl + 57 ml derişik NH_3 'ten oluşan çözelti deiyonize su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır [% 25-30 NH_3 sulu çözelti, yoğunluk 0,91kg/litre (sıvı halde) ve % 99,5 NH_4Cl (katı halde), $M=53,49$ g/mol].

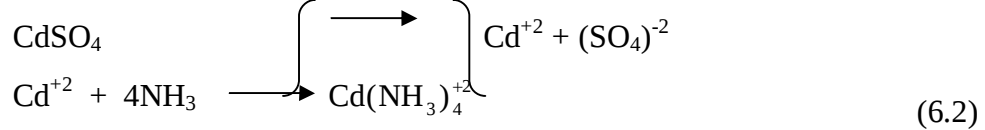
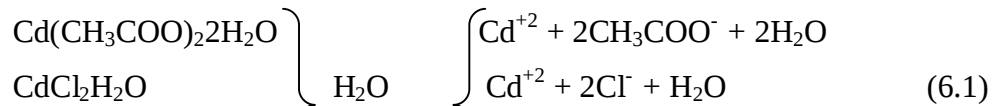
6.4. Çözeltilerin Hazırlanması ve İlgili Kimyasal Reaksiyonları

Bu tez çalışmasında sekiz adet deney yapılmıştır. Bu deneylerden beş adedinde farklı çözelti bileşenleri kullanılarak CdS filmleri elde edilmiştir.

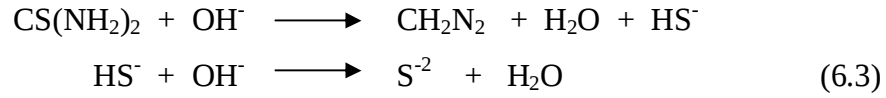
Kadmiyum ve sülfür kaynakları farklı çözeltilerin yanı sıra tampon çözelti ve deiyonize su 50 ml'lik beher içinde karıştırılmıştır ve oluşan kimyasal banyonun etkileşmesi sonucu CdS ince filmi uygun sıcaklık ve sürede oluşmuştur.

Cd kaynağı olarak kadmiyum asetat dihidrat ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kadmiyum mono hidrat ($\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$) ve kadmiyum sülfat (CdSO_4) kullanılmıştır. Bu üç tuzun ortak özelliği su ve amonyak (NH_3) çözeltisi içinde çözünebilmeleridir.

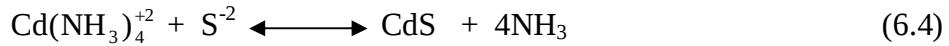
Söz konusu kadmiyum tuzları su içerisinde çözüldüğünde Cd^{+2} iyonu elde edilir (Denk.:6.1). Bu iyon ortamı bazik yapmak için kullanılan $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu içerisinde NH_3 ile tepkimeye girerek $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ kompleks iyonuna dönüşür (Denk.:6.2).



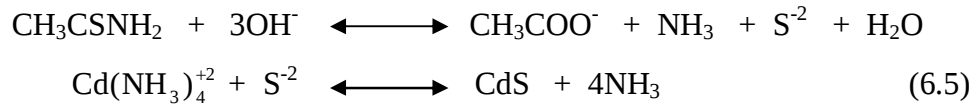
Sülfür kaynağı olarak kullanılan tiyoüre ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) bazik ortamda iki basamaklı sülfür iyonunu (S^{-2}) ortaya çıkarır (Denk.:6.3).



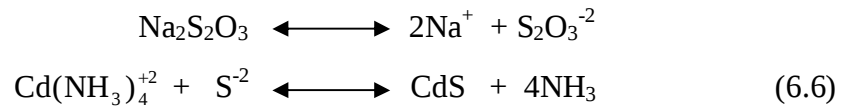
Kimyasal tepkimeler sonucunda açığa çıkan S^{-2} iyonları ortamda bulunan $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ kompleks iyonu ile tepkimeye girerek kadmiyum sülfür (CdS) bileşiğini oluşturur (Denk.:6.4):



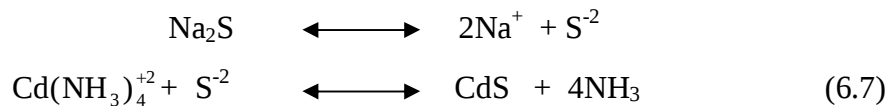
Sülfür kaynağı olarak tiyoasetamid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) kullanıldığında ilgili denklemi şöyledir:



Sülfür kaynağı olarak tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) kullanıldığında ilgili denklemi şöyledir:



Sülfür kaynağı olarak sodyum sülfür (Na_2S) kullanıldığında ilgili denklemi şöyledir:



Üç farklı kadmiyum ve dört farklı sülfür kaynakları kullanılarak elde edilen CdS bileşiklerinin XRD, SEM, akım-gerilim (I-V), absorpsiyon ölçümleri gibi yöntemler ile analizleri yapılmıştır.

XRD kırınım desenlerinin sonuçları değerlendirildiğinde pik şiddeti en yüksek olan, polikristal yapı gösteren CdS filminin Cd kaynağı olarak kadmiyum klorür ($\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$) ile S kaynağı olarak tiyoüre ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)'den oluştuğu belirlenmiştir.

6.5 Deneylerin Yapılışı ve Üretilen Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri

Öncelikle 76mmx13mm boyutlarındaki cam alttaşlar anorganik kirlerden deterjan ile yıkandı, sonra deiyonize su ile durulandı, organik kirlerden temizlenmesi için kromik asitten geçirildi ve tekrar deiyonize su ile durulandıktan sonra alkol ile temizlendi, daha sonra 80 °C'de kuruması için etüve konuldu. Aynı şekilde 50 ml'lik beherler de temizlendi ve etüvde kurutuldu.

Hazırlanan çözeltiler temizlenmiş beherlere konuldu ve karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra temizlenmiş 76mmx13mm boyutlarındaki cam alttaşlar bu beherlere daldırıldı.

Sekiz adet deney yapıldı ve bu deneylerde üretilen CdS filmlerinin farklı parametrelere (Cd kaynağına, derişime, süreye, sıcaklığa, pH derecesine, alttaşa, sülfür kaynağına) bağlılığı araştırıldı.

XRD kırınım desenlerinde pik şiddeti en yüksek ve polikristal yapı gösteren CdS piki bir sonraki deney aşamaları için tercih nedeni olmuştur. Örneğin birinci deneye ait XRD kırınım desenlerinden Cd kaynağı olarak $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$ (kadmiyum klorür) olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla ikinci deneyde Cd kaynağı olarak kadmiyum klorür kullanılmıştır. İkinci deneye ait XRD kırınım desenlerinden derişim değeri olarak 0,1M olduğu sonucuna varıldığı için üçüncü deneyde Cd kaynağı kadmiyum klorür ve derişim değeri de 0,1M olmuştur.

Beher içindeki cam alttaşlar yer düzlemi ile 75 derece civarı açı yapacak şekilde deneyler yapıldı. Böylelikle film üzerinde düzensiz parçacık çökmesi ile film kalitesinin bozulmaması amaçlandı. Deney süresince beher içine çözelti eklenmedi.

Üretilen filmlerin rengi limon sarısından portakal sarısına kadar değişmiştir. Daldırma işlemi bittikten sonra çıkartılan filmler oda sıcaklığında yeteri kadar tazyikli deiyonize su ile yıkandı. Bu işlem çözeltilerden gelebilecek (Cd^{+2} , S^{-2} , NH_3 vb.) safsızlıkları temizlemek içindir.

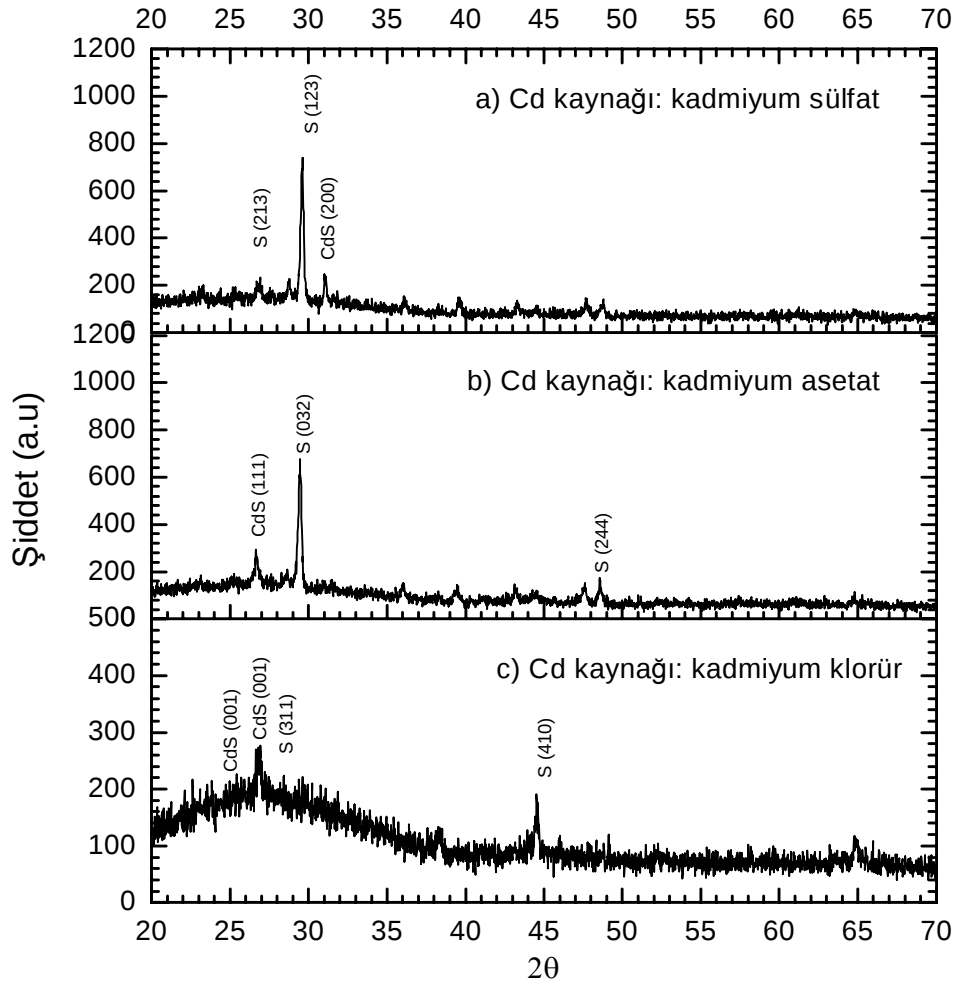
Üretilen CdS filmlerinin optik özelliklerinin ölçülebilmesi için cam alttaşların arka yüzü kromik asit ve deiyonize ya da saf su ile temizlendi ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

Deney-1 Cd Kaynağının Belirlenmesi

Bu deneyde aynı koşullarda farklı Cd kaynağı kullanılarak CdS filmleri elde edilmiştir (Çizelge 6.1).

Çizelge:6.1. Elde edilen CdS filmlerin elde edilme özelliği, depolama sıcaklığı ve süresi.

Numune No	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Dakika)	Çözelti	Çözelti hacmi (ml)
1	82	75	0,050M, 10 ml çözelti ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
2	82	75	0,050M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
3	82	75	0,050M, 10 ml çözelti $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50



Şekil 6.1 Deney 1 için XRD desenleri

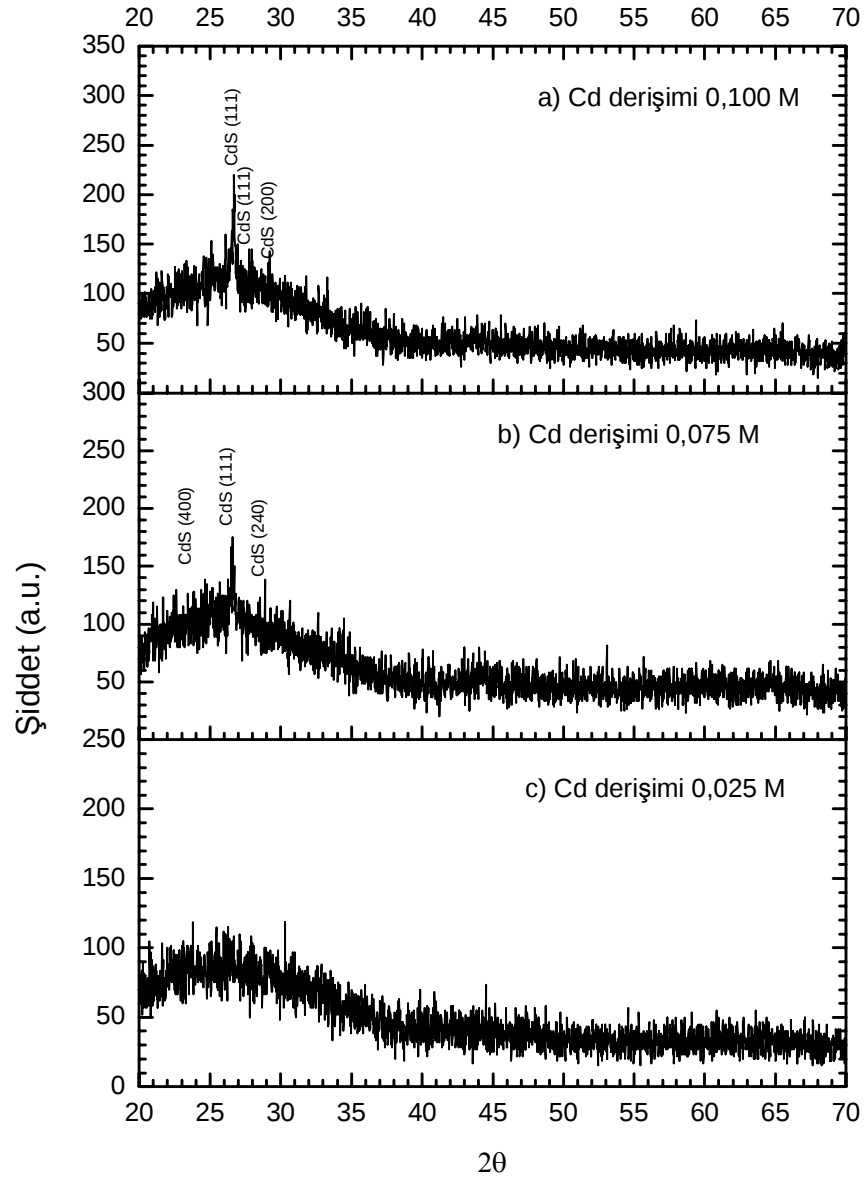
Elde edilen CdS filmlerinin XRD kırınım desenleri (Şek.6.1) incelenmiş ve Cd kaynağı olarak $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$ (kadmiyum klorür)'ün uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Takip eden deneylerde bu materyal kullanılacaktır.

Deney-2 Cd Kaynağı Derişiminin Belirlenmesi

Cd kaynağı farklı derişimlerde kullanılarak elde edilen CdS filmlerinin XRD sonuçları (Şek.6.2) incelenmiş ve 0,1M'lik derişiminin uygun olduğu görülmüştür. Deney koşulları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge:6.2. Elde edilen CdS filmlerin elde edilme özelliği, depolama sıcaklığı ve süresi.

Numune No	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Dakika)	Çözelti	Çözelti hacmi (ml)
1	82	75	0,025M , 10 ml çözelti CdCl ₂ H ₂ O; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
2	82	75	0,075M , 10 ml çözelti CdCl ₂ H ₂ O; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
3	82	75	0,100M , 10 ml çözelti CdCl ₂ H ₂ O; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50



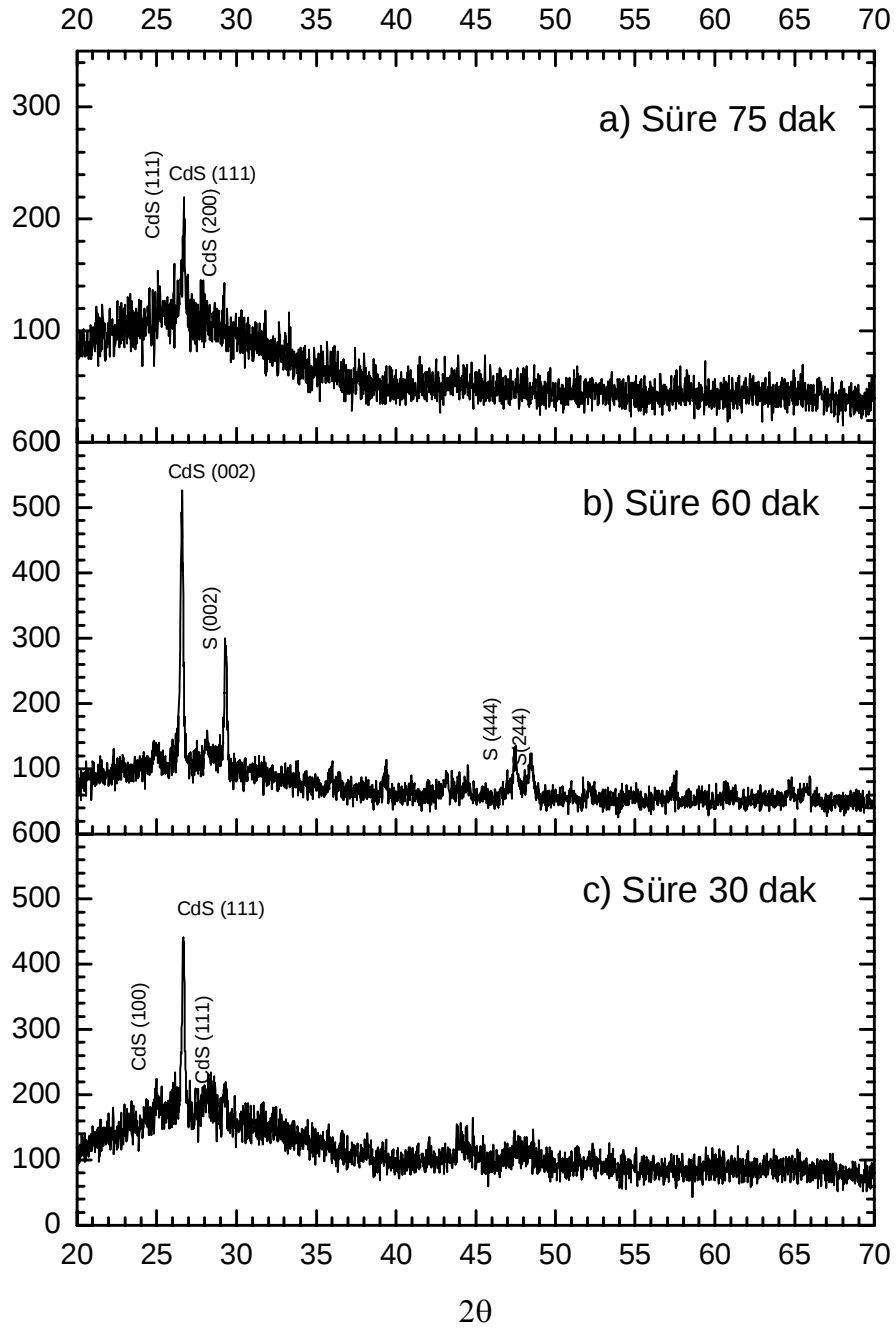
Şekil 6.2 Deney 2 için XRD desenleri

Deney-3 Depolama Süresinin Belirlenmesi

CdS filmleri üç farklı sürede elde edilmiş ve XRD sonuçlarına (Şek.6.3) göre uygun depolama süresinin 60 dakika olduğu belirlenmiştir. Filmlerin elde edilme koşulları Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge:6.3. Elde edilen CdS filmlerin elde edilme özelliği, depolama sıcaklığı ve süresi.

Numune No	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Dakika)	Çözelti	Çözelti hacmi (ml)
1	82	30	0,100M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
2	82	60	0,100M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
3	82	75	0,100M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50



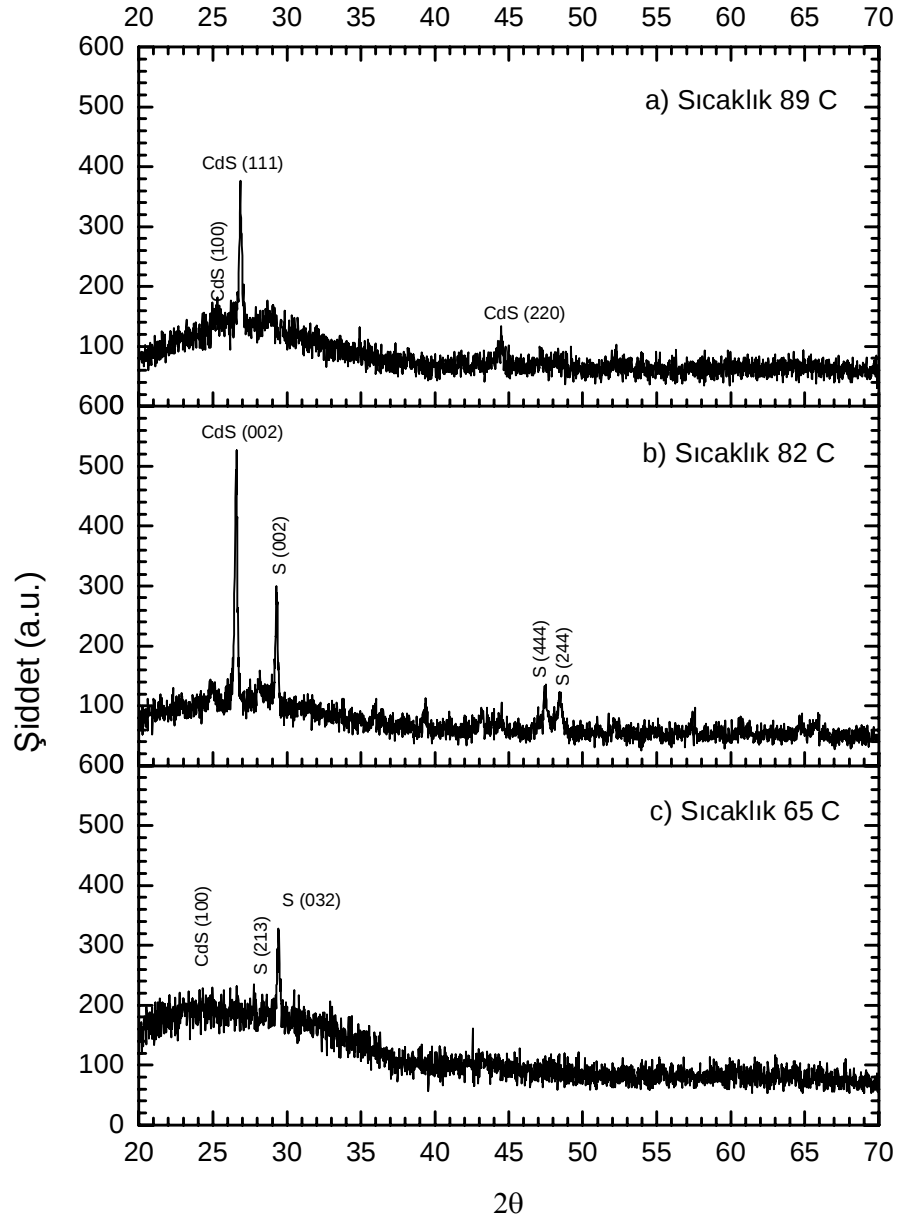
Şekil 6.3 Deney 3 için XRD desenleri

Deney-4 Çözelti Sıcaklığının Belirlenmesi

CdS filmleri üç farklı sıcaklıkta elde edilmiş ve XRD sonuçlarına (Şek.6.4) göre uygun çözelti sıcaklığının 82 °C olduğu belirlenmiştir. Filmlerin elde edilme koşulları Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge:6.4. Elde edilen CdS filmlerin elde edilme özelliği, depolama sıcaklığı ve süresi.

Numune No	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Dakika)	Çözelti	Çözelti hacmi (ml)
1	65	60	0,100M, 10 ml çözelti CdCl ₂ H ₂ O; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
3	82	60	0,100M, 10 ml çözelti CdCl ₂ H ₂ O; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
4	89	60	0,100M, 10 ml çözelti CdCl ₂ H ₂ O; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50



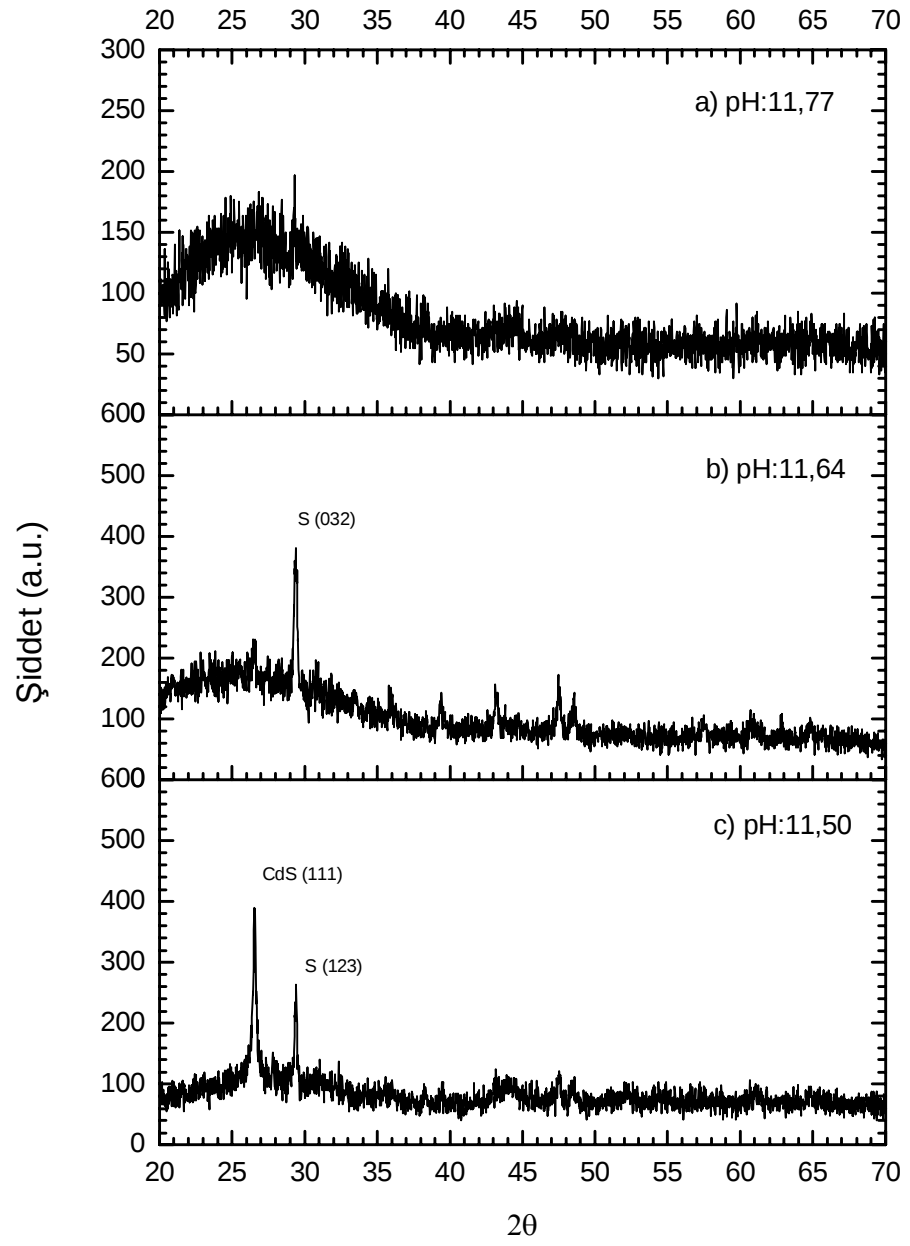
Şekil 6.4 Deney 4 için XRD desenleri

Deney-5 Tampon Çözeltinin pH Değerinin Belirlenmesi

CdS filmleri tampon çözeltinin üç farklı pH değerinde elde edilmiş ve XRD sonuçlarına (Şek.6.5) göre uygun pH değerinin 11,50 olduğu belirlenmiştir. Filmlerin elde edilme koşulları Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Çizelge:6.5. Elde edilen CdS filmlerin elde edilme özelliği, depolama sıcaklığı ve süresi.

Numune No	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Dakika)	Tampon çözeltinin pH değeri	Çözelti	Çözelti hacmi (ml)
1	82	60	11,50	0,100M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
2	82	60	11,64	0,100M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
3	82	60	11,77	0,100M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50



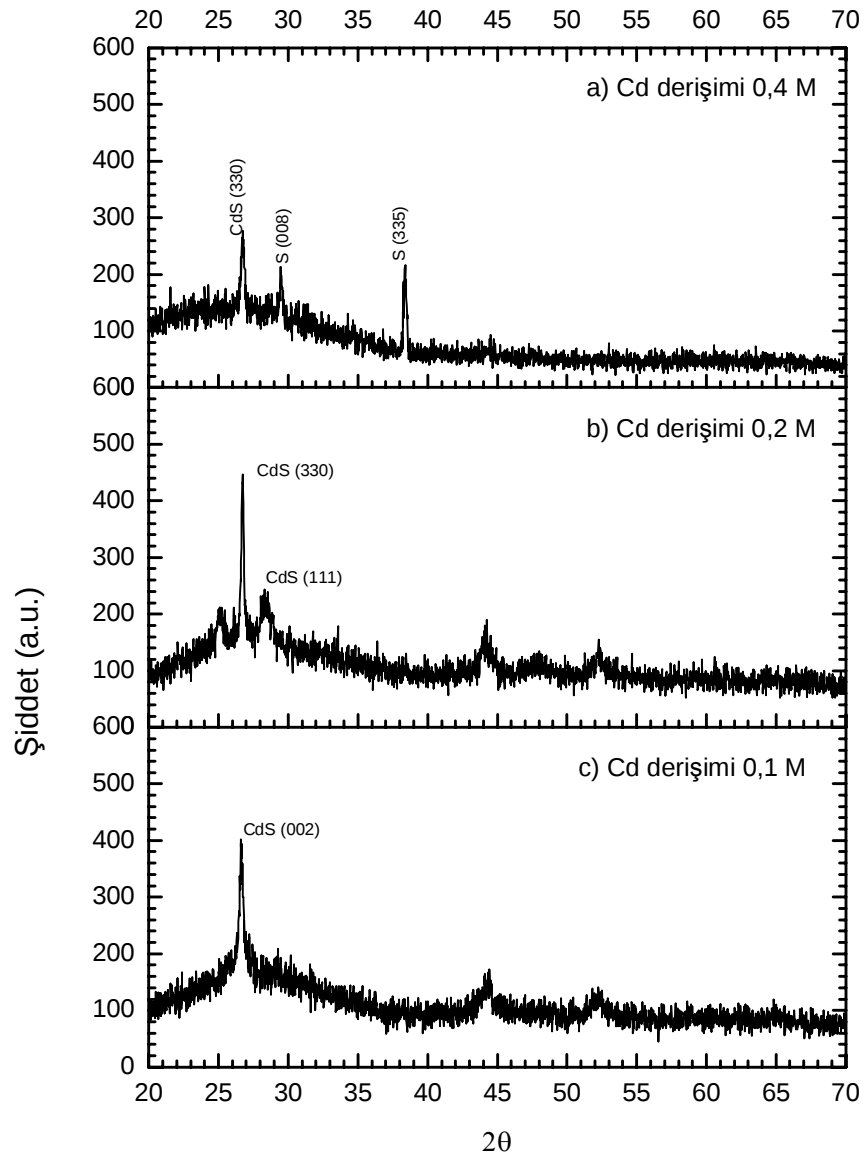
Şekil 6.5 Deney 5 için XRD desenleri

Deney-6 Cd Kaynağı Derişiminin Belirlenmesi-II

İkinci deney genişletilmiş ve kadmiyum kaynağı derişiminin üretilen CdS filmleri üzerine etkileri çalışmasına devam edilmiştir. Cd kaynağı farklı derişimlerde kullanılarak elde edilen CdS filmlerinin XRD sonuçları (Şek.6.6) incelenmiş ve 0,2M'lik derişiminin uygun olduğu görülmüştür. Deney koşulları Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge:6.6. Elde edilen CdS filmlerin derişime bağılılığı.

Numune No	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Dakika)	Tampon çözeltinin pH değeri	Çözelti	Çözelti hacmi (ml)
1	82	60	11,50	0,100M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
2	82	60	11,50	0,200 M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
3	82	60	11,50	0,400 M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50



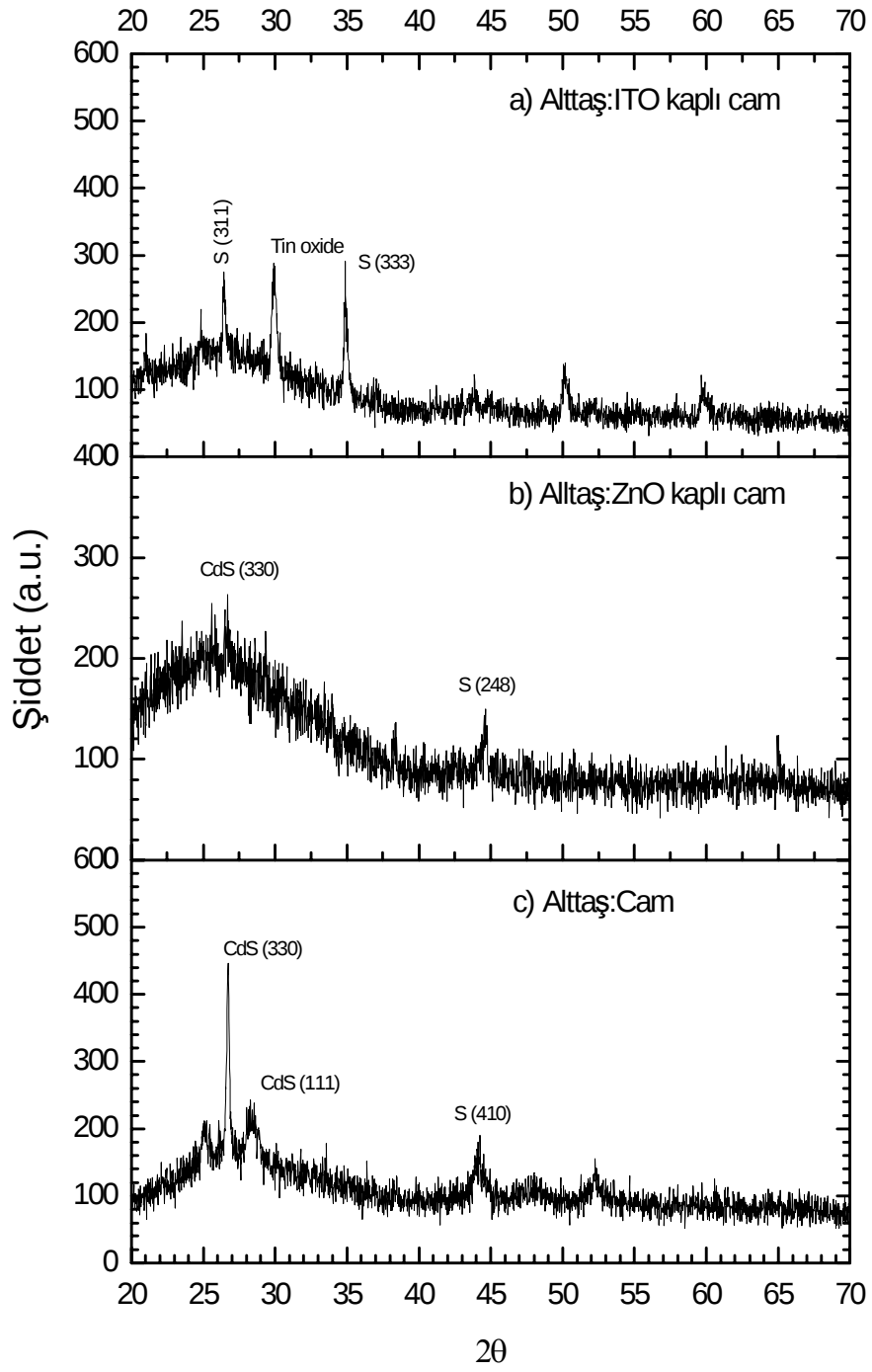
şekil 6.6 Deney 6 için XRD desenleri

Deney-7 Altaşın Belirlenmesi

CdS filmleri üç farklı altaşta elde edilmiş ve XRD sonuçlarına (Şek.6.7) göre uygun altaşın cam olduğu belirlenmiştir. Filmlerin elde edilme koşulları Çizelge 6.7’de verilmiştir.

Çizelge: 6.7. Elde edilen CdS filmlerin altaşa bağlılığı.

Numune Adı ya da Nosu	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Dakika)	Tampon çözeltinin pH değeri	Altaşın cinsi	Çözelti	Çözelti hacmi (ml)
1	82	60	11,50	Cam	0,2 M, 10 ml çözelti CdCl ₂ H ₂ O; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
2	82	60	11,50	Cam üzerine ZnO kaplı	0,2 M, 10 ml çözelti CdCl ₂ H ₂ O; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
3	82	60	11,50	Cam üzerine ITO kaplı	0,2 M, 10 ml çözelti CdCl ₂ H ₂ O; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50



Şekil 6.7 Deney 7 için XRD desenleri

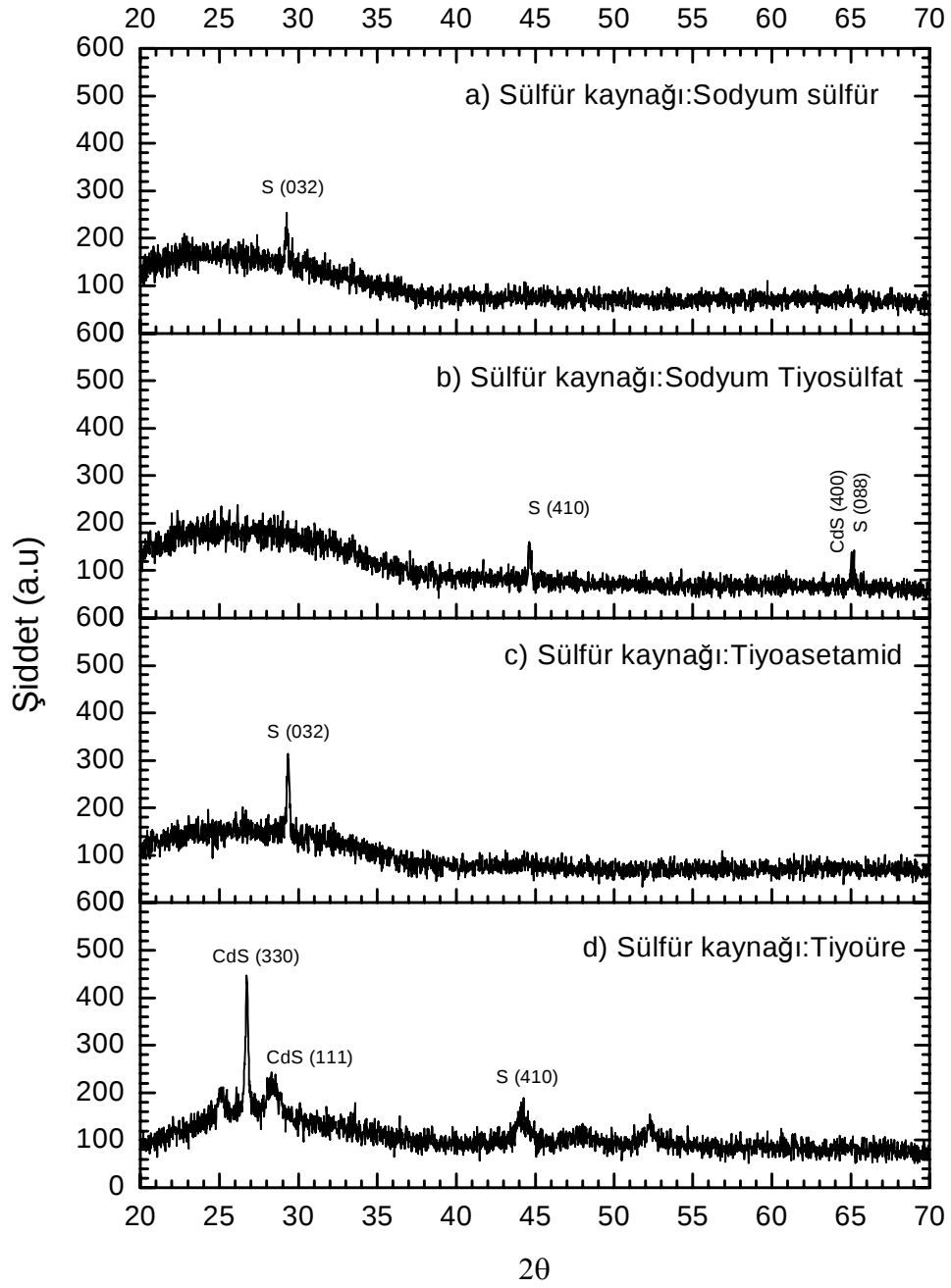
Deney-8 Sülfür Kaynağının Belirlenmesi

Birinci deneyden sekizinci deneye kadar sülfür kaynağı olarak tiyoüre kullanılarak deneyler yapılmıştır. Literatürde sülfür kaynağı olarak çoğunlukla tiyoüre kullanıldığından çalışmamızın başında tiyoüre tercih edilmiştir.

Bu deneyde CdS filmleri dört farklı sülfür kaynağı kullanılarak elde edilmiş ve XRD sonuçlarına (Şek.6.8) göre uygun sülfür kaynağının tiyoüre olduğu belirlenmiştir. Filmlerin elde edilme koşulları Çizelge 6.8’de verilmiştir.

Çizelge:6.8. Elde edilen CdS filmlerin sülfür kaynağına bağlılığı.

Numune Adı ya da Nosu	Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Dakika)	Tampon çözeltinin pH değeri	Alttaşın cinsi	Sülfür Kaynağının Derişimi ve Cinsi	Çözelti	Çözelti hacmi (ml)
1	82	60	11,50	Cam	0,48 M Tiyoüre	0,2 M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoüre; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
2	82	60	11,50	Cam	0,48 M Tiyoasetamid	0,2 M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Tiyoasetamid; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
3	82	60	11,50	Cam	0,48 M Sodyum Tiyosülfat	0,2 M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Sodyum Tiyosülfat; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50
4	82	60	11,50	Cam	0,48 M Sodyum sülfür	0,2 M, 10 ml çözelti $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$; 10 ml Sodyum sülfür; 8 ml tampon; 22 ml deiyonize su	50



Şekil 6.8 Deney 8 için XRD desenleri

6.5.1 Sonuç

Yapılan çalışmaların sonucunda en uygun CdS filminin:

- Cd kaynağı olarak kadmiyum klorür,
- S kaynağı olarak tiyoüre,
- Alttaş olarak cam,
- Kadmiyum klorürün derişimi olarak 0,2M,
- Tampon çözeltinin pH değeri olarak 11,50,
- Çözeltinin sıcaklığı olarak 82 °C,
- Deney süresi olarak 60 dakika

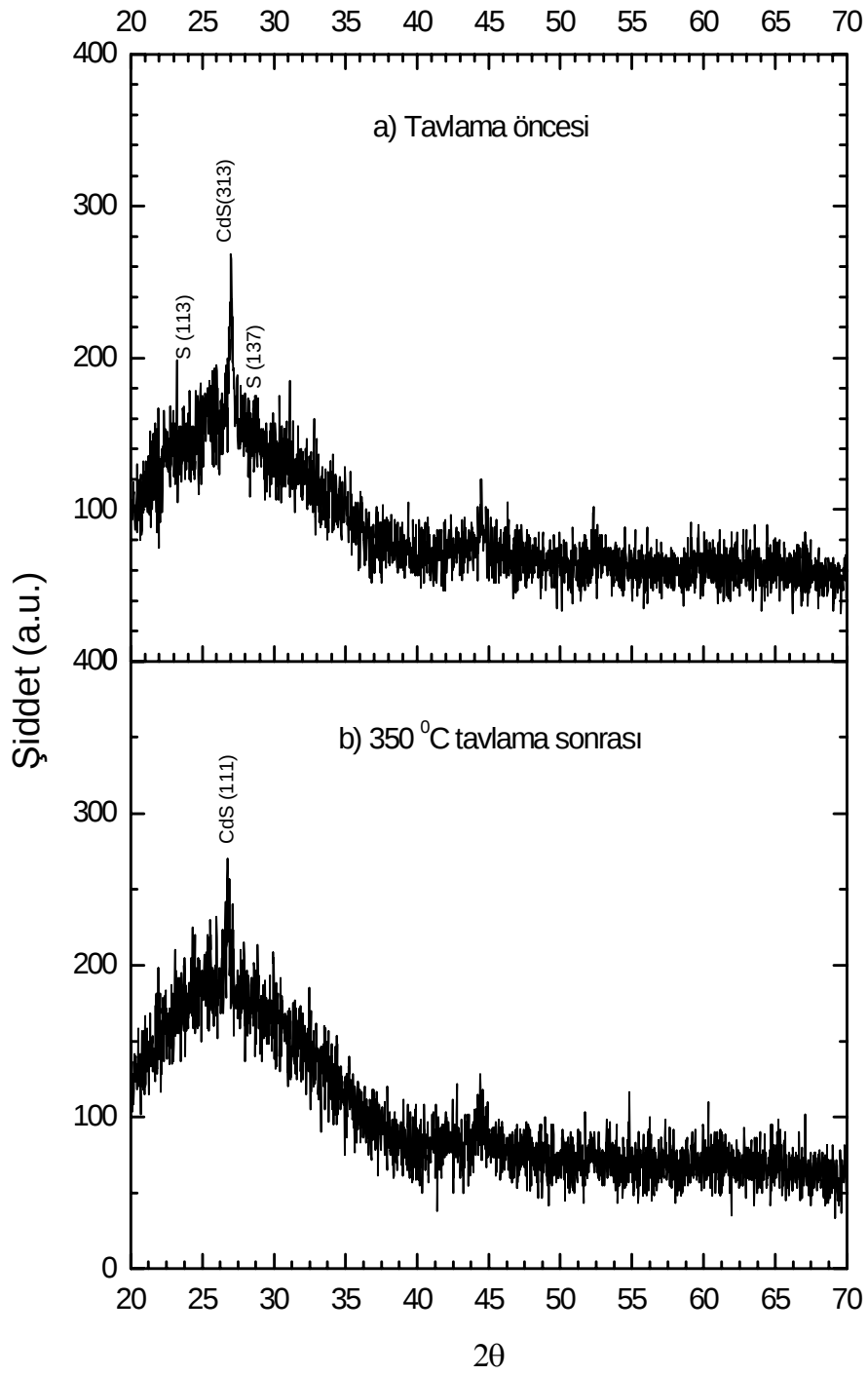
şartlarında elde edildiğı görölmüştür.

Bundan sonraki çalışmalar yukarıda belirlenen koşullarda elde edilen CdS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesine ayrılacaktır.

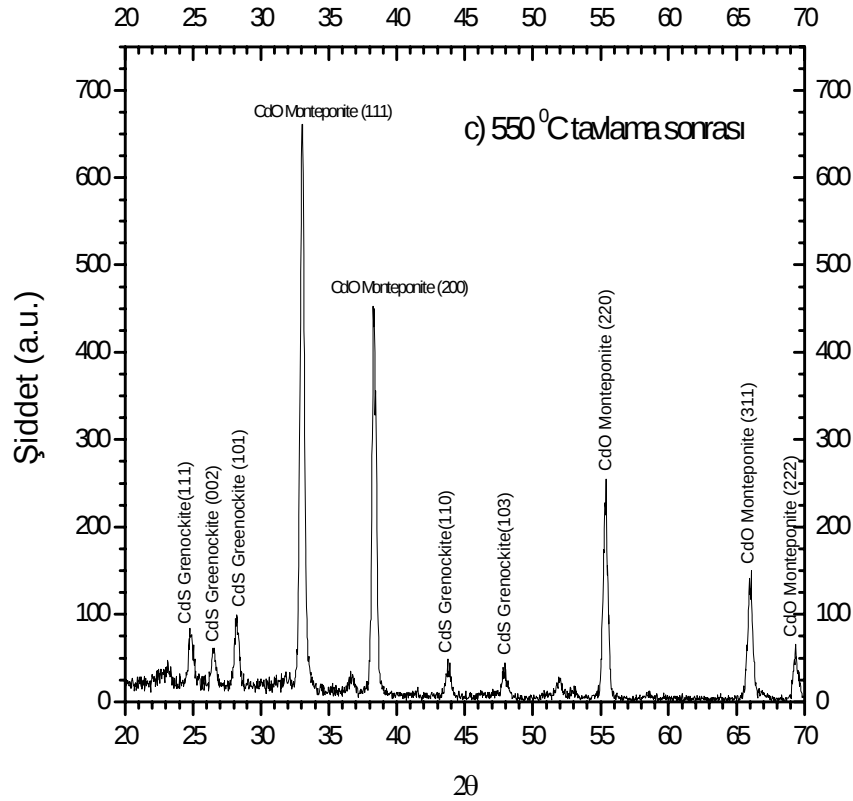
6.6 Tavlama İşlemi

Yukarıda belirtilen koşullarda üretilen CdS filmlere 350 °C ve 550 °C sıcaklıkta hava ortamında tavlama işlemleri yapılmıştır.

İki adet CdS filmi 19 °C başlangıç sıcaklığından (oda sıcaklığı) 350 °C ve 550 °C sıcaklığındaki fırında 60'ar dakika kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Numuneler oda sıcaklığından tavlama sıcaklığına 30'ar dakikada çıkacak şekilde fırın ayarlanmıştır. Tavlama bittikten sonra fırın kendi haline soğumaya bırakılmış ve oda sıcaklığına ulaştığında numuneler fırından alınmıştır.



Şekil 6.9. a-b Tavlama öncesi ve 350 °C tavlama sonrası XRD desenleri



Şekil 6.9.c 550 °C tavlama sonrası XRD deseni

350 °C tavlama sonrasında XRD kırınım deseninde tavlama öncesine ait sülfür piklerinin kaybolduğu görülmüş ve CdS'e ait olan tavlama öncesi $2\theta=26,999$ derecede ortorombik (hkl) değeri (313) tercihli yönelim tavlama sonrasında $2\theta=26,781$ derecede ortorombik (hkl) değeri (111)'e dönüşmüştür.

550 °C tavlama sonrasında ise XRD kırınım deseninde ağırlıklı ve belirgin bir şekilde CdO pikleri görülmektedir. Pik şiddetlerine göre oldukça küçük CdS pikleri göze çarpmaktadır. Bu durumda CdS'ün 550 °C sıcaklıkta tavlama materyali bozduğu açıkça görülmektedir. Ancak, yine de CdO elde etme çalışmalarında dikkatimizi çekecek durum olarak değerlendirilmiştir.

X-ışını kırınım deseninde gözlenen piklerin yarı genişliklerinden faydalanarak kristallerin tane boyutunu (grain size) Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplamak mümkündür (Cullity ve ark., 2001). Debye-Scherrer formülünde kristal boyutu

$$D = 0,9 \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (6.8)$$

olarak verilir. Bu eşitlikte λ kullanılan x-ışınının dalgaboyu, B değeri radyan olarak XRD kırınım desenindeki maksimum şiddetin yarısında ölçülmüş kırınım çizgisinin genişleme miktarıdır (FWHM: Full Width at Half Maximum) ve θ_B pikin gözlendiği açıdır (Bragg açısı) (Cullity, 1956).

Tavlama öncesi tanecik büyüklüğü $D=32,7$ nm iken 350°C tavlama sonrası $D=25,8$ nm olarak hesaplanmıştır.

6.7. CdS Filmlerin Absorpsiyon Spektrumları, Yasak Enerji Aralıkları ve Geçirgenlik Grafikleri

Kimyasal depolama yöntemi ile üretilen CdS filmlerinin temel absorpsiyon spektrumları dalgaboyu aralığı 190-3300 nm arasında olan Katıhal Fiziki Araştırma Laboratuvarı'ndaki SolidSpec-3700 DUV, UV-VIS-NIR SPECTROPHOTOMETER, SHIMADZU model spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir.

Kullanılan Spektrofotometre Cihazının Özellikleri:

- *Cihaz 190 nm-3300 nm arası ölçüm almaktadır,
- * Cihazın dedektör değişim dalga boyu: 870 nm ve 1650 nm aralığındadır,
- * Cihazın grating değiştirme dalga boyu: 720 nm'dir,
- * Cihazın ışık kaynağı değiştirme dalga boyu: 310 nm'dir.

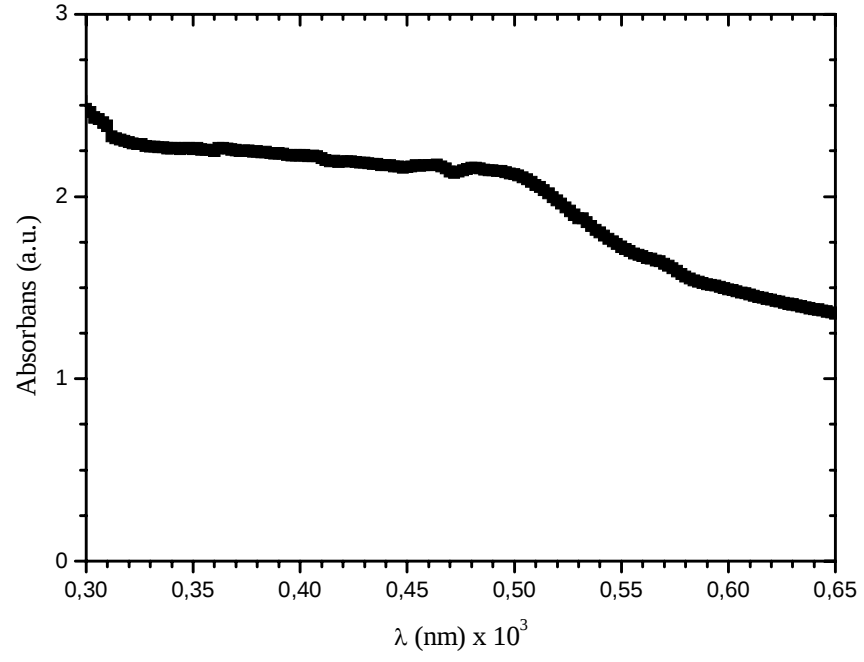
Camın üstüne oluşturulan filmlerin absorpsiyon veya geçirgenlik spektrumları ölçülürken cam alttaşının etkisini ortadan kaldırmak için boş camın absorpsiyon veya geçirgenlik spektrumları alınır. Bu işleme baseline işlemi denir ve camdan geçen ışınım % 100 olarak normalize edilmiş olur. Böylece numuneler üzerinden okunacak oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri alttaş (cam) soğurmasından bağımsız hale getirilir.

Filmlerin elde edilen temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanarak $n=1/2, 3/2, 2$ ve 3 değerleri için $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişimi grafiği çizilir. Çizilen bu grafiklerde lineer doğru $n=1/2$ için çizilen grafiklerde elde edilmiştir, $n=1/2$ değerinde elde edilen geçişler doğrudan bant geçişleridir.

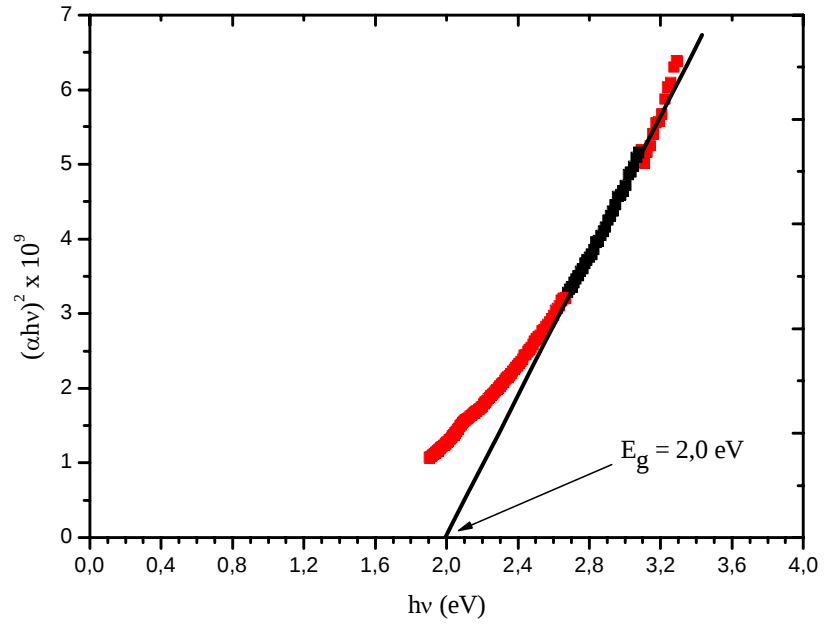
Şekil 6.10'da tavlama öncesi CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve şekil 6.11'de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir.

Şekil 6.11'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 2,0 eV olarak bulunmuştur.

Burada yasak enerji aralığının 2,0 eV olarak çıkmasının önemli bir nedeni iletim ve valans bandlarının yasak enerji aralığı içine sarkmasıdır.



Şekil 6.10 Tavlama öncesi dalga boyuna göre absorbands grafiği

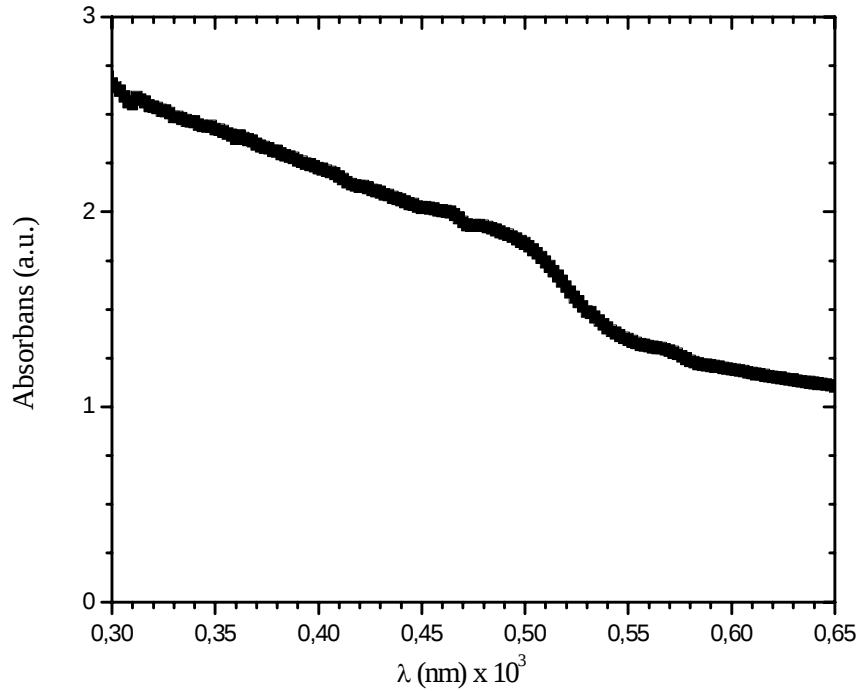


Şekil 6.11 Tavlama öncesi E_g belirleme grafiği.

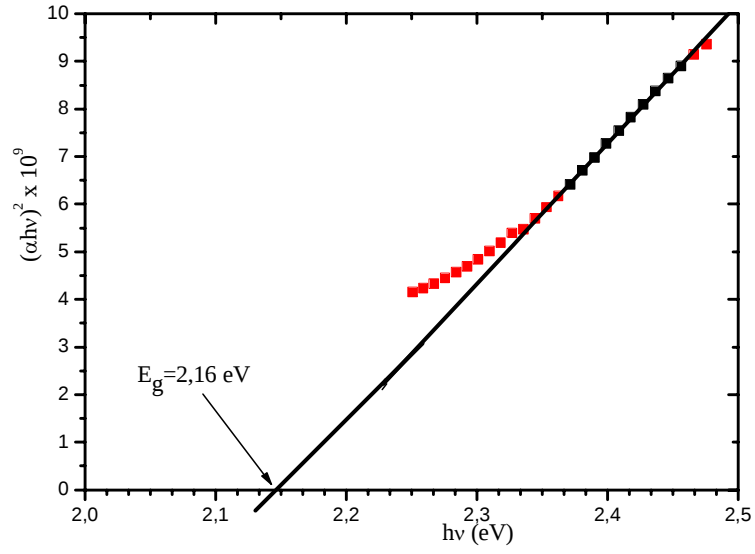
Şekil 6.12’de 350 °C tavlama sonrası CdS yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve şekil 6.13’te de $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi görülmektedir.

Şekil 6.13’teki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 2,16 eV olarak bulunmuştur.

Bir önceki sonuçla kıyaslandığında yasak enerji aralığında bir artış görülmüş olup ancak yine de CdS’e ait yasak enerji aralığı değeri olan 2,42 eV’ un altındadır. Burada da band sarkmasının kısmen devam ettiği düşünülmektedir.



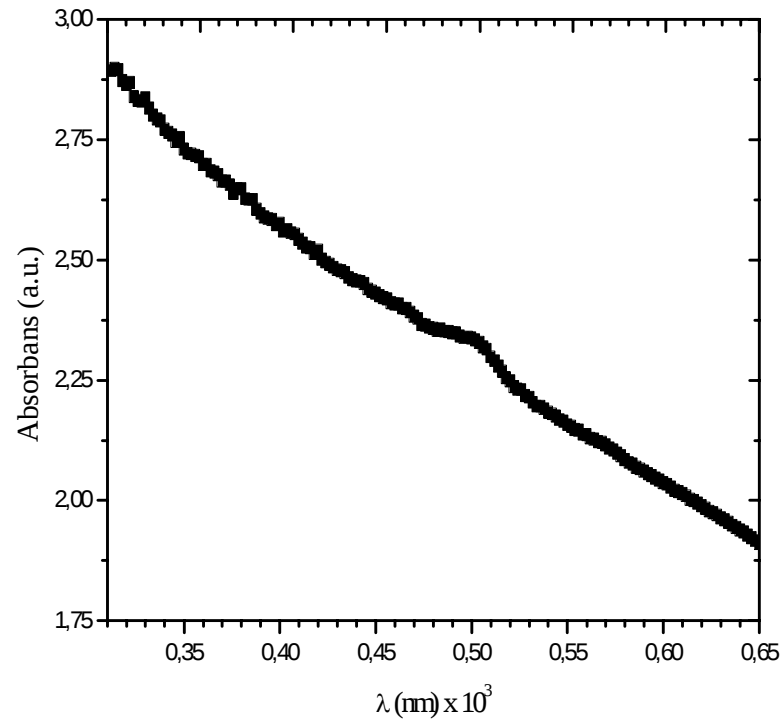
Şekil 6.12 350 °C Tavlama sonrası dalga boyuna göre absorbands grafiği



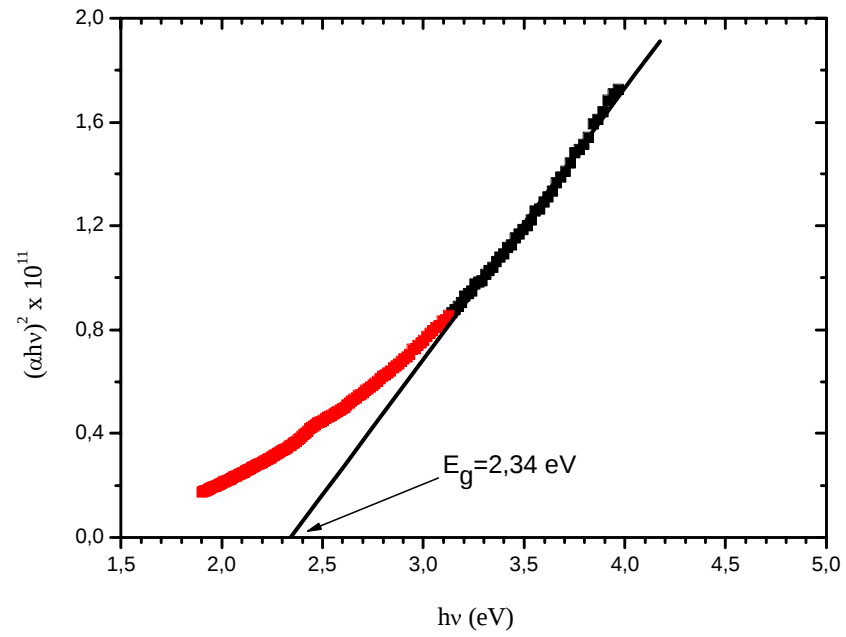
Şekil 6.13 350 °C Tavlama sonrası E_g belirleme grafiği

Şekil 6.14’de 550 °C tavlama sonrası CdS yarıiletken filminin CdO ağırlıklı yapıya dönüşmüş halinin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve şekil 6.15’te de $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi görülmektedir.

Şekil 6.15’teki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı 2,34 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.14 550 °C Tavlama sonrası dalga boyuna göre absorbands grafiği

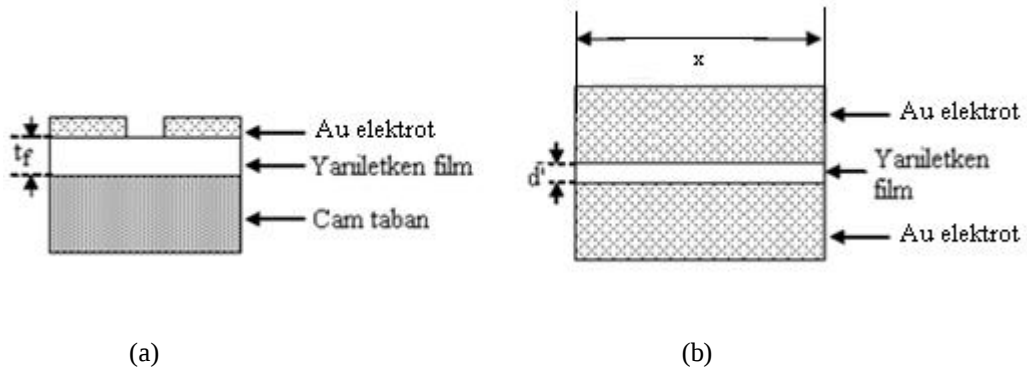


Şekil 6.15 550 °C Tavlama sonrası E_g belirleme grafiği

6.8. CdS Filmlerde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması

Metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturarak yarıiletken materyallerin DC iletkenlik özellikleri hakkında bilgi elde edinmek mümkündür. Filmler üzerine metal elektrotlar Şekil 6.16'daki gibi düzlemsel formda, Leybold Heraus 300 Univex model vakumda buhar depolama cihazında yapılmıştır.

Düzlemsel formda üretilen metal-yarıiletken-metal yapının yandan ve üstten görünüşleri Şekil 6.16'da verilmiştir. Burada d' altın elektrotlar arasındaki mesafeyi, x altın elektrot boyunu ve t_f cam taban üzerine kaplanan yarıiletken filmin kalınlığını göstermektedir.



Şekil 6.16. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının, (a) yandan (b) üstten şematik görünüşü.

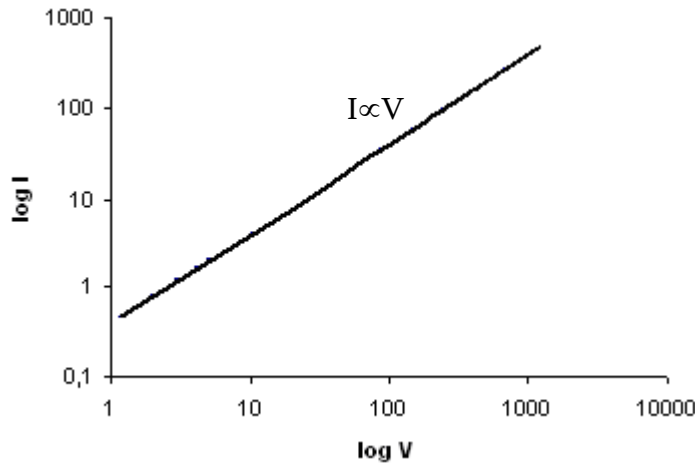
Metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulurken, iki metal kontak arasında kalacak olan yarıiletken bölge, alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Açıkta kalan kısımlara vakumda buhar depolama yöntemi ile, 10^{-5} torr basınçta, yaklaşık 2000 Å kalınlığında altın buharlaştırılarak Au-CdS-Au yapılar oluşturulmuştur.

Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda elektrotlar arası uzaklık (d') ve altın elektrot boyları (x), kumpas ve optik mikroskop ile ölçülmüştür. Altın elektrotlardan ölçü aletlerine bağlantı sağlamak için bakır teller gümüş yapıştırıcısı (silver paste) ile altın elektrotlara tutturulmuştur.

6.9. Elde Edilen Au-CdS-Au Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri

Şekil 6.17’de görüldüğü gibi bir yarıiletkenin akım-voltaj karakteristiği $I \propto V^m$ ’ye göre $m=1$ olduğu zaman akım ohmik iletim özelliği gösterir. Ohm yasasına uyan akımlar ohmik akımlar olarak kabul edilir.

Elde edilen Au-CdS-Au yapıların akım-voltaj ölçümleri HP4140B model pA mertebesinde ölçüm yapabilen DC voltaj kaynağı ve Vee One Lab 6.1 bilgisayar programı kullanılarak elde edilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında, karanlık ortamda ve atmosfer basıncında alınmıştır. Cihazın ölçüm aralığı, uygulanan voltaj değerleri için 0-100 V ve akım değerleri için 10^{-14} - 10^{-2} A arasında değişmektedir. Uygulanan voltaj değerleri 1-100 V aralığında ve 0.1 kademelerinde arttırılarak elde edilmiştir. Azalan voltaj değerlerindeki akımlar okunurken çıkış değerlerindeki kademeler aynen izlenmiştir. Ölçüm alınırken, ölçüme başlanmadan önce ve 100 V bitiş değerlerinde cihaz 30 s bekleyecek şekilde ayarlanmıştır.

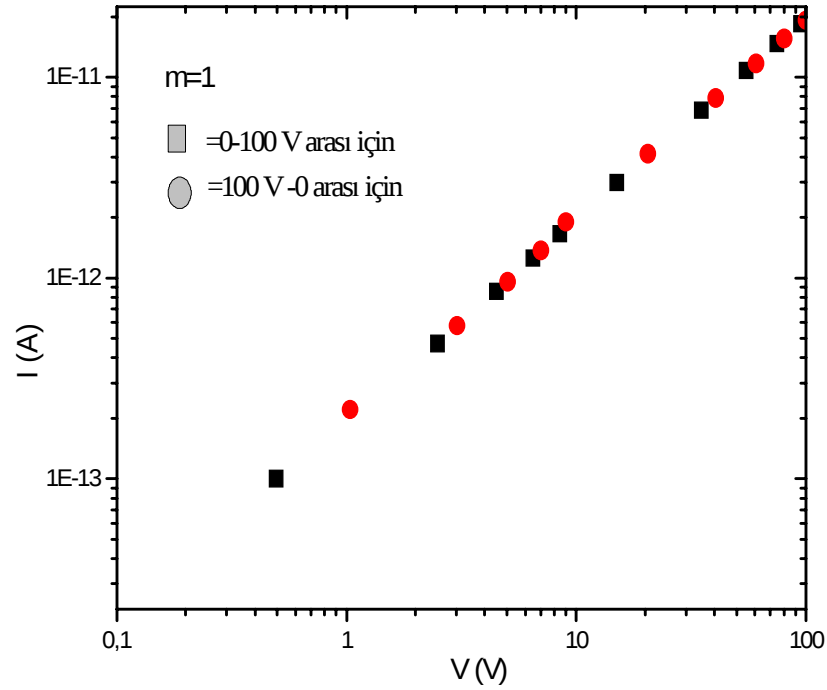


Şekil 6.17. Ohmik iletim için akım-voltaj karakteristiği

Elde edilen Au-CdS-Au yapısındaki filmlerin tavlamanmadan önce, 350 °C ve 550 °C’de birer saat tavlandıktan sonra elde edilen akım-voltaj değişimleri izlenmiştir.

Tavlama öncesinde artan ve azalan voltaj değerlerine göre, Şekil 6.18’den görüldüğü gibi, 0-100 V ve 100V-0 arasında akım voltaj ile $I \sim V$ ile değiştiği

görülmüştür ve ilgili grafikten m eğimi yaklaşık olarak 1 olarak bulunmuştur. Buna göre elektriksel iletim mekanizması ohmik iletimdir diyebiliriz.



Şekil 6.18. Tavlama öncesi akım-voltaj karakteristiği

Filmlerin akım–voltaj karakteristiklerinden yararlanarak ve

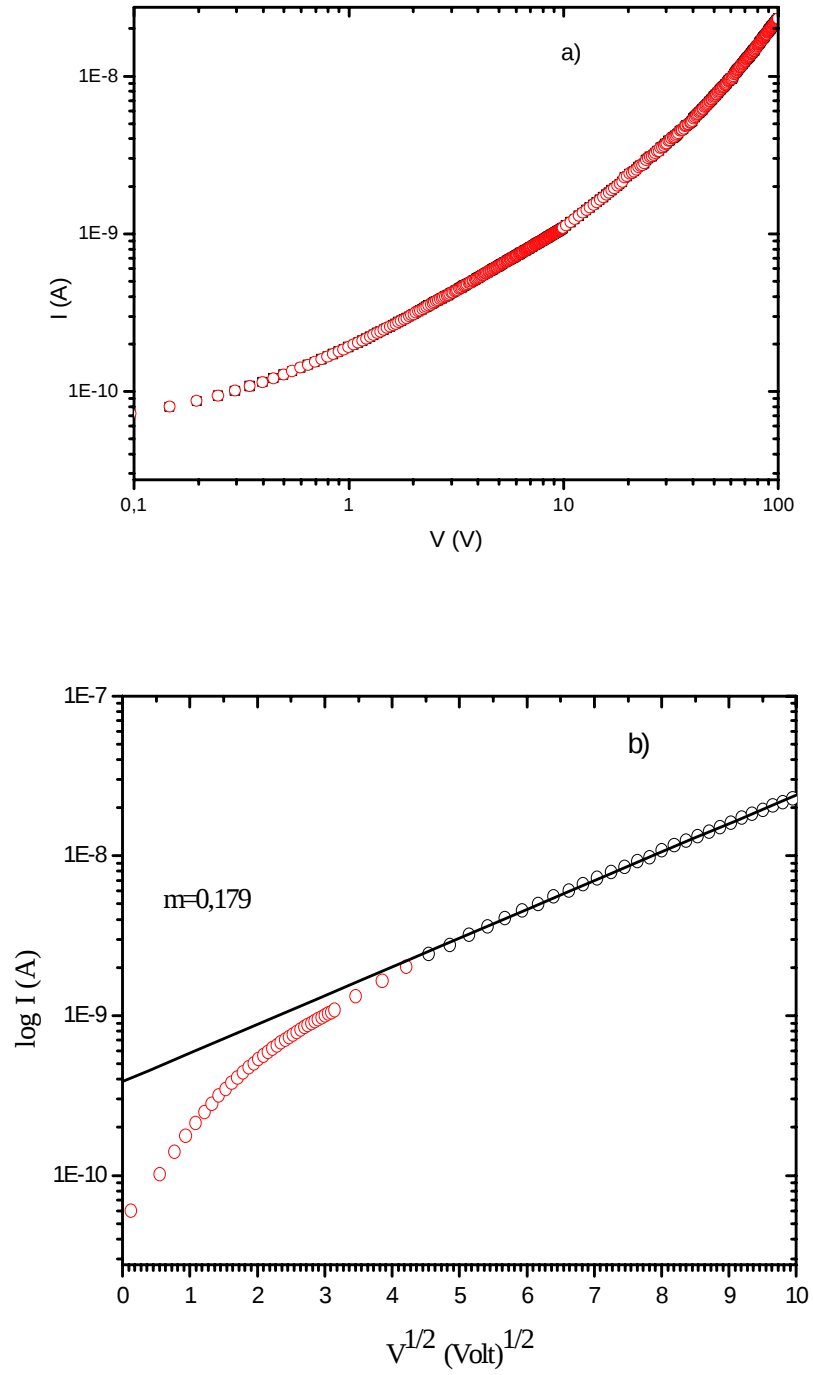
$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{L}{A} \quad (6.11)$$

denklemini kullanarak elektriksel iletkenlik hesaplanmıştır.

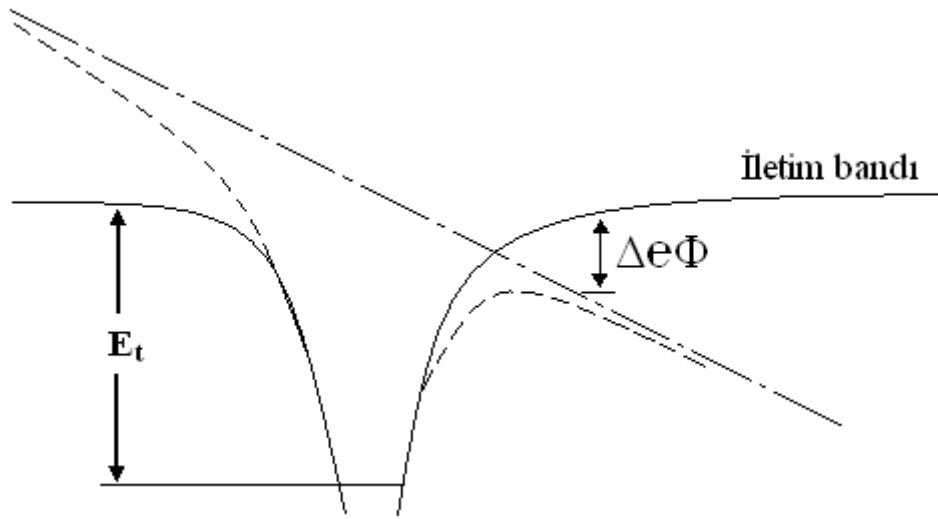
Burada I akım, V gerilim, L elektrotlar arası uzaklık ve A ise akımın geçtiği yüzeye dik olan kesittir.

Tavlama öncesi 0-100V ve 100-0V arası ölçüm yapılırken karşı gelen öziletkenlik değeri $\sigma = 2,26 \times 10^{-10} (\Omega m)^{-1}$ dir.

350 °C tavlama sonrası için, Şekil 6.19.a'nın eğiminden ohmik iletim olmadığı anlaşılmaktadır. İlgili akım verilerini gerilimin karekökü olarak grafigini çizdirdiğimizde Şekil 6.19.b'den görüldüğü gibi, bulk Poole-Frenkel elektriksel iletim mekanizmasına sahip olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 6.19. 350 °C Tavlama sonrası akım-voltaj karakteristiği



Şekil 6.20. Poole-Frenkel emisyonu (Göde, 2007)

Poole-Frenkel emisyonu olayı Schottky emisyonunun benzeridir. Poole-Frenkel emisyonu olayında elektronlar, dışarıdan bir elektrik alan uygulanarak Coulomb potansiyel engelindeki azalmayla beraber metal-yalıtkan ara yüzeyinde keyfi yerleşmiş tuzaklardan (E_t), yarıiletkenin iletim bandına ısıl olarak geçerler. Şekil 6.20.'de elektrik alan uygulanması öncesinde Coulomb potansiyel engeli düz çizgiyle gösterilirken elektrik alan uygulandıktan sonra Coulomb potansiyel engeli $\Delta e\Phi$ kadar azalmış ve bu durum kesikli çizgiyle gösterilmiştir (Aktürk, 2002; Baysal, 1999; Göde, 2007; Sze, 1981).

Poole-Frenkel emisyonu olayında sığ tuzakları kapsayan yarıiletken filmlerde J-V karakteristiği

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF}}{kT} \sqrt{\frac{V}{d}}\right) \quad (6.12)$$

eşitliği ile verilir. Burada Poole-Frenkel emisyonu için alan düşürme katsayısı aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (\text{Hogarth and Zor, 1987}). \quad (6.13)$$

Poole-Frenkel ve Schottky emisyonlarında, iletkenliğin, uygulanan alanın kuvvetine olan fonksiyonel ilişkisi aynıdır. Yani $\ln \sigma$ 'ya karşı çizilen $V^{1/2}$ grafiğinin eğimi β_S veya β_{PF} değerini verir. Bu değer teorik olarak bulunan β_S ve β_{PF} değerleri ile karşılaştırılır. Hangi değer β_{teo} değerine uyuyorsa iletim mekanizması hakkında karar verilir (Hogarth and Zor, 1986; Simmons, 1966).

Çalışmamızda

$$\beta_{deney} = m \frac{kTd^{1/2}}{0,434} = 8,16 \cdot 10^{-23} J \left(\frac{m}{V}\right)^{1/2}$$

olarak bulunmuştur.

Burada $m=0,179$ Şekil 6.19.b'nin eğimi, k Boltzmann sabiti, $T=300$ K oda sıcaklığı, $d= 2,3 \times 10^{-6}$ m (altın) elektrotlar arası uzaklıktır.

Teorik alan düşürme katsayısı β değeri

$$\beta_{teo} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}} = 5,23 \cdot 10^{-23} J \left(\frac{m}{V}\right)^{1/2}$$

olarak hesaplanmıştır. Burada CdS için bağıl dielektrik sabiti $\epsilon_r=5,4$ (Zincblende) olarak alınmıştır (Sze, 1981, 1985).

Bulunan deneysel β değeri teorik β için oranlandığında Poole-Frenkel için 15,65 ve Schottky için 15,65'in 2 katıdır.

Tavlanmamış halindeki akım-voltaj karakteristiğinin ohmik olması ve 350 °C'de tavlanmış durumda gözlenen $\log I$ 'nın $V^{1/2}$ 'e bağlı olarak değişmesi nedenleri Pool-Frenkel tipi olmasını daha kuvvetli bir ihtimâl olarak ortaya çıkarmaktadır. β_{PF} , β_S değerlerinin deneysel sonuçla karşılaştırılması da β_{PF} ye daha yakın çıktığı görülmektedir. Buradan da tavlanmış durumdaki numunede gözlenen akım-voltaj karakteristiğinin Poole-Frenkel olduğu anlaşılmaktadır.

550 °C tavlama sonrasında filmimiz CdO özelliği gösterdiği için akım-gerilim incelemesi yapılmamıştır.

6.10. CdS Filmlerinin Yüzeysel Özellikleri ve Kimyasal Analizleri

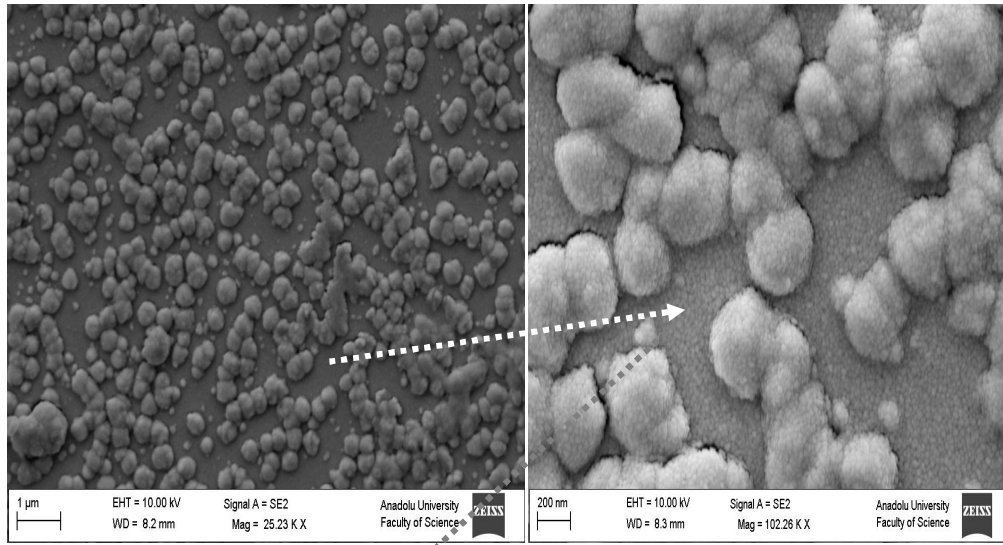
Bir malzemenin yüzeysel özellikleri, gerek elektriksel gerekse optiksel parametreleri yarıiletken malzemelerde önemli ölçüde etkilemektedir. Bu yüzey durumu malzemenin opto-elektronik aygıtlarda kullanım verimini etkileyecek önemli bir faktördür. Bu nedenlerden dolayı üretilen filmlerin yüzeysel özellikleri detaylı olarak analizi gereklidir. Bu amaç için kullanılan en yaygın tekniklerden birisi taramalı elektron mikroskopudur (SEM). SEM incelemesi sonucunda elde edilen filmin pürüzlülüğü, tabana tutunması, homojenliği ve yüzey kusurları hakkında bilgi edinmek mümkündür.

Üretilen filmlerin yüzeysel görüntüleri Zeiss Gemini SEM cihazı kullanılarak alınmıştır. Numune yüzeyi incelenmeden önce elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamak amacıyla altın (Au) ve paladyum (Pd) karışımı ile kaplanmıştır.

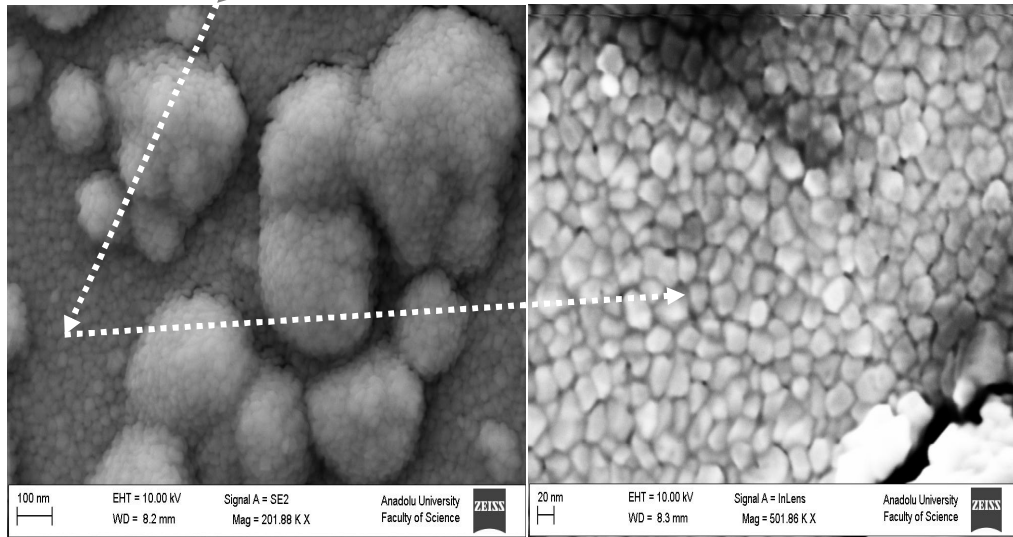
SEM ile elde edilen yüzey görüntüsünde istenilen bir bölgenin kimyasal analizi de yapılabilmektedir. Bunun için kullanılan tekniklerden biri de x-ışınları enerji dağılımı spektroskopisidir (EDX). EDX analizinde beklenen elementlerin yanında film içerisinde var olan başka elementler de tespit edilmektedir. Elde edilen CdS filmlerin EDX analizleri SEM cihazına bağlantılı EDX dedektörü ile elde edilmiştir. Kullanılan EDX dedektöründe Ametek Firmasının programı ile analiz yapılmaktadır.

Şekil 6.21-a, b, c, d’de tavlama öncesi numunenin 25230, 102260, 201880 ve 501860 kere büyütme, Şekil 6.22-a, b, c, d, e, f, g, h’de ise aynı numunenin 350 °C sıcaklıkta hava ortamında tavlama sonucunda 15470, 31870, 64270, 116900, 128360, 173540, 228500 ve 470840 kere büyütme oranlarında alınmış SEM görüntülerini göstermektedir.

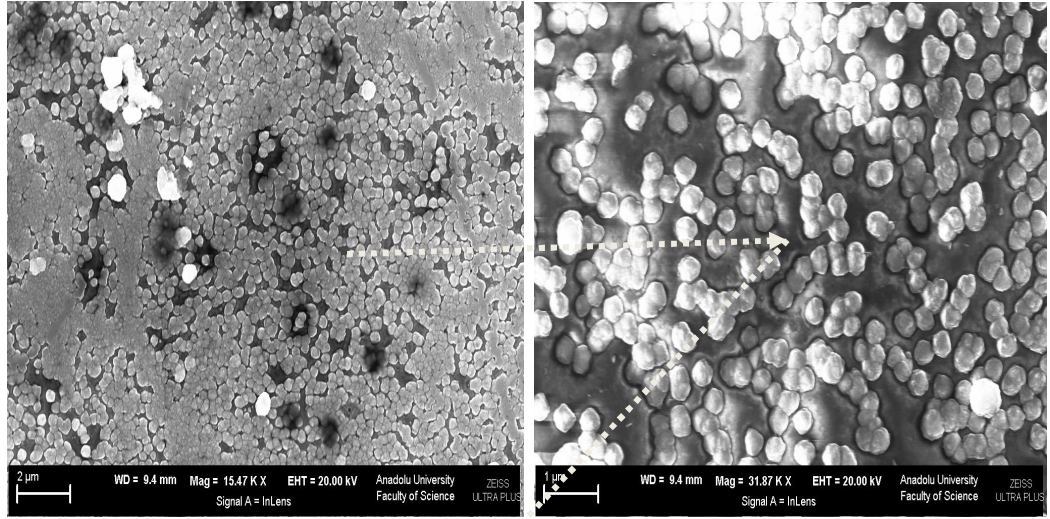
Şekil 6.21’de tavlama öncesi kümelenmeler halinde büyümeye başlayan CdS kristalleri görülmektedir. Daha sonra mevcut kümelenmeler yerini daha yoğun bir yapıya bırakmıştır. Şekil 6.22’te 350 °C’de tavlama işleminde ısıtmanın etkisiyle tanelerin kaynaştığı görülmektedir.



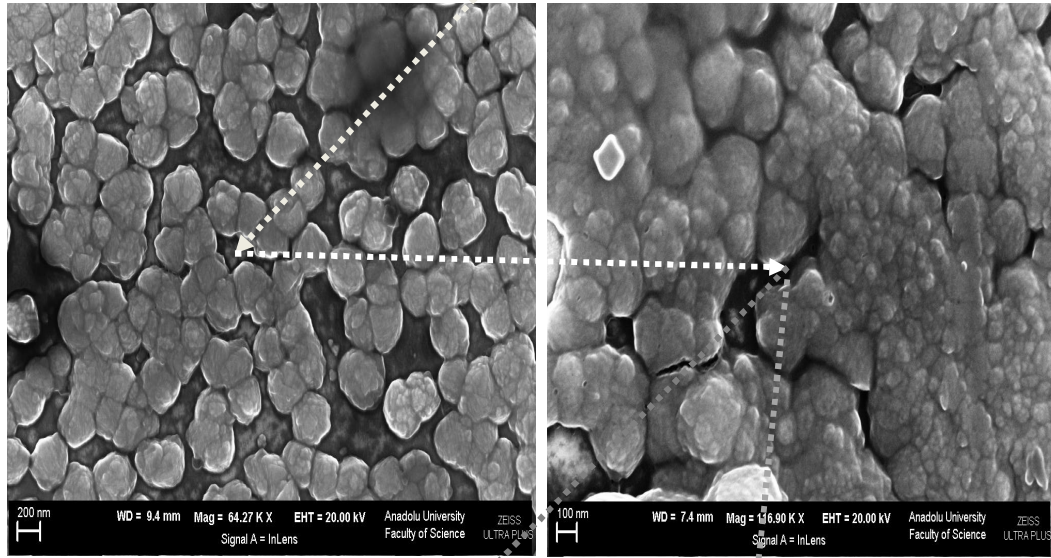
Şekil 6.21-a), b) Tavlama öncesi SEM görüntüleri.



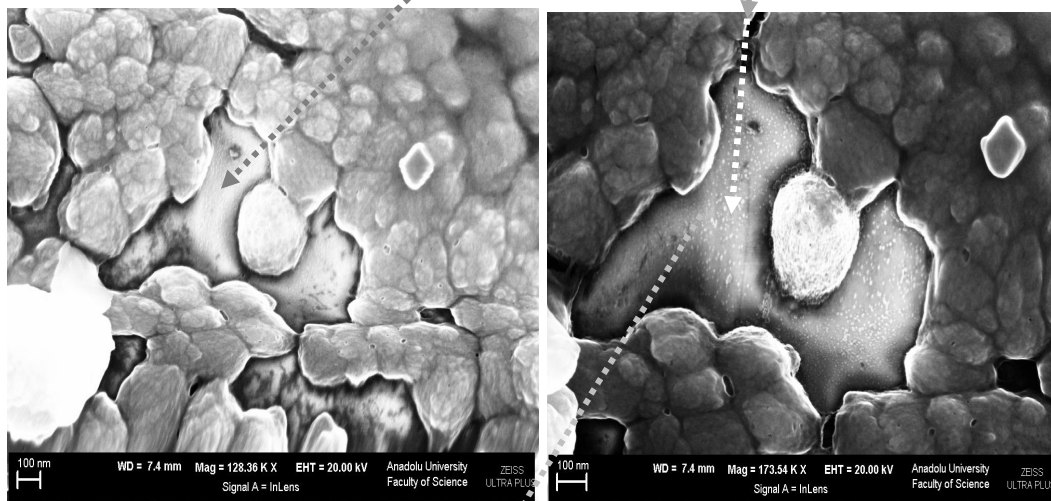
Şekil 6.21-c), d) Tavlama öncesi SEM görüntüleri.



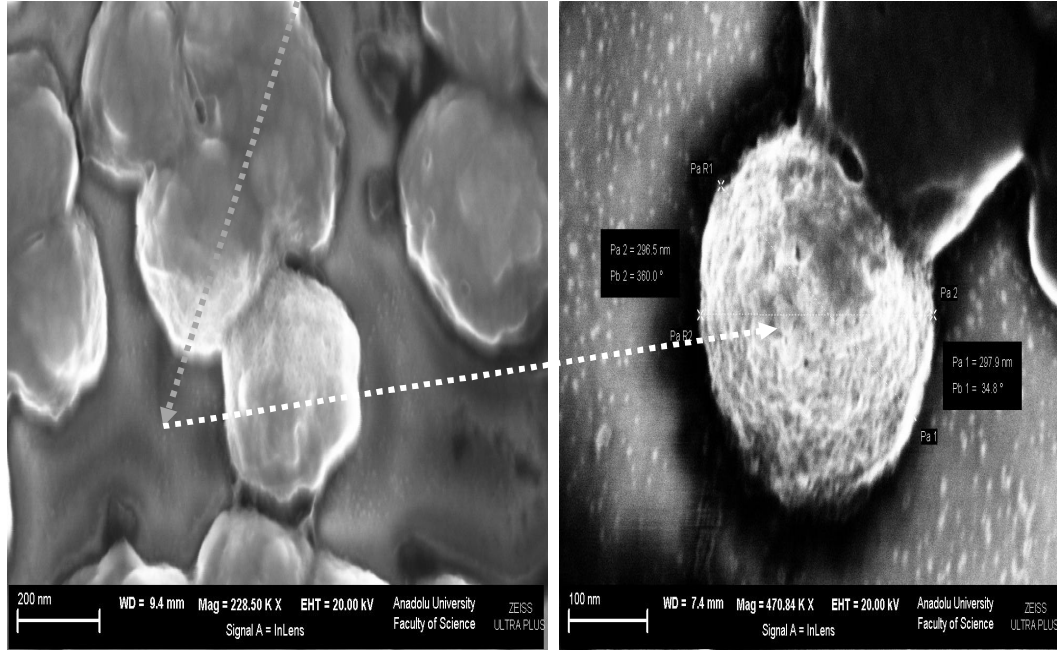
Şekil 6.22-a), b) 350 °C tavlama sonrası SEM görüntüleri.



Şekil 6.22-c), d) 350 °C tavlama sonrası SEM görüntüleri.

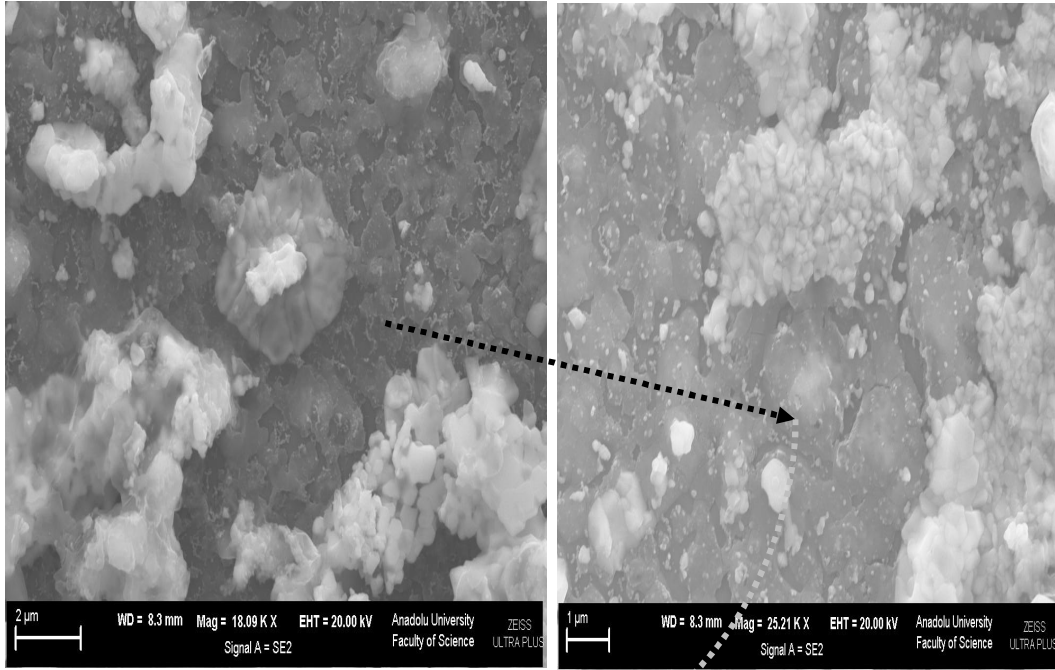


Şekil 6.22-e), f) 350 °C tavlama sonrası SEM görüntüleri.

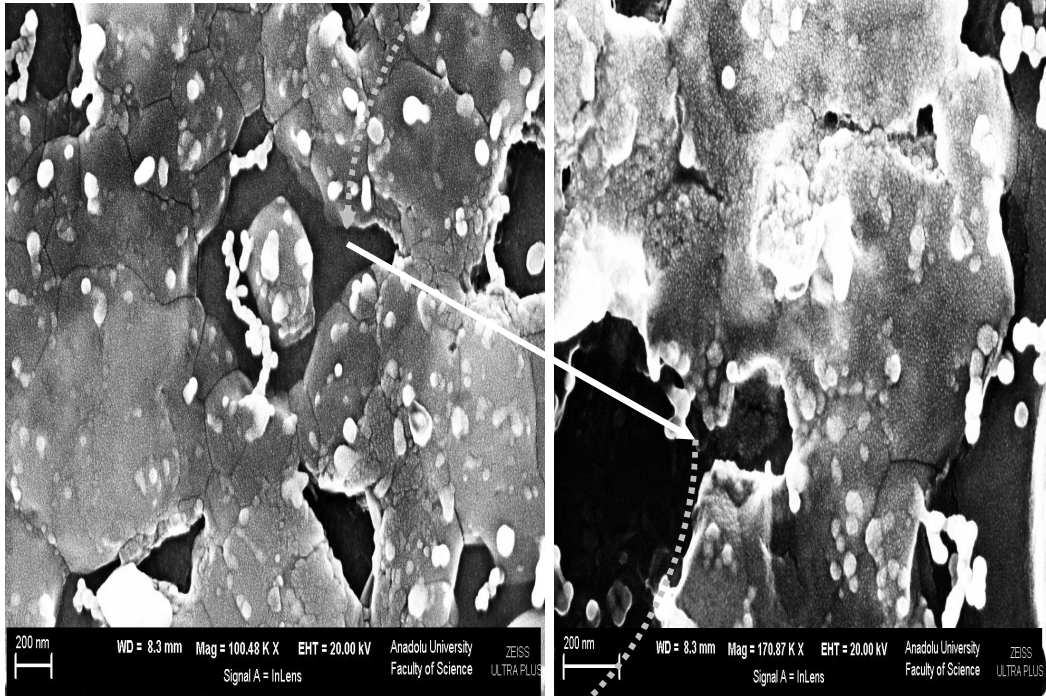


Şekil 6.22-g, h) 350 °C tavlama sonrası SEM görüntüleri.

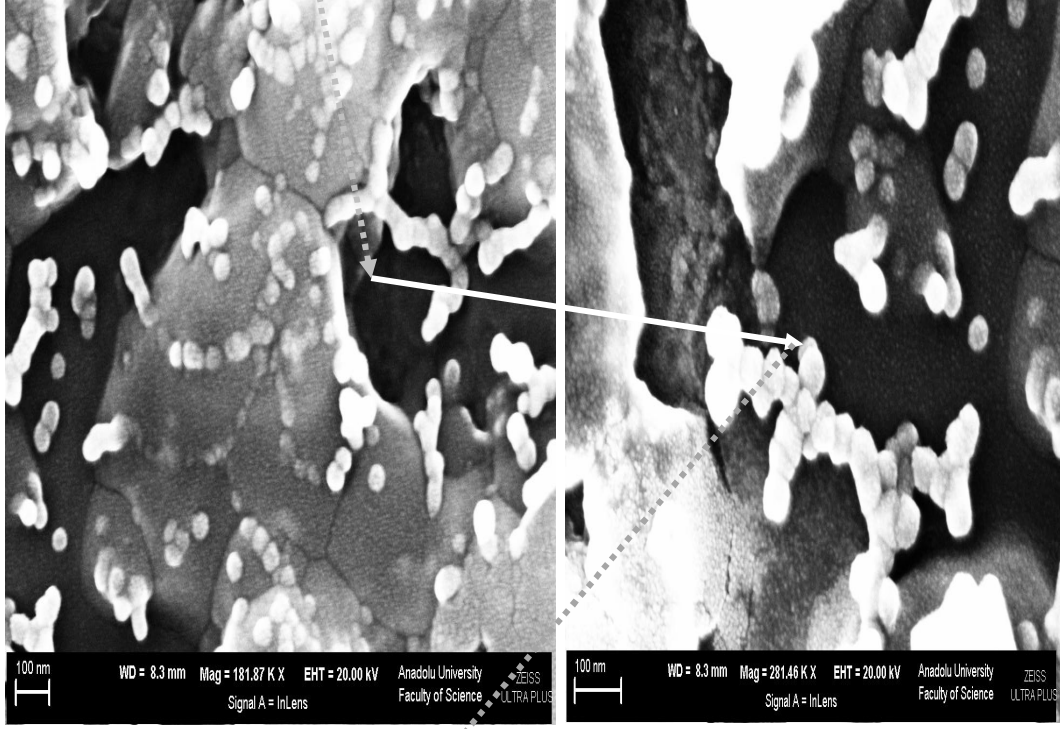
Şekil 6.23'te ise 550 °C sıcaklıkta hava ortamında tavlama sonucu için 18090, 25210, 100480, 170870, 181870, 281460, 299360 ve 426610 kere büyütme oranlarında alınmış SEM görüntülerini göstermektedir. Aşağıdaki büyütülmüş SEM görüntüleri incelendiğinde film yüzeylerinin bütün numuneler için az homojen olduğu, taneciklerin periyodik diziliminin çok iyi olmadığı görülmüştür. 550 °C'de tavlama işleminde ısıtmanın etkisiyle tanelerin degrede (parçalanmış, bozulmuş) olduğu görülmektedir. Film yüzeyinde oluşan siyah renkli zeminin bir diğer nedeni SEM ölçümü alırken cam alttaşın altına yapıştırılan siyah renkli karbon banttın ileri geldiği de düşünülmektedir.



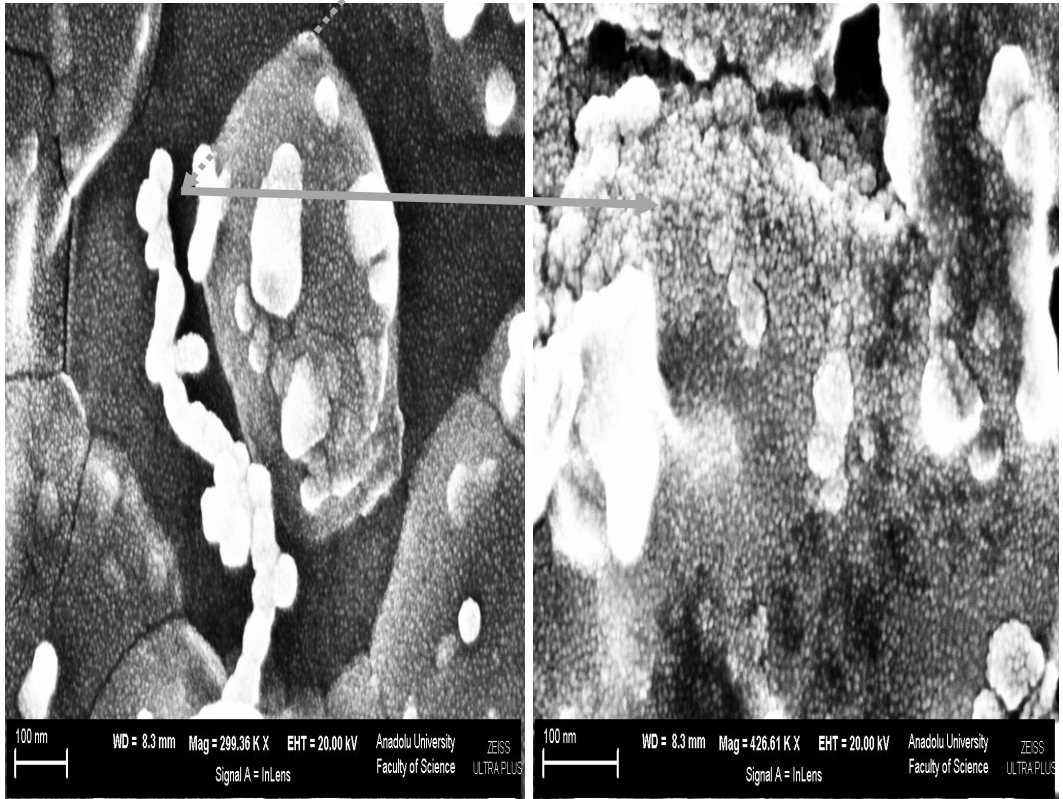
Şekil 6.23-a), b) 550 °C tavlama sonrası SEM görüntüleri.



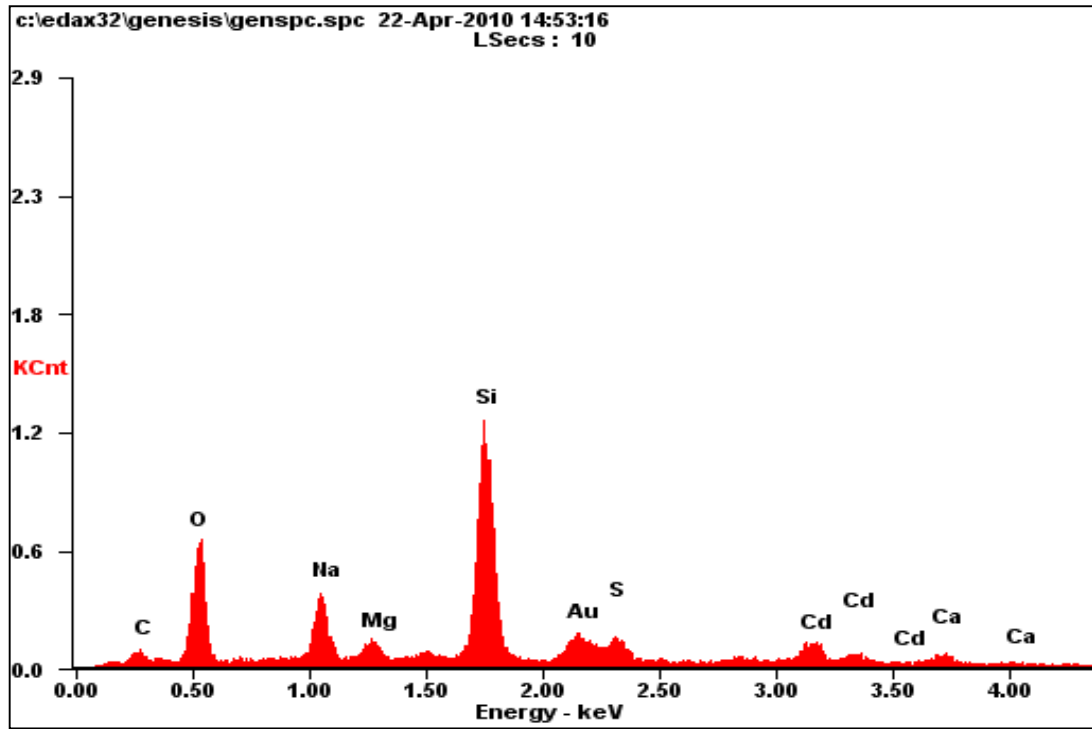
Şekil 6.23-c), d) 550 °C tavlama sonrası SEM görüntüleri.



Şekil 6.23-e, f) 550 °C tavlama sonrası SEM görüntüleri.



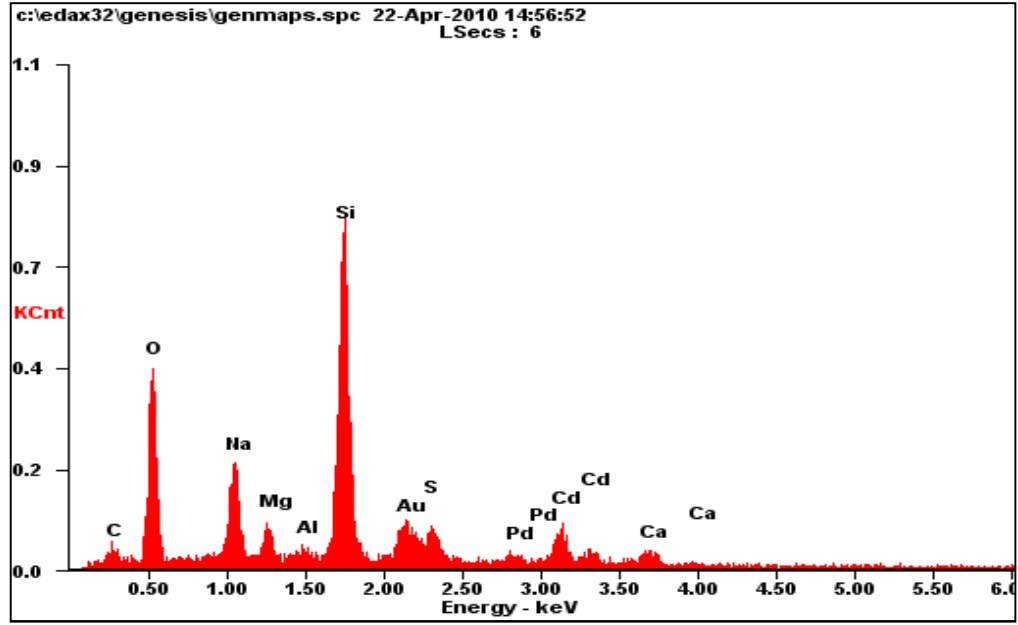
Şekil 6.23-g, h) 550 °C tavlama sonrası SEM görüntüleri.



Şekil 6.24-a Tavlama öncesi EDX grafiği

<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>C</i>	04.86	15.23
<i>Na</i>	08.10	13.27
<i>Mg</i>	02.17	03.37
<i>Si</i>	33.82	45.36
<i>Au</i>	16.61	03.18
<i>S</i>	05.91	06.94
<i>Cd</i>	23.41	07.85
<i>Ca</i>	05.12	04.81

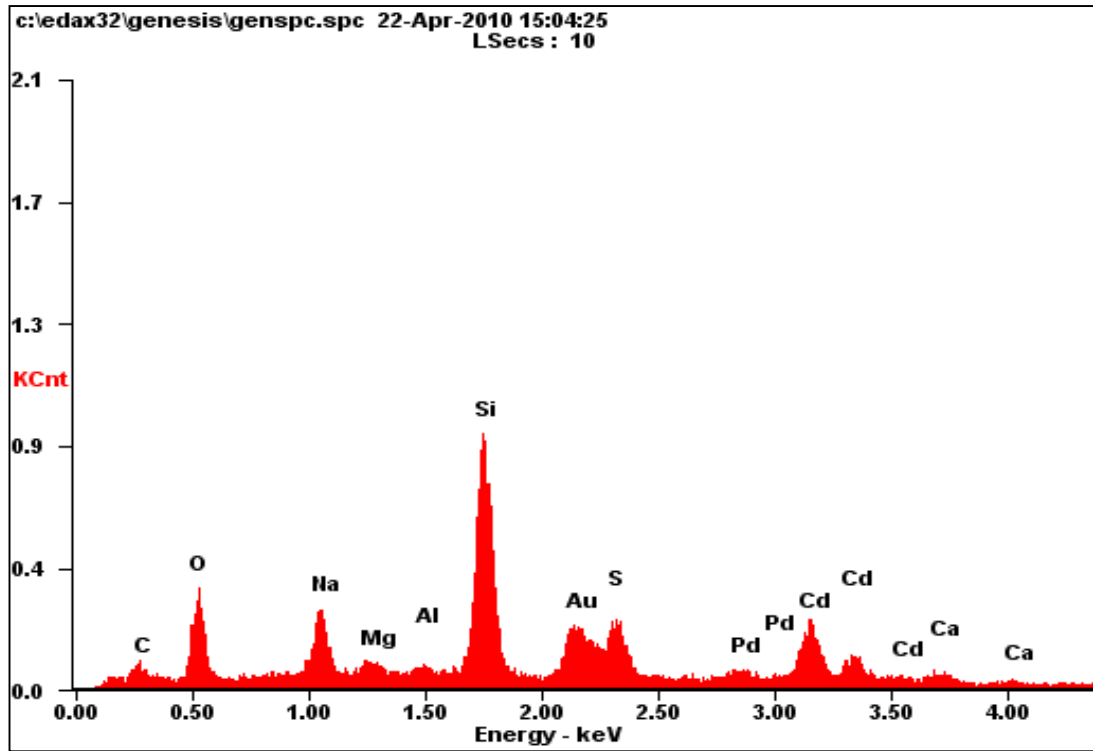
Şekil 6.24-b Tavlama öncesi EDX grafiğinin verileri



Şekil 6.25-a Tavlama öncesi EDX grafiği (diğer bir bölgeden yapılan analiz)

Element	Wt%	At%
C	02.84	07.31
O	18.93	36.63
Na	06.69	09.00
Mg	01.91	02.43
Al	00.63	00.72
Si	26.16	28.83
Au	11.98	01.88
S	03.84	03.71
Pd	03.54	01.03
Cd	19.47	05.36
Ca	04.01	03.10

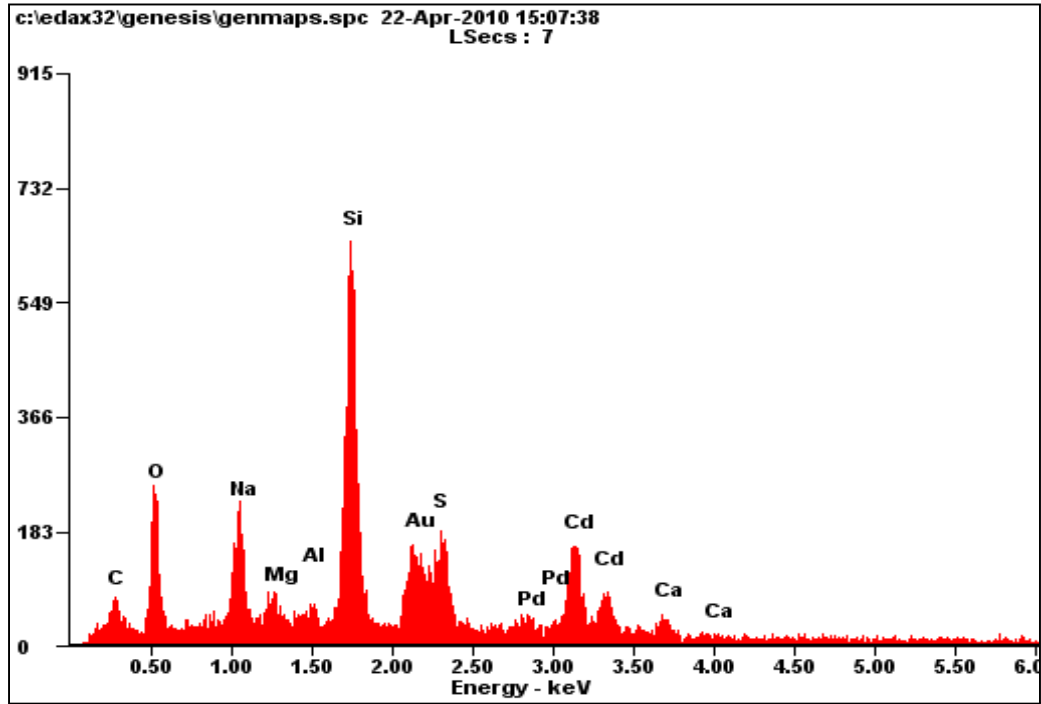
Şekil 6.25-b Tavlama öncesi EDX grafiğinin verileri (diğer bir bölgeden yapılan analiz)



Şekil 6.26-a 350 °C tavlama sonrası EDX grafiği

Element	Wt %	At %
C	02.58	07.88
O	15.75	36.14
Na	04.39	07.01
Mg	00.77	01.17
Al	00.47	00.64
Si	17.73	23.17
Au	16.26	03.03
S	06.84	07.83
Pd	04.50	01.55
Cd	28.08	09.17
Ca	02.62	02.40

Şekil 6.26-b 350 °C tavlama sonrası EDX grafiğinin verileri



Şekil 6.27-a 350 °C numune için tavlama sonrası EDX grafiği (diğer bir bölgeden yapılan analiz)

Element	Wt%	At%
C	03.76	12.03
O	10.26	24.67
Na	05.05	08.44
Mg	01.11	01.76
Al	00.66	00.95
Si	19.07	26.11
Au	15.14	02.96
S	06.91	08.29
Pd	04.00	01.45
Cd	31.28	10.70
Ca	02.77	02.65

Şekil 6.27-b 350 °C numune için tavlama sonrası EDX grafiğinin verileri (diğer bir bölgeden yapılan analiz)

Bu numunelerden tavlama sonrası EDX analizinde altının (Au) belirgin şekilde çok çıkmasının nedeni I-V ölçümü yapılırken altın kontak yapmamızdan dolayıdır. I-V ölçümü yapıldıktan sonra SEM ve EDX ölçümleri alınmıştır.

Altın ve paladyumun (Pd) belirgin şekilde çok çıkmasının diğer nedeni SEM ve EDX ölçümü yaparken numunenin şarjlanmasını önlemek amacıyla numunenin yüzeyi çok ince altın ve paladyum ile kaplanmasından dolayıdır.

Atomik olarak Cd oranı S oranına yaklaşık olarak yani 1,1 olarak eşit çıkmıştır.

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu çalışmada kimyasal depolama yöntemi (KDY) ile farklı parametreler değiştirilerek (Cd ve S kaynakları, sıcaklık, süre, derişim, alttaş, tampon çözeltinin pH değeri) üretilen CdS ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmeye çalışılmıştır.

En uygun filmin belirlenmesinde XRD kırınım deseni verileri dikkate alınmıştır. Polikristallenmenin en iyi olduğunu gösteren CdS pikleri bir sonraki aşama için tercih nedeni olmuştur. En uygun filmler elde edildikten sonra tavlama işlemine geçilmiştir.

Cd kaynağı olarak kadmiyum klorür, S kaynağı olarak tiyoüre kullanarak üretilen filmler en uygun filmlerdir.

82 °C altındaki depolama sıcaklığında genellikle CdS filmleri oluşmazken daha yüksek sıcaklıkta amorf yapıya doğru eğilim olmaktadır. Benzer durum depolama süresi ve derişim için de geçerlidir. 60 dakikadan daha az depolama süresinde genellikle CdS filmleri oluşmazken daha uzun süreler de amorf yapıya doğru eğilim olmaktadır. Çözelti derişiminin 0,2M değerinde en uygun CdS filmi üretmek mümkün olmaktadır.

Tampon çözeltinin pH değerinin 11,50 olduğu CdS filmler en uygun olmaktadır.

Alltaş olarak camın kullanıldığı filmler de en uygun üretilen filmler olmuştur.

350 °C tavlama sonrasında XRD kırınım deseninde tavlama öncesine ait sülfür piklerinin kaybolduğu görülmüş ve CdS'e ait olan tavlama öncesi $2\theta=26,999$ derecede ortorombik (hkl) değeri (313) tercihli yönelim tavlama sonrasında $2\theta=26,781$ derecede ortorombik (hkl) değeri (111)'e dönüşmüştür.

550 °C tavlama sonrasında ise XRD kırınım deseninde ağırlıklı ve belirgin bir şekilde CdO pikleri görülmektedir. Pik şiddetlerine göre oldukça küçük CdS pikleri göze çarpmaktadır. Bu durumda CdS'ün 550 °C sıcaklıkta tavlama materyali bozduğu açıkça görülmektedir. Ancak, yine de CdO elde etme çalışmalarında dikkatimizi çekecek durum olarak değerlendirilmektedir.

CdS filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen temel absorbsiyon spektrumlarından yararlanarak, $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimleri çizilmiştir. Bu

değişimlerden filmlerin doğrudan bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Tavlama öncesi yasak enerji aralığı 2,0 eV, 350 °C tavlama sonrası yasak enerji aralığı 2,16 eV, 550 °C tavlama sonrası yasak enerji aralığı 2,34 eV olarak bulunmuştur. Tavlama öncesi yasak enerji aralığının 2,0 eV olarak çıkmasının önemli bir nedeni iletim ve valans bandlarının yasak enerji aralığı içine sarkmasıdır. 350 °C tavlama sonucuyla tavlama öncesi kıyaslandığında 2,16 eV olarak yasak enerji aralığında bir artış görülmüş olup ancak yine de CdS ait yasak enerji aralığı değeri olan 2,42 eV altındadır. Burada da band sarkmasının kısmen devam ettiği düşünülmektedir.

Üretilen filmlerde elektriksel iletim mekanizmasının tavlama öncesi ohmik ve 350 °C tavlama sonrası Poole-Frenkel olduğu bulunmuştur. Tavlama öncesi için öziletkenlik değeri $\sigma = 2,26 \times 10^{-10} (\Omega m)^{-1}$ dir.

Elde edilen CdS ince filmlerinin hemen hemen hepsinde SEM resimlerinden yüzeylerinin pürüzlü ve homojen olmayacak şekilde yüzeye tutundukları görülmektedir.

Yapılan kimyasal analizler (EDX) sonucunda hava ortamında yapılan tavlama sonucunda artan sıcaklığa bağlı olarak oksijen oranının arttığı gözlenmiştir. Tavlanan filmlerde oksijen, atmosferden gelmesinin yanında tavlama öncesinde üretim esnasında deneylerde bazik çözelti kullanılması depolama sürecinde OH⁻ iyonlarının da katkısını arttırmış olabilir. Bu sebeplerden dolayı filmlerin elde edilmesinde oksijen miktarı artmış olabilir (Arenas ve ark., 1997; Nasr ve ark., 2006). Bir diğer sebep de camda bulunan SiO₂'den kaynaklandığı düşünülmektedir.

KDY yöntemi kolay ve ekonomik bir yöntem olması ile tercih edilmesinin başlıca sebebidir. Bu yöntemin ucuz ve pratik olması laboratuvarlarda pahalı üretim mekanizması kurmadan film üretilmesine imkân vermektedir. Bu nedenle üzerinde durulması gereken bir film üretme yöntemidir

KAYNAKLAR

- Aktürk, O.Ü. (2002), Katılarda İletim Mekanizmaları; Y.Lisans Tezi, AÜ Fen Bil. Enst., Eskişehir.
- Al Kuhaimi, S.A. (1998), “Influence of preparation technique on the structural, optical and electrical properties of polycrystalline CdS films”, Pergamon, *Vacuum*, volume 51, number 3, 349-355.
- Altosaar, M., Ernits, K., Krustok, J., Varema, T., Raudoja, J., ve Mellikov E. (2005), “Comparison of CdS films deposited from chemical baths containing different doping impurities”, *Thin Solid Films* 480–481, 147–150.
- Anderson, E.E., Çev.: Karaali, S. (1981), Katıhal Fiziğine Giriş, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No:59, İzmir.
- Arenas, Olga L., Nair, M.T.S. ve Nair, P.K. Nair (1997), Chemical bath deposition of ZnS thin films and modification by air annealing, *Semicond. Sci. Technol.* **12(10)**, 1323-1330.
- Ashcroft, N.W. ve Mermin, N.D. (1976), *Solid State Physics*, W. B. Saunders, Company, Orlando.
- Bacaksız, E. (2002), CdS İnce Filmlerinin Farklı Yöntemlerle Büyütülmesi, Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi., KTÜ Fen Bil. Enst., Trabzon.
- Bar-lev, A. (1993), *Semiconductors and Electronic Devices*, Third Edition, Prentice-Hall International, London.
- Baysal, N. (1999), Yarıiletken İnce Filmlerde DC İletim Türleri; Y.Lisans Tezi, AÜ Fen Bil. Enst., Eskişehir.

- Bhushan, S. ve Sharama, S.K. (1990), Journal of Materials Science Materials in Electronics., 1, 165-168
- Braun, F. (1874), Über die Stromleitung durch Schwefel Mettalle, Anal. Phys. und Chem., 153, 556-563.
- Blakemore, J.S. (1985), Solid State Physics (2nd Edition), Cambridge Uni. Pres, London, UK, p: 506
- Bube, R.H. (1960), Photoconductivity of Solids, John Wiley and Sons Inc., New York, London.
- Chang, R. (1998), Çeviri Editörleri: Soydan, A.B. ve Aroğuz, A.Z. (2000), Kimya, 6. Baskıdan çeviri, Beta yay., Yayın No: 1052, İstanbul.
- Campbell, S.A. (2001), The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication, Oxford University Press, New York, ABD.
- Cullity, B.D. (1956), Çev.: Sümer, A. (1966), X-Işınlarnının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi Sayı:679, İstanbul.
- Cullity, B.D. ve Stock, S.R. (2001), Elements of X-Ray Diffraction, Third Edit., Printice Hall, ABD
- Dawar, A.L., Shishodia Gayadri Chauhan, P.K., Kumar, A. ve Mathur, P.C. (1991), Fabrication of Low Resistive CdS Thin Films, Thin Solid Films, 201, L1-L5.
- Dikici, M. (1993), Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun
- Durlu, T.N. (1992), Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim Yayınları, Ankara.

- Fahrenbruch, A.L. (1977), II-VI “Compounds in Solar Energy Conversion,” J. Cryst. Growth., 39., 73-91.
- Feigelson, R.H., Abdourahim, N., Shaiw-Yih Y., ve Bube, R. H. (1977), Journal of Applied Physics., 48. no:7, 3162 - 3164.
- Göde, F. (2007), Kimyasal Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnS Yarıiletken Filmlerin Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi; Doktora Tezi, AÜ Fen Bil. Enst., Eskişehir.
- Hameş, Y. (1997), Kimyasal Çökeltme Yöntemiyle CdO/Cu₂O İnce Film Güneş Pilleri Yapımı, Y. Lisans Tezi, YÜ Fen Bil. Enst., Van.
- Hogarth, C.A. and Zor, M. (1986), Observations of the Anomalous Poole-Frenkel Effect in Al-Polyethylene-Al Thin Film Structures, Phys. Stat. Sol. (a) 98, 611.
- Hogarth, C.A. and Zor, M. (1987), High-Field Electrical Conduction in Thin Films of Polyethylene, Phys. Stat. Sol. (a) 99, 513.
- Hummel, R.E. (2001), Electronic Properties of Materials, Springer-Verlag, New York, ABD.
- Ibach, H. ve Lüth, H. (2006), Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen, 7. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, Almanya.
- Ilieva, M. ve ark. (1999), “High temperature electrodeposition of CdS thin films on conductive glass substrates,” Journal of Phys.: Condensed Matter. **12**, 10025-10031.

Kalvius, G.M., Luchner, K., Vonach, H., und bearbeitet von Thomanek, U-F. (1985), Physik der Atome und Moleküle, Physik der Waerme, 2. verbesserte Auflage, R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, Almanya.

Kao, K.C. ve Hwang, W. (1979), Electrical Transport in Solids, Inter. Series in the Science of The Solid State.

Kim, S.Y., Kim, D.S., Ahn, B.T. ve Im, H.B. (1993), Structural, Electrical and optical properties of In-doped CdS Thin Films Prepared by Vacuum Coevaporation, Thin Solid Films, 229, 227-23.

Kittel, C. (1986), Çev.: Karaoğlu, B. (1996), Katıhal Fiziğine Giriş, 6. Baskıdan Çeviri, BilgiTek Yay., İstanbul.

Kittel, C. (1996), Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., USA.

Kittel, C. ve Fong, C.Y. (1988), Quantentheorie der Festkörper, R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, Almanya.

Koelmans, H. (1971), Application of semiconducting thin films, Thin Solid Films, **8**, 19-33.

Kolhe, S., Kulkarni, S.K., Takwale, M.G. ve Bhide, V.G. (1985), The Electrical Conduction in Sprayed CdS Films, Solar Energy Materials, 13, 203-211.

Kwok, H.B. ve Bube, R.H. (1973), Thermoelectric and Photothermoelectric Effects in Semiconductors: CdS Single Crystals, J. Appl. Phys., 44,138-144.

Lee, J-H. (2007), Influence of substrates on the structural and optical properties of chemically deposited CdS films, Thin Solid Films, **515**, 6089–6093

- Lide, D.R. (1998), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition, CRC Press, New York.
- Lokhande, C.D. ve Pawar, S.H. (1982), Optical and Transport Properties of Chemical Bath Deposited CdS:Al Films, Solid State Communications., 44, No.8, 1137-1139.
- Many, A., Goldstein, Y. ve Grover, N.B. (1971), Semiconductor Surfaces, North-Holland Publishing, Amsterdam.
- Mckelvey, J.P. (1966), Solid State and Semiconductor Physics, Harper and Row Pres., New York.
- Meschede, D. (2006), Gerthsen Physik, 23. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Printed in Germany.
- Metin, H. (2002), Çok Tabakalı Yarıiletken İnce Film Aygıtların Üretimi ve Modellemesi, Doktora Tezi, ÇÜ Fen Bil. Enst., Adana.
- Mott, N.F. ve Davis, E.A. (1971), Electronic Process in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, London, İngiltere.
- Nasr, T.B., Kamoun, N. ve Guasch, C. (2006), Structure, surface composition and electronic properties of zinc sulphide thin films, Mater. Chem. Phys., **96**, 84- 89
- Nag, B.R. (1980), Electron transport in compound semiconductors, Springer-Verlag, Berlin, Almanya.
- Neamen, A.D. (1997), Semiconductor Physics and Devices, Second Edition, Irwin,USA.

- Okuyama, K. ve ark. (1997), "Preparation of ZnS and CdS fine particles with different particle sizes by a spray-pyrolysis method," *Journal of Materials Science*, 32, 1229-1237.
- Oladejia, I.O, Chowa, L., Liub, J.R., Chub, W.K., Bustamantec, A.N.P., Fredricksena, C., Schulte A.F. (2000), "Comparative study of CdS thin films deposited by single, continuous, and multiple dip chemical processes", *Thin Solid Films*, **359**, 154-159.
- Omar, M.A. (1975), *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing, California, USA.
- Oral, M. (1979), *Güneş Pilleri*, İlker Matbaası, Bornova-İzmir.
- Özkan, Ş. (2007), *Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi; Doktora Tezi*, EOGÜ Fen Bil. Enst., Eskişehir.
- Pankove, J.I. (1971), *Optical Processes in Semiconductor*, Princeton Pres., New Jersey.
- Partain, L.D. (1988), *Space-Charge-Limited-Current Diode Model for CuXS/CdS Solar Cells and Their Degradation*, *J. Appl. Phys.*, 63,1762-17.
- Pascoe, K.J. (1978), *Properties of Materials for Electrical Engineers*, John Willey and Sons, Toronto
- Pradhan, B., Sharma, A.K. ve Ray, A.K. (2007), "Conduction studies on chemical bath-deposited nanocrystalline CdS thin films," *Journal of Crystal Growth*, 304, 388-392.

- Ratnalingam, R., Chong, C.S., Chong, H.Y. ve Jamel Basha, M. (1986), Photocurrent and Decay Time Studies of Solution-Sprayed Cd_{0.8}Zn_{0.2}S Films from Liquid Nitrogen to Room Temperature, *Thin Solid Films*, 144, 159 - 164.
- Schroder, D.K. (2006), *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3.edit., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, ABD.
- Serway, R. A., Jewett, J.W. (2003), *Physics for Scientists and Engineers*, 6. Edt., USA.
- Shur, M. (1990), *Physics of Semiconductors Devices*, Prentice Hall, Inc., New Jersey, USA.
- Shur, M. (1996), *Introduction to Electronic Devices*, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA.
- Simmons, J.G. (1966), "Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems," *Physical Review*, **115**, number 3, 657-660.
- Singh, J. (1994), *Semiconductor Devices: An Introduction*, McGraw-Hill, New York, ABD.
- Singh, J. (1995), *Semiconductor Optoelectronics*, McGraw-Hill, New York, ABD.
- Solymar, L. ve Walsh, D. (2004), *Electrical properties of materials*, Oxford University Press, New York, ABD.
- Smith, W.F. (1990), *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill, ABD

- Streetman, B.G. (1980), Solid State Electronic Devices, Prentice Hall Int., New Jersey, ABD
- Surek, T. (2005), Crystal Growth and Materials Research in Photovoltaics: Progress and Challenges, J. Crystal Growth, **275**, 292–304
- Sze, S.M. (1981), Physics of Semiconductor Devices, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Sze, S.M. (1985), Semiconductor Devices, Physics and Technology, ISBN 0-471-87424-8, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Tepehan (Keha), F. Z. (1984), CdS Filmlerinin Kimyasal Banyo Birikimi Yöntemi ile Elde Edilmesi ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İÜ Fen Bil. Enst., İstanbul.
- Teichholtz, N.A. (1967), A History of Semiconductor Research, Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Bachelor of Science at the Massachusetts Institute of Technology.
- Tang, C.L. (2005), Fundamentals of Quantum Mechanics For Solid State Electronics and Optics, Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York
- Tietze, U. ve Schenk, C. (1999), Halbleiter-Schaltungstechnik, 11. Neubearbeitete Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999, Almanya
- Tsai, C.T. ve ark. (1996), “Studies of grain size effects in rf sputtered CdS thin films,” Journal of Applied Physics. **79**, 1063-1068.

- Turan, E. (2007), Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen ZnS Filmlerinin Sandviç ve Düzlemsel Formlarda Elektriksel Özellikleri; Doktora Tezi, AÜ Fen Bil. Enst., Eskişehir.
- Üneri, S., Kuleli, Ö. ve Gürel, O. (1981), Kimya Terimleri Sözlüğü, Türk Dil Kurumu Yayınları: 485, Ankara.
- Vazquez-Luna J.G ve ark. (1998), "CdS thin-films deposited by a modified chemical-bath deposition method", Journal of Crystal Growth 187, 380-386.
- Wang, S. (1989), Fundamentals of semiconductor theory and device physics, Prentice Hall, NJ / USA, p: 864
- Wood, D. A. ve ark. (2000), " Optical and structural characterization of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ thin films for solar cell applications," Journal of Phys.: Condensed Matter. **12**, 4433-4450.
- Wu, C. ve Bube, R.H. (1974), Thermoelectric and Photothermoelectric Effects in Semiconductors: Cadmium Sulfide Films, J. Appl. Phys., **45**, 648-660.
- Yang, E.S. (1978), Microelectronic Devices, McGraw-Hill, New York, A.B.D.
- Yang, E.S.(1978), Çev.: Leblebici, Y. (2008), Yarıiletken Devre Elemanlarının Temelleri, ISBN 978-975-411-126-2, Yüce Yayın, İstanbul.
- Zor, M. (1982), *Spray Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS_2 Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Ankara.
- Zor, M. (1991), "Yarıiletkenler," *Modern Fizik* (Ed: Zor, M.), Anadolu Üniversitesi Yayın No:442, Eskişehir, 119-137

Zor, M. (1998), “Maddenin Elektriksel İletkenlik Özellikleri,” *Fizik* (Ed: Özdaş, K.), Anadolu Üniversitesi Yayın No:1060, Eskişehir, 91-104