

**İnSe İNCE FİLMLERİN SILAR YÖNTEMİYLE
BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Aykut ASTAM

Y. Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

2006

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Y. LİSANS TEZİ

**InSe İNCE FİLMLERİN SILAR YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Aykut ASTAM

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2006**

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Y. Lisans Tezi

InSe İNCE FİLMLERİN SILAR YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Aykut ASTAM

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

InSe ince filmler, bir yüzeyi telefon bant kaplı ve yaklaşık boyutları 1cm x 2cm olan cam altlıklar üzerine, oda sıcaklığında SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) tekniği kullanılarak büyütüldü. Filmlerin yüzey morfolojik, elementel ve elektriksel özellikleri sırasıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), XRD (X-ışını Difraksiyonu) ve iki nokta prob yöntemi kullanılarak incelendi. Elde edilen SEM görüntülerinden, filmlerin homojen olduğu ve artan film kalınlığıyla birlikte tanecik büyüklüğünün arttığı gözlemlendi. XRD ölçümlerinden, InSe ince filmlerin In_2Se_3 ikincil fazıyla birlikte oluştuğu belirlendi. Büyütülen filmlerin öz direncinin sıcaklıkla değişimi iki nokta prob yöntemi kullanılarak tayin edildi ve öz direncin artan sıcaklıkla birlikte azaldığı ve bu değişimin lineer olmadığı belirlendi. Büyütülen filmlerde termal elektromotor kuvveti ölçümleri yapıldı ve n-tipi iletkenlik tespit edildi. Optik soğurma ölçümleri yardımıyla yasak enerji aralığının sıcaklığa ve kalınlığa bağlı olarak değişimi incelendi. Filmlerin yasak enerji aralığının sırasıyla 10K ve 320K sıcaklık değerleri için 2,208 eV ve 2,08 eV değerlerini; 477 nm ve 903 nm kalınlık değerleri için ise sırasıyla 2,215 eV ve 2,084 eV değerini aldığı görüldü.

2006, 79 Sayfa

Anahtar Kelimeler: InSe, SILAR, SEM, XRD

ABSTRACT

Master Thesis

GROWTH and CHARACTERIZATION OF InSe THIN FILMS FROM SILAR TECHNIQUE

Aykut ASTAM

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

InSe thin films were grown on glass substrates of 1 cm x 2 cm dimension which one side were covered by cellophane band by using the SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) technique at room temperature. Surface morphological, compositional and electrical properties of the films were investigated by SEM (scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffraction) and two point probe method respectively. The SEM images showed that the films were homogenous and the particle size increased with increasing the thickness of the films. The formation of InSe with In₂Se₃ secondary phase was determined by XRD measurement. The resistivity variation with temperature of the films was investigated by two point probe method and it is determined that the resistivity of the films decreased with increasing temperature and this variation is non-linear. Thermo efm measurements were carried out on grown samples and n-type conductivity was found. With the help of optical absorption measurement, the variation of optical band gap value with temperature and thickness was investigated. It's seen that increasing temperature and thickness of the films result in decreasing of the band gap values from 2,208 eV to 2,08 eV and from 2,215 eV to 2,084 eV respectively.

2006, 79 Pages

Keywords: InSe, SILAR, SEM, XRD

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sayın Doç. Dr. Aytunç ATEŞ'e görüş, öneri ve bilgilerini esirgemediği için, Sayın Arş. Gör. Mutlu KUNDAKÇI'ya tezimin hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olduğu için teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine ve Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine teşekkürlerimi sunarım.

SEM ölçümleri için Kırıkkale Üniversitesi ve XRD ölçümleri için Gazi Üniversitesi'nin değerli hocaları ve yöneticilerine yardımlarından dolayı teşekkür ederim

Çalışmalarım boyunca bana göstermiş oldukları destek ve teşviklerinden dolayı çok değerli aileme teşekkür ederim.

Aykut ASTAM

Temmuz 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	10
2.1. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi.....	10
2.1.1. Katkılı yarıiletkenler.....	16
2.1.1.a. n-Tipi malzeme.....	16
2.1.1.b. p-Tipi malzeme.....	18
2.2. Katılarda Bant Oluşumu.....	20
2.3. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler.....	23
2.3.1. Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi.....	23
2.3.2. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına basıncın etkisi.....	24
2.3.3. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına magnetik alanın etkisi.....	25
2.3.4. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına elektrik alanın etkisi.....	26
2.3.5. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına kusur konsantrasyonunun etkisi.....	27
2.4. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri.....	27
2.4.1. Doğrudan bant geçişleri.....	28
2.4.2. Dolaylı bant geçişleri.....	29
2.5. Yarıiletkenlerde Soğurma (absorpsiyon) Olayları.....	30
2.5.1. Temel soğurma olayı.....	30
2.5.2. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması.....	31
2.5.3. Katkı atomlarının soğurması.....	32
2.6. Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi.....	32
2.7 InSe Bileşiğinin Özellikleri.....	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	37

3.1. SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği.....	37
3.1.1. SILAR yönteminin temelleri.....	41
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	44
3.2.1. InCl ₃ çözeltisinin hazırlanması.....	44
3.2.2. Na ₂ SeSO ₃ çözeltisinin hazırlanması.....	44
3.3. Altlıkların Hazırlanması.....	45
3.4. InSe İnce Filmlerin Üretimi.....	45
3.5. Film Kalınlığının Ölçümü.....	47
3.6. X-Işınları Difraksiyonu.....	51
3.7. Elektron Mikroskobu.....	53
3.8. Yarıiletkenlerin Öz direncinin Prob Yöntemiyle Ölçülmesi.....	54
3.9. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Ölçülmesi.....	58
3.10. Soğurma Yöntemiyle Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi....	60
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	62
4.1 Deney Sistemleri ve Ölçülerin Alınması.....	62
4.2. InSe İnce Filmlerin Yüzey Görüntüleri.....	62
4.3. InSe İnce Filmlerin Soğurma Ölçüleri	65
4.4. InSe İnce Filmlerin Elektriksel Ölçüleri.....	69
4.5. InSe İnce Filmlerin Elementel Analizi.....	71
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	73
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A°	Angstrom
cm	Santimetre
e	Elektronun yükü
eV	Elektron volt
g	Gram
h	Planck sabiti
k	Boltzmann sabiti
K	Kelvin
M	Molarite
nm	Nanometre
R	Direnç
T	Sıcaklık
°C	Santigrat derece
λ	Dalga boyu
ρ	Özdirenç
Ω	Ohm
σ	Elektriksel iletkenlik

Kısaltmalar

MOCVD	Metal Organik Kimyasal Buhar Çökeltmesi
RBS	Rutherford Geri Saçılması
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Adsorption ve Reaksiyonu
TEMK	Termal Elektromotor Kuvveti
XRD	X-ışını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tek InSe tabakası.....	1
Şekil 2.1. Ge ve Si tek kristal yapısı.....	11
Şekil 2.2. (a) germanyum ve (b) silisyumun Bohr modelleri.....	12
Şekil 2.3. Saf silisyum kristalinin kovalent bağları.....	12
Şekil 2.4. Durgun silisyum kristalinin enerji bant diyagramı.....	14
Şekil 2.5. Üç farklı tip materyal için enerji diyagramları.....	15
Şekil 2.6. n-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması.....	17
Şekil 2.7. Enerji-bant yapısı üzerine verici katkının etkisi.....	17
Şekil 2.8. p-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması.....	18
Şekil 2.9. Enerji-bant yapısı üzerine alıcı katkının etkisi.....	19
Şekil 2.10. Elektron-hol akışı.....	20
Şekil 2.11. Sodyum kristalinde bant oluşumu.....	21
Şekil 2.12. Asal bir yarıiletkenin (a) mutlak sıfırda ($T=0K$) ve (b) oda sıcaklığında ($T=300K$) iletim ve valans bandı.....	22
Şekil 2.13. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı bant geçişleri.....	29
Şekil 2.14. Yarıiletkenlerde temel soğurma olayı.....	31
Şekil 2.15. Serbest yük taşıyıcılarının soğrulması.....	32
Şekil 2.16. Bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) öz direncinin sıcaklıkla değişimi.....	33
Şekil 3.1. İnce film büyütme teknikleri	38
Şekil 3.2. SILAR yönteminin sistematik diyagramı: (a) K^+X^- adsorpsiyonu ve elektiriksel ikili katmanın oluşumu, (b) durulama (I) fazla ve yapışmayan K^+ ve X^- iyonlarının uzaklaştırılması, (c) daha önce yapışan K^+ iyonları ile A^- iyonlarının KA oluşturacak şekilde reaksiyona girmesi, (d) taban malzeme yüzeyinde oluşan KA bileşiğinden fazla ve reaksiyona girmeyen parçacıkların uzaklaştırılması.....	42
Şekil 3.3. InSe ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinin şematik gösterimi.....	46
Şekil 3.4. Hava ortamında bulunan ince bir filmde girişim olayı.....	48
Şekil 3.5. Hava kaması.....	50

Şekil 3.6. Kristal tarafından X-ışınlarının difraksiyonunu çalışmak için kurulacak düzenin şematik gösterimi.....	51
Şekil 3.7. Bragg şartını açıklamak için X-ışınlarının düzlemlerden yansıması. İki komşu düzlemden yansımalar gösterilmiştir.....	52
Şekil 3.8. İki problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.....	54
Şekil 3.9. Dört prob yöntemiyle öz direnç ölçme devresi (GK güç kaynağıdır).....	56
Şekil 3.10. Wan der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi.....	57
Şekil 3.11. Yarıiletkenlerde (a) sıcaklığın ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı.....	59
Şekil 3.12. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.....	60
Şekil 3.13. $(ah\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi.....	61
Şekil 4.1. 280 nm kalınlığındaki InSe ince filminin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.2. 280 nm kalınlığındaki InSe ince filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.3. 903 nm kalınlığındaki InSe ince filminin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.4. 903 nm kalınlığındaki InSe ince filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.5. Soğurma ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı.....	65
Şekil 4.6. 903 nm kalınlıktaki InSe ince filmde farklı sıcaklıklarda α^2 (cm ⁻²)'nin enerjiye bağlı değişimi.....	66
Şekil 4.7. Oda sıcaklığında farklı kalınlıktaki InSe ince filmlerinde α^2 (cm ⁻²)'nin enerjiye bağlı değişimi.....	66
Şekil 4.8. Oda sıcaklığında InSe ince filmlerin yasak enerji aralığının kalınlıkla değişimi.....	67
Şekil 4.9. 0,01 M InCl ₃ katyonik çözeltisi kullanılarak hazırlanan 795nm kalınlığındaki InSe ince filmlerde soğurma spektrumu ve α^2 (cm ⁻²)'nin enerjiye bağlı değişimi.....	67

Şekil 4.10. 0,05 M InCl ₃ katyonik çözeltisi kullanılarak hazırlanan 795nm kalınlığındaki InSe ince filmlerde soğurma spektrumu ve α^2 (cm ⁻²)’nin enerjiye bağlı değişimi.....	68
Şekil 4.11. 0,09 M InCl ₃ katyonik çözeltisi kullanılarak hazırlanan 795nm kalınlığındaki InSe ince filmlerde soğurma spektrumu ve α^2 (cm ⁻²)’nin enerjiye bağlı değişimi.....	68
Şekil 4.12. Farklı molaritelerde InCl ₃ katyonik çözeltileri kullanılarak hazırlanan InSe ince filmlerde α^2 (cm ⁻²)’nin enerjiye bağlı değişimi.....	69
Şekil 4.13. İki problu yöntemle öz direnç ölçümü için kurulan düzenek.....	70
Şekil 4.14. (a) 0,01 M, (b) 0,03 M, (c) 0,05 M, (d) 0,07 M ve (e) 0,09 M InCl ₃ katyonik çözeltileri kullanılarak hazırlanan InSe ince filmlerin sıcaklığa bağlı olarak öz direnç değişimleri.....	71
Şekil 4.15. 282 nm kalınlığındaki örnekten elde edilen XRD deseni.....	72
Şekil 4.16. 795 nm kalınlığındaki örnekten elde edilen XRD deseni.....	72

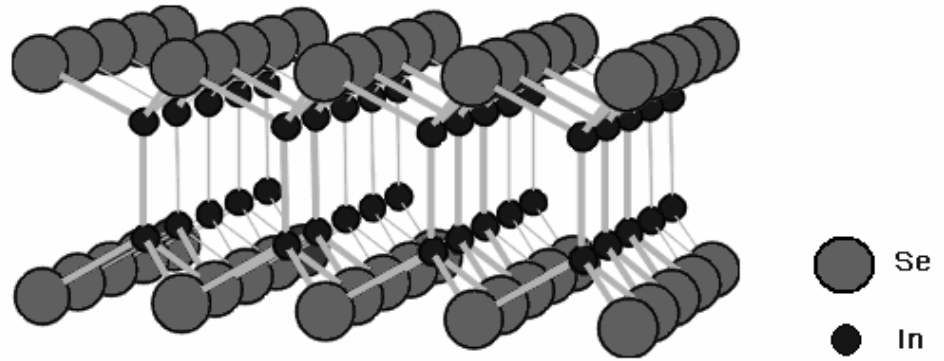
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Tipik öz direnç değerleri (300 K).....	11
Çizelge 3.1. InSe ince filmlerinin büyümesi için kullanılan parametreler.....	46
Çizelge 3.2. InSe ince filmlerinin kalınlık değerleri.....	50
Çizelge 5.1. InSe ince filmlerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi.....	74
Çizelge 5.2. InSe ince filmlerinin yasak enerji aralığının oda sıcaklığında kalınlıkla değişimi.....	75
Çizelge 5.3. InSe ince filmlerinin yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerindeki aktivasyon enerjilerinin kullanılan InCl_3 çözeltisinin molaritesine göre değişimi.....	77

1.GİRİŞ

Günümüz teknolojisindeki hızlı gelişme, tamamen yarıiletkenlerin özelliklerinin anlaşılması ve yeni bileşik yarıiletkenlerin büyütülmesine paralel olarak gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, ortaya çıkan bu durum yarıiletkenlerin önemini arttırmakta ve her geçen gün daha fazla araştırmacının bu konu üzerine eğilmesine neden olmaktadır.

Yarıiletkenler genellikle tek kristal şeklinde büyütülmektedir. Tek kristallerin elektrik özellikleri sadece kimyasal bileşimlerine bağlı olmayıp, yapı içerisindeki atomların dizilişine de bağlıdır. İndiyum III-A grubu elementidir ve atom numarası 49, kütle numarası 114,818g/mol dür. Selenyum ise periyodik cetvelin VI-A grubunda yer alır ve atom numarası 34, kütle numarası ise 78,6g/mol dür. İndiyum monoselenid, $A^{III}-B^{VI}$ gurubu GaSe ve GaS bileşikleri gibi tabakalı yapıya sahiptir. InSe tek kristali Şekil 1.1 de görüldüğü gibi Se-In-In-Se yapısında kristalleşir (Guesdon *et al.* 1987). Bu tabakalı yapı, üç boyutta Van der Waals kuvvetleri ve iki boyutta kovalent bağlar ile sınırlandırılır. InSe literatürde iki farklı yapıda tanımlanmaktadır. Bunlarda birincisi $a=4,00\text{\AA}$; $c=25,32\text{\AA}$ ve $z=6$ örgü parametrelerine sahip $R3m$ rombohedral yapı, ikincisi ise $a=4,0\text{\AA}$ ve $c=16,64\text{\AA}$ örgü parametrelerine sahip $P6_3$ hegzagonal yapıdır.



Şekil 1.1. Tek InSe tabakası

III-VI bileşikler, yapısal olarak III-VI ikili tabakalarının sıralanışı bakımından birbirlerinden farklı olan çeşitli politiplerde bulunabilirler. Her bir ikili tabaka yapısal olarak özdeşir ve VI. grup atomları ve bu atomların oluşturduğu iki düzlem arasında kalan iki III. grup atom tabakasının D_{3h} simetrisinde prizma yapısından oluşur. Sonuç olarak her bir ikili tabaka, dört atomik düzlemden meydana gelmiştir. Bu düzlemlerden ikisi III. grup, ikisi VI. grup atomlarından oluşur. InSe bileşiğinde indiyum düzlemindeki her bir atom, bitişindeki selenyum atomik düzleminde yer alan üç selenyum atomuna ve diğer tarafta ise bir indiyum atomuna yakın komşudur. Selenyum atomları arasındaki mesafe, indiyum atomları arasındaki mesafeden daha fazladır ve indiyum ve selenyum atomları arasındaki bölgede bir asimetri söz konusudur. Birbiri üzerine gelen iki boyutlu atomik düzlemler arası mesafe, oluşan politipin örgüsünü belirler. GaSe ve GaS gibi III-VI bileşiklerinin β - ve ϵ - politiplerinde kristalleştiği bildirilirken, Bridgman metoduyla büyütülen InSe in γ - politipinde rombohedral olarak kristalleşmesi beklenir. MOCVD (metal organik kimyasal buhar çökeltmesi) yöntemiyle büyütülen InSe filmler γ - politipinde ve hegzagonal yapıdadırlar (Choi *et al.* 2003).

Son zamanlarda indiyum selen ince filmlerin büyütülmesi, indiyum selenin optoelektronik ve fotovoltajik uygulamalar için sahip olduğu potansiyelden dolayı fazlaca ilgi çeken bir çalışma konusu haline gelmiştir.

Pahtan *et al.* (2005) Modifiye edilmiş kimyasal banyo çökeltmesi (M-CBD) yöntemiyle nanokristal indiyum selen ince filmler büyütülmüştür. İndiyum selen ince filmleri elde etmek için konsantrasyon, katyonik öncüllerin pH'ı, adsorpsiyon, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlık parametreleri optimize edilmiştir. Katyonik çözelti olarak tartarik asitle kompleks hale getirilmiş 0,08M indiyum sülfat ($In_2(SO_4)_3$) ve anyonik çözelti olarak 0,05M sodyum selenosülfat (Na_2SeSO_3) çözeltileri kullanılmıştır. İşlem oda sıcaklığında ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Filmin kalınlığı, filmi hidroklorik asit içerisinde çözmek ve oluşan ağırlık farkını hesaplamak suretiyle her bir kristal için 6,8 nm olarak bulunmuştur. Filmler yapısal, yüzey morfolojik, düzensel, optik ve elektronik özelliklerinin incelenmesi için XRD (X-ışını difraksiyonu), SEM (Taramalı elektron mikroskobu), RBS (Rutherford geri saçılma spektroskopisi), optik soğurma,

elektriksel özdirenç ve termo elektromotor ölçümleri yapılmıştır. Yapılan kalınlık ölçümlerinden, döngü sayısının artmasıyla kalınlığın da arttığı, ancak 80 turdan sonra tortu oluşumu nedeniyle kalınlığın azaldığını belirlenmiştir. X-ışını difraksiyon desenleri, filmlerin InSe , In_2Se_3 ve In_6Se_7 fazlarından ve monoklinik, kübik ve hegzagonal kristal yapıların karışımından oluştuğunu göstermiştir. Yüzey morfolojisini incelemek için kullanılan SEM görüntülerinden film yüzeylerinin çatlaklarla kaplı olduğu görülmüştür. RBS spektrumundan, taban malzeme üzerindeki filmin aralıksız olmadığı, kaplanmamış bölgelerin bulunduğu belirlenmiştir. Filmin yüzeyi pürüzlüdür. Soğurma spektrumundan, filmin soğurması yüksek (10^4 cm^{-1}) ve optik bant aralığı 2,5eV olarak bulunmuştur. Elektriksel özdirenç ölçümleri için, 300–500K sıcaklık aralığında iki nokta prob metodu kullanılmış ve artan sıcaklıkla özdirencin azaldığı gözlenmiştir. Elektriksel 300K’de $10^6 \Omega \text{ cm}$ olarak bulunmuştur. Numunenin iki ucu arasında bir sıcaklık gradyenti oluşturmak suretiyle termo elektromotor ölçümleri yapılmış ve ölçülen gerilimin polaritesinden n-tipi iletkenlik tespit edilmiştir.

Bouzouita *et al.* (2002) In_2Se_3 ince filmler elde etmek için spray pyrolysis koşulları optimize edilmiştir. Filmlerin yapısal optik ve morfolojik özelliklerinin, altlık malzemenin sıcaklığı (T_c) ve çözeltideki Se/In molar konsantrasyon oranı (R) gibi hazırlık parametrelerine bağlı olduğu belirlenmiştir. Yaklaşık $1 \mu\text{m}$ kalınlığındaki In_2Se_3 ince filmler, $250\text{--}300^\circ\text{C}$ ye ısıtılan cam taban üzerine, çözeltilerin N_2 taşıyıcı gazı kullanılarak açık bir sistemde püskürtülmesi neticesinde elde edilmiştir. Püskürtülen 0,005M konsantrasyona sahip çözelti; InCl_3 ün de iyonize su içerisinde çözünmesiyle elde edilen çözeltiyle, N-N dietilselenitin etanol içerisinde çözünmesiyle elde edilen çözeltilerin püskürtme işleminden hemen önce karıştırılmasından oluşmuştur. Stokiyometrik In_2Se_3 bileşiğinde Se/In molar konsantrasyon oranı 1,5’e eşittir. Bununla birlikte karakterizasyon çalışmaları aşağıdaki şartlarda hazırlanan örnekler üzerinde yapılmıştır.

1. Taban malzemenin sıcaklığı $T_c=250^\circ\text{C}$ den $T_c=300^\circ\text{C}$ ye kadar değiştirilmiş, molar konsantrasyon oranı $R=1,5$ de sabit tutulmuştur.

2. Molar konsantrasyon oranı R, 1,0 dan 1,9 a kadar değiştirilmiş, taban malzemenin sıcaklığı $T_c=300^\circ\text{C}$ de sabit tutulmuştur.

İki farklı taban malzeme sıcaklığı için (250°C ve 300°C) elde edilen numunelerin X-ışını difraksiyon desenlerinden, $T_c=250^\circ\text{C}$ de mevcut olan In_6Se_7 ve InSe ikincil fazlarının $T_c=300^\circ\text{C}$ de yok olduğu, ayrıca In_2O_3 ikincil fazının her iki sıcaklık değerinde de mevcut olduğu gözlenmiştir. Se/In molar konsantrasyon oranı (R) değiştirilerek elde edilen numunelerin difraksiyon desenleri, In_6Se_7 ikincil fazının artan R değeriyle birlikte kaybolduğunu göstermiştir. Sonuç olarak In_2Se_3 ün In_2O_3 ikincil fazı ile birlikte $T_c=300^\circ\text{C}$ ve $R=1,9$ değerleri için elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Bu ikincil faz filmlerin öz direncini azaltmakta ve ortaya çıkan bu durum, güneş hücrelerinin soğurma uygulamaları için fayda sağlamaktadır. Fazla selenyum püskürtme işlemi esnasındaki buharlaşmayla yok olmaktadır. Farklı Se/In molar konsantrasyon oranlarına sahip In_2Se_3 filmler için optik geçirgenlik, dalga boyuna bağlı olarak incelenmiş, elde edilen eğrilerden, optik geçirgenliğin Se/In molar konsantrasyon oranının artması ile birlikte arttığı gözlenmiştir. Optik girişimden filmin homojen olduğu belirlenmiştir. Farklı dalga boylarında optik soğurma katsayısının değeri hesaplanmış ve Se/In molar konsantrasyon oranı $R=1,0$ 'dan $R=1,9$ 'a yükselirken, kırılma indisinin değerinin $1,9$ 'dan $2,1$ 'e kadar arttığı belirlenmiştir. Yapılan soğurma ölçümleri neticesinde, taban malzemenin sıcaklığına bağlı olarak yasak enerji aralığının değeri $T_c=250^\circ\text{C}$ de $E_g=1,76$ eV ve $T_c=300^\circ\text{C}$ 'de $E_g=1,72$ eV olarak bulunmuştur. Yasak enerji aralığının değeri Se/In molar konsantrasyon oranlarına bağlı olarak $R=1,0$ için $E_g=1,96$ eV; $R=1,9$ için ise $E_g=1,77$ eV olarak bulunmuştur. Soğurma katsayısı α nın λ^2 te karşı çizilen grafiğinden α nın bir minimum değere ulaştığı daha sonra da lineer olarak arttığı bunun da serbest taşıyıcı soğurulmasına işaret ettiği belirlenmiştir. In_2Se_3 ince filmlerin mikro yapısı SEM kullanılarak incelenmiş, $T_c=300^\circ\text{C}$ ve $R=1,9$ değerleri için hazırlanan In_2Se_3 ince filmlerin görüntüsünün homojen olduğu belirlenmiştir. Optik girişim yöntemleri kullanılarak film kalınlığının $0,9$ μm civarında olduğu hesaplanmıştır.

Gopal et al. (2005) İndiyum selen (InSe) ince filmler indiyum tin oksit (İTO) kaplanmış cam altlıklar üzerine, elektrodepozisyon tekniğiyle, indiyum klorit ve

selenyum dioksit sulu çözeltileri kullanılarak çökeltmiştir. Çökeltme esnasında akım yoğunluğu, çökeltme potansiyeline karşı civa klörür elektrotun saturasyonu, pH değeri, kaynak materyal konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Filmlerin yüzey alanı yaklaşık olarak $1,0\text{cm}^2$ dir. Bu metotta üç çeşit sulu çözelti kullanılmıştır. a) 25mM InCl_3 ve 25mM SeO_2 b) 50mM InCl_3 ve 25mM SeO_2 c) 75mM InCl_3 ve 25mM SeO_2 . Çözeltinin pH değeri hidroklorik asitle sulandırmak suretiyle 1,45'te, çökeltme potansiyeli ise -1,35V ta sabit tutulmuştur. Çökeltme işleminin tamamı oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş, çökeltme süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. $2\text{mA}/\text{cm}^2$ ve $20\text{mA}/\text{cm}^2$ lik akım yoğunlukları uygulanmıştır. Çökeltme işleminden önce ITO kaplanmış cam altlıklar deterjan, aseton ve damıtılmış su ile temizlenmiştir. Filmlerin kalınlığı, tek tak yüzey profilometre kullanılarak ölçülmüş ve kalınlığın, 800-1100Å aralığında değiştiği belirlenmiştir. Kristal yapı Cu K_α radyasyonu kullanan X-ışını difraksiyonu yardımıyla incelenmiş, rombohedral InSe ve In_2Se_3 fazlarının olduğu gözlenmiştir. Çözeltideki InCl_3 konsantrasyonunun artması, X-ışını difraksiyon desenindeki piklerin keskinleşmesine ve kristalleşmenin artmasına neden olmuştur. Filmlerin yüzey morfolojisini ve kompozisyonunu incelemek için SEM, X-ışını enerji dispersiv analiz ile birlikte kullanılmıştır. SEM resimleri de çözeltideki InCl_3 konsantrasyonunun artması ile kristalleşmenin arttığını göstermiştir. Bu durum, InCl_3 konsantrasyonunun artması ile bant aralığının daraldığını doğrular. Ayrıca SEM resimlerinden, düşük InCl_3 konsantrasyonlarında küçük taneciklerin birleşerek nispeten düz bir yüzey oluşturduğu, artan InCl_3 konsantrasyonu ile birlikte küçük taneciklerin sayısının azaldığı ve büyük taneciklerin hacminin arttığı tespit edilmiştir. Raman spektrumu filmlerin InSe ve In_2Se_3 fazlarının karışımından oluştuğunu göstermiştir. İndiyum selen ince filmlerin bant aralığını çökeltme parametrelerine bağlı olarak belirlemek için oda sıcaklığında, 300–1100nm dalga boyu aralığında optik iletim spektrumu kaydedilmiştir. Bant aralığı değeri 50mM InCl_3 , 25mM SeO_2 ve 75mM InCl_3 , 25mM SeO_2 molar konsantrasyon değerleri için sırasıyla 1,83 eV ve 1,66 eV bulunmuş, artan InCl_3 konsantrasyonuyla bant aralığının daraldığı tespit edilmiştir. Bant aralığındaki bu daralma, tanecik büyüklüğünün artmasına ve zorlanma ve dislokasyon yoğunluğunun azalmasına bağlanmıştır.

Sen *et al.* (2000) indiyum selen ince filmleri, oda sıcaklığında tutulan 1cmx1cm boyutlarındaki cam altlıklar üzerine termal buharlaştırma tekniğini kullanarak $4,5 \times 10^{-6}$ torr basınç ve 637-873°C sıcaklık değerleri için hazırlamıştır. Buharlaştırma işleminden önce cam altlıklar önce kromik asit ardından damıtılmış su ile yıkanmış, sıcak hava ile kurutma işleminin ardından asetonla temizlenmiş ve yeniden sıcak hava ile kurutulmuştur. Büyütülen örneklerden bazıları açık havada ve 573K sıcaklıkta 3 saat süreyle tavlansmıştır. Örneklerin kalınlığı girişim yöntemi kullanılarak ± 5 nm doğrulukla ölçülmüş, kalınlığın 100–500nm arasında değiştiği ve bu kalınlık değerlerinden çökeltme oranının $4,8 \text{ nm s}^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır. Elektriksel özdirenç ρ , sıcaklığın fonksiyonu olarak 303–473K aralığında standart dört prob metodu kullanılarak hesaplanmış, yapılan hesaplamalar yarıiletken davranışa uygun olarak, iletkenliğin artan sıcaklıkla arttığını göstermiştir. Büyütülen farklı kalınlıklı ince filmlerin yapısı Cu (K_{α}) radyasyonu kullanan X-ışını difraksiyonu ile incelenmiş, hem tavlansmış, hem de tavlansmamış örneklerden elde edilen difraksiyon desenlerinde önemli bir pik gözlenememiştir. Bunun nedeni büyütülen indiyum selen filmlerin amorf bir yapıya sahip olmasıdır. Optik spektrum, her iki tip örnek için de $0,3 < \lambda < 2,5 \mu\text{m}$ dalga boyu aralığında elde edilmiş ve tavlansan filmlerin UV ve görünür bölgede diğerlerinden daha geçirgen olduğu bulunmuştur. İletim ve yansıma oranı ölçümleri, seçici yüzey uygulamaları için, tavlansan filmlerin diğerlerine göre daha fazla ümit vaat ettiğini göstermiştir.

Igasaki *et al.* (1996) InSe filmler, yüzey alanları yaklaşık $1,0 \text{ cm}^2$ olan, titanyum kaplanmış cam altlıklar üzerine karıştırılmış indiyum klorit (InCl_3) ve selenyum dioksit (SeO_2) sulu çözeltilerinden elektrodpozisyon yöntemi kullanılarak büyütülmüş ve tavlansarak kristal hale getirilmiştir. Akım yoğunluğu, çökeltme potansiyeline karşı kalomel elektrotun saturasyonu, asidite ve kaynak malzeme konsantrasyonu gibi çökeltme esnasındaki parametrelerin etkisi ve tavlama koşulları incelenmiştir. Kristal yapı, yüzey morfolojisi ve filmlerin kompozisyonu sırasıyla Cu K_{α} radyasyonu kullanan X-ışını difraksiyonu, taramalı elektron mikroskobu ve dalga boyu ayırıcı X-ışını spektrometresi kullanılarak gözlemlenmiştir. Farklı akım yoğunlukları kullanılarak elde

edilen numunelerin SEM fotoğrafları incelenmiş, en düşük akım yoğunluğu için elde edilen filmlerin daha düzgün olduğu yani elde edilen filmlerin düzgünlüğünün artan akım yoğunluğuyla birlikte azaldığı belirlenmiştir. Filmlerin XRD desenleri, büyütülen filmlerin InSe ile birlikte amorf yapıda indiyum ve selenyumdan oluştuğu ve kristalleşmenin meydana gelebilmesi için tavlama işlemine ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir. 400°C de, Ar atmosferinde, 60 dakika süreyle tavlanan filmlerden elde edilen XRD desenlerinden rombohedral InSe ile birlikte In_2Se_3 , In_2Se ve In_4Se_3 fazlarının da var olduğu belirlenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri sırasıyla 1,5, 1,6 ve 1,7 ye ayarlanmış ve elde edilen ince filmlerin homojenliğinin bu pH değerleriyle bağlantılı olduğu gözlemlenmiştir. pH değerinin 1,7 olduğu durumda elde edilen filmlerin homojen ve amaca uygun olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte yüksek potansiyel değerlerinde elde edilen filmlerin oldukça pürüzlü olduğu ve hatta bazı bölgelerde altlık malzemenden ayrıldığı görülmüştür. Dolayısıyla yüksek potansiyel değerlerinin, altlık malzemeye uyumlu filmler elde etmek için uygun olmadığına karar verilmiştir. (001) yönelimli InSe filmler, indiyum içeriği yaklaşık % 50 olan In-Se filmlerin durgun argon atmosferinde 400°C de 30 dakika süreyle tavlama sonucu elde edilebilmiştir. Yapılan SEM çalışmaları bu filmlerin oldukça düzgün olduğu ve nispeten küçük taneciklerin yüzeye dağılımından oluştuğunu göstermiştir. Büyütülen filmlerin indiyum içeriği; akım yoğunluğu, katotik potansiyele karşı kalomel elektrotun saturasyonu ve kaynak materyal konsantrasyonu gibi parametrelerin fonksiyonu olarak, WDS (dalga boyu yayılım spektrometresi) analizleri kullanılarak ölçülmüş ve sabit akım tekniği kullanılarak yüksek indiyum içeren filmlerin elde edilmesinin çok zor olduğu ve sulu çözeltilerdeki SeO_2 nin elektrot üzerine çökelmiş indiyum atomlarını etkilediği yani düşük SeO_2 konsantrasyonlarında elde edilen filmlerin indiyum içeriğinin, yüksek SeO_2 konsantrasyonlarında elde edilen filmlerinkinden daha fazla olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır. İndiyum içeriği yaklaşık %50 olan, bunun yanı sıra homojen bir yapıya sahip filmler; 25mM InCl_3 ve 12,5mM SeO_2 içeren, pH değeri hidroklorik asitle sulandırmak suretiyle 1,7’de sabit tutulan çözelti kullanılarak ve katotik potansiyelin 1,15 olduğu durumda elde edilmiştir.

Choi *et al.* (2003) saf faz InSe ince filmleri $[(\text{Me})_2\text{In}(\mu\text{-SeMe})]_2$ öncül kaynağını kullanarak düşük basınç MOCVD yöntemiyle büyütülmüştür. Taban malzeme olarak [100] yönelimli GaAs kullanılmıştır. Filmlerin kristal yapısı ve morfolojisi XRD ve SEM kullanılarak karakterize edilmiş, filmlerin tek faz ve hegzagonal yapıda şekillenen tabakalardan oluşmuş polikristal olduğu belirlenmiştir. Filmlerin optik özellikleri soğurma, fotoluminesans ve Raman spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Soğurma ölçümlerinden, büyütülen numunelerin yasak enerji aralığının 1,187 eV olduğu ve elde edilen bu değerin bulk InSe örneklerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Emisyon spektrumu eksitonların yüzeysel kusurlarla birleşmesi neticesinde oluşan bir pik içermektedir. Bu pikin termal sönümü için aktivasyon enerjisi 15 meV olarak hesaplanmıştır. Raman geri saçılma spektrumu oda sıcaklığında ve düşük sıcaklarda incelenmiş, filmlerin Raman modellerinin frekansının bulk InSe örnekleriyle benzer olduğu gözlenmiştir. Özet olarak GaAs taban üzerine MOCVD yöntemi kullanılarak elde edilen InSe ince filmlerin özelliklerinin bulk haldeki örneklerle karşılaştırılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bu çalışmada, III-VI grup yarıiletken bileşiklerinden InSe ince filmleri, SILAR yöntemi kullanarak oda sıcaklığında büyütülmüş ve büyütülen filmlerin yapısal karakterizasyonu için SEM ve elementel analizi için XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca büyütülen filmlerin optik ve elektriksel özellikleri sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir.

Bu tezin birinci bölümünde konuyla ilgili genel literatür taraması, ikinci bölümünde yarıiletkenlerin optik ve elektriksel özellikleri hakkında genel bilgi, üçüncü bölümünde InSe ince filminin büyütülmesi ve deneysel ölçümlerin alınması, dördüncü bölümünde ise elde edilen sonuçlar tartışılmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi

1940 'ların sonlarına doğru yarıiletken transistörün bulunmasıyla önceki yılların tüplü devrelerinin yerini yarıiletken sistemler almaya başlamıştır. Yarıiletken sistemlerin, tüplü devrelerle kıyaslandığında birçok avantajı vardı. Bunlar; daha küçük ve hafif olmaları, ısıtıcı gereksiniminin veya ısıtıcılardan kaynaklanan kayıpların olmaması, daha sert yapıda ve daha verimli olmaları ve ısınma süresine gerek duymamaları şeklinde sıralanabilir.

Bir yarıiletken, iletkenlik düzeyi, bir yalıtkan ile bakır gibi yüksek iletkenliğe sahip bir iletkenin sınırları arasında kalan malzeme demektir. Bir maddenin yük akışına veya akıma karşı gösterdiği direnç, iletkenliğiyle ters orantılıdır. Katı malzemelerin direnç düzeyleri karşılaştırılırken sık sık öz direnç (ρ) terimi kullanır. Bir maddenin öz direnci, 1cm uzunluğa ve 1cm² kesite sahip malzeme örneğinin direnci göz önüne alınarak incelenebilir. Başka bir deyişle, 1cm³ lük numunenin direnci öz direnç tarafından belirlenir.

$$R = \rho \frac{\ell}{A} \quad (2.1)$$

Yukarıdaki ifadeye göre, bir malzemenin öz direnci ne kadar büyükse direnci de o ölçüde büyüktür. Burada ℓ malzemenin uzunluğunu, A ise kesitini temsil eder. ρ 'nun birimi;

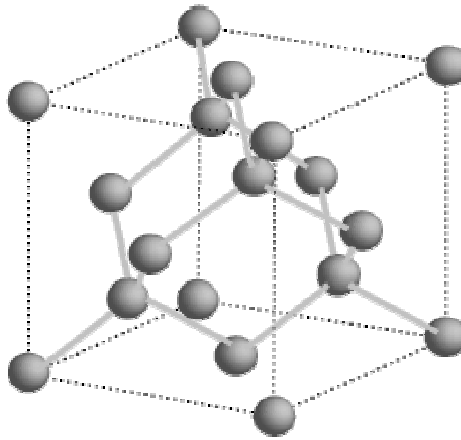
$$R = \rho \frac{\ell}{A} \Rightarrow \rho = R \frac{A}{\ell} \rightarrow \frac{\Omega \text{cm}^2}{\text{cm}} \rightarrow \Omega \text{cm} \quad (2.2)$$

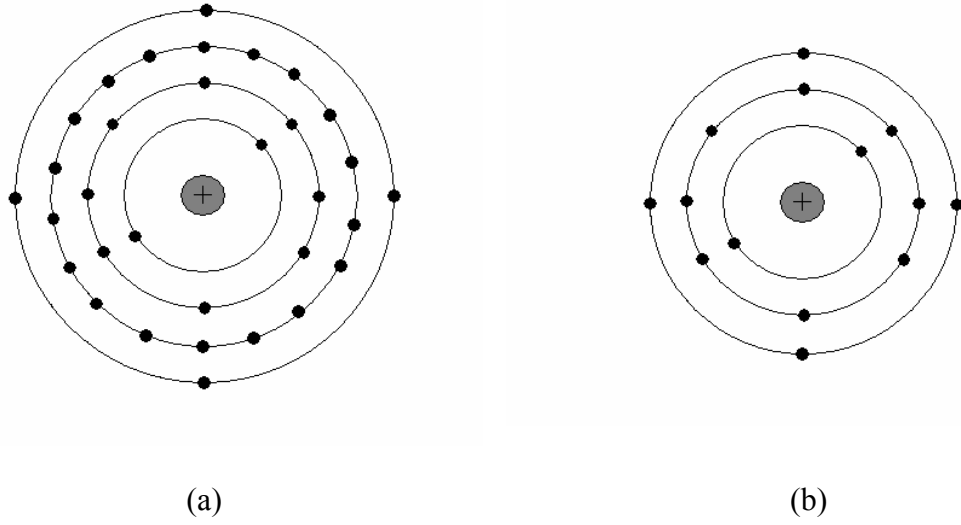
şeklinde elde edilir.

Çizelge 2.1. Tipik özdirenç değerleri (300K)

İletken	Yarı iletken	Yalıtkan
$\rho=10^{-6} \Omega cm$ (bakır)	$\rho=50 \Omega cm$ (germanyum) $\rho=50 \times 10^3 \Omega cm$ (silisyum)	$\rho=10^{12} \Omega cm$ (mika)

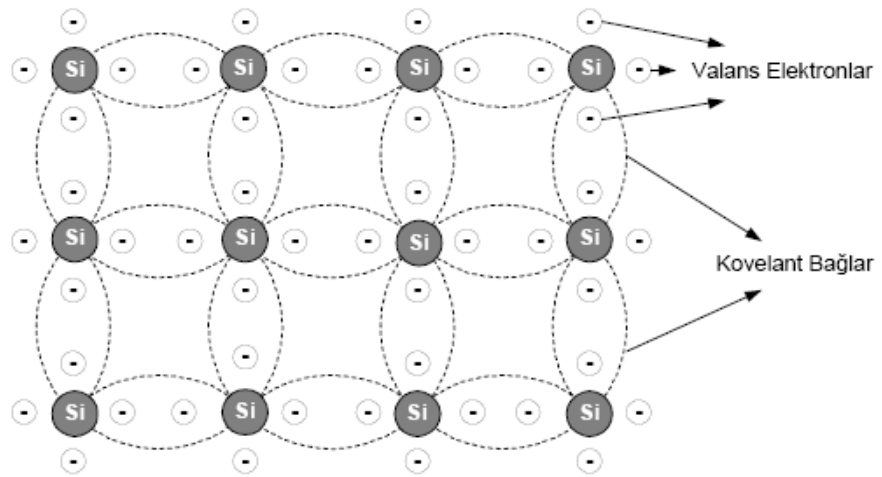
Çizelge 2.1’de üç genel madde kategorisi için tipik özdirenç değerleri verilmiştir. Tek yarıiletken madde silisyum ve germanyum değildir. Ama silisyum ve germanyum yarı iletken aygıtların geliştirilmesinde en çok ilgi toplayan iki madde olmuştur. Son yıllarda ilgi, daha geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilmesinden dolayı, germanyumdan silisyuma doğru kaymıştır. Silisyum ve germanyumun bu kadar ilgi çekmesinin nedenlerinden bir tanesi bunların çok yüksek bir saflık düzeyinde elde edilebilmesidir. Modern teknoloji kullanılarak kirlilikleri minimum düzeye düşürmek amacıyla özenle rafine edilmiş yarı iletkenlere öz maddeler adı verilir. Bunun dışında katkılama denilen bir işlemle veya ısı ve ışık uygulanarak bu maddelerin karakteristiklerinin önemli ölçüde değiştirilebilmesi bu maddelerin ilgi çekmesinin diğer nedenleridir. Silisyum ve germanyumun bu nitelikleri atomik yapılarına dayanmaktadır. Her iki maddenin de atomları, yapısal olarak periyodik (sürekli kendini tekrarlayan) özelliktedirler. Bu komple yapıya kristal, atomların periyodik düzenine de örgü adı verilir. Silisyum ve germanyum kristalleri üç boyutlu elmas yapısına sahiptirler.

**Şekil 2.1.** Ge ve Si tek kristal yapısı



Şekil 2.2. (a) germanyum ve (b) silisyumun Bohr modelleri

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi germanyumun 32, silisyumun 14 elektronu vardır. Her iki atomunda en dış kabuğunda 4 elektron bulunur. Dört valans elektronuna sahip olduklarından bu maddeler tetravalans atomlar olarak adlandırılırlar.

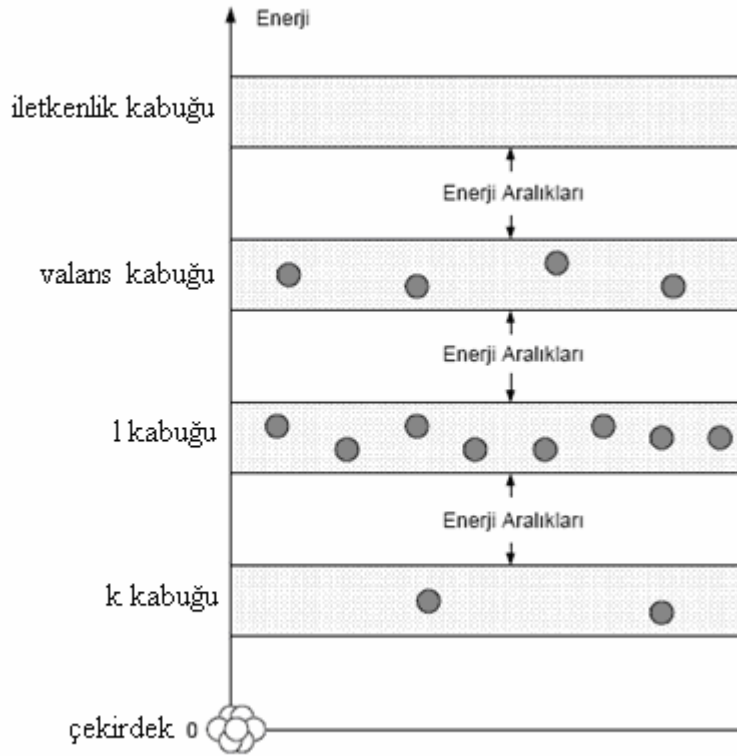


Şekil 2.3. Saf silisyum kristalinin kovalent bağları

Saf bir germanyum veya silisyum kristalinde bu 4 valans elektronu Şekil 2.3’de gösterildiği gibi 4 komşu atom tarafından paylaşılır. Elektronların paylaşılmasıyla

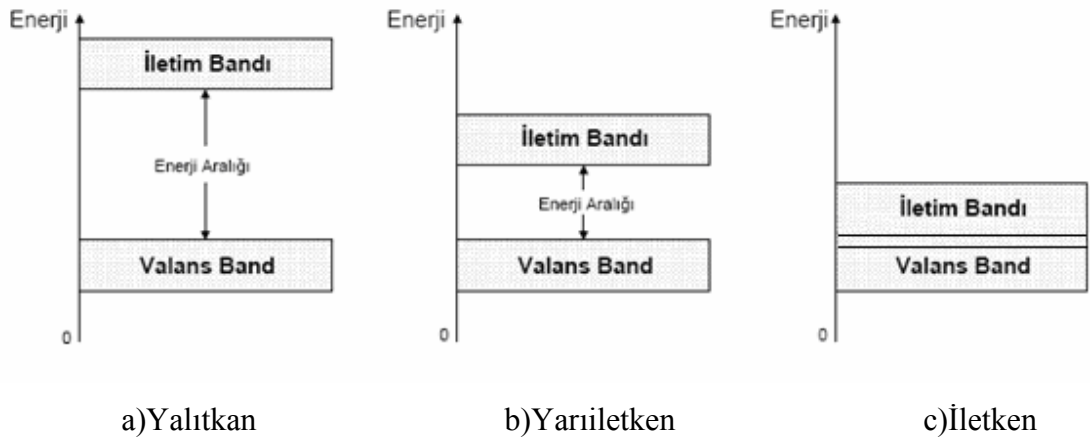
oluşan bu tür bağlara kovalent bağlar denir. Her ne kadar oluşan bu kovalent bağlar valans elektronları ile ana atom arasında sağlam bir bağlanmaya yol açsa da valans elektronları, ortamdaki ısı veya ışık enerjisi gibi doğal sebeplerle yeteri kadar kinetik enerji alarak kovalent bağları kırmak suretiyle serbest duruma geçebilirler. Madde içinde yalnızca doğal sebeplerden dolayı serbest halde bulunan elektronlara öz taşıyıcılar denilmektedir. Oda sıcaklığında bir santimetreküp öz silisyum maddesinde yaklaşık $1,5 \times 10^{10}$ serbest taşıyıcı varken aynı sıcaklıkta öz germanyum maddesinin bir santimetreküpünde yaklaşık olarak $2,5 \times 10^{13}$ serbest taşıyıcı bulunur. Germanyumdaki taşıyıcıların silisyumunkinden yaklaşık 10^3 kat daha fazla olması germanyumun oda sıcaklığında silisyumdan daha iyi bir iletken olduğunu gösterir. Bu sonuç Çizelge 2.1 den de açıkça görülebilir. Çünkü öz direnç ile iletkenlik ters orantılıdır. Ancak bu durum, her iki maddenin de zayıf iletken olduğu gerçeğini değiştirmez.

Yarıiletken bir maddenin sıcaklığındaki değişme serbest elektron sayısını önemli oranda değiştirebilir. Sıcaklık mutlak sıfırdan yukarıya doğru çıktıkça valans elektronlarının artarak büyüyen bölümü kovalent bağları kırmak için gerekli enerjiyi alır ve dolayısıyla serbest elektron sayısı artar. Artan taşıyıcı sayısı iletkenlik oranını arttıracak ve daha düşük direnç düzeyine yol açacaktır. İletkenlerin birçoğunda ise durum bunun tam tersidir ve direnç sıcaklıkla birlikte artar. Bunun nedeni iletkenlerdeki taşıyıcı sayısının artan sıcaklıkla önemli ölçüde artmaması buna karşın atomların titreşim genliklerinin sıcaklıkla artarak elektronların geçişlerini giderek zorlaştırmasıdır.



Şekil 2.4. Durgun silisyum kristalinin enerji bant diyagramı

Şekil 2.4'den de görüldüğü gibi yalıtılmış atomik yapıda yörünge elektronları ile ilgili ayrıık enerji düzeyleri ve bu ayrıık enerji düzeyleri arasında elektronların bulunamayacağı boşluklar vardır. Elektron çekirdekten ne kadar uzakta ise enerji durumu o kadar yüksektir. Dolayısıyla ana atomdan ayrılmış olan bir elektron atomik yapıdaki herhangi bir elektrondan daha yüksek enerji durumuna sahiptir. Maddenin atomları kristal örgü yapısını oluşturacak Şekilde birbirine yaklaştıkça, atomlar arasındaki etkileşim bir atomun belli bir yörüngesindeki elektronların komşu bir atomun aynı yörüngesindeki elektronlardan biraz daha farklı enerji düzeyine sahip olması sonucunu doğurur. Bu durum valans elektronları için mümkün olan enerji durumlarına ilişkin ayrıık düzeylerin Şekil 2.5'de görüldüğü gibi bantlara yarılması durumunu ortaya çıkarır. Bu halde de elektronların bulunabileceği sınırlı düzeyler (bantlar) mevcuttur.



Şekil 2.5. Üç farklı tip materyal için enerji diyagramları

Maddelerin iletken, yalıtkan veya yarıiletken olarak sınıflandırılmasında enerji bantları oldukça etkindir. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken maddelerin enerji bantları Şekil 2.5’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi enerji aralığı bir yalıtıkanda çok geniştir ve serbest elektronlar, valans bandından iletkenlik bandına geçemezler. Dolayısıyla iletkenlik bandı çok az sayıda serbest elektron içerir. Bir iletkende ise valans bandı ile iletkenlik bandı birbirine girmiştir. Dolayısıyla harici bir enerji uygulanmaksızın valans elektronların çoğu iletkenlik bandına geçebilir. Şekil 2.5 dikkatlice incelendiğinde yarıiletken bir maddenin enerji aralığının; bir yalıtıkana göre daha dar olduğu görülür.

0K veya mutlak sıfırda yarıiletken malzemenin tüm valans elektronları valans bandında bulunur. Ancak bu elektronlar oda sıcaklığında iletkenlik bandına geçebilecek yani silisyum için 1,12 eV, germanyum için 0,67 eV’lik yasak enerji aralığını aşabilecek enerjiye sahip olacaklardır. Germanyum için belirgin olarak daha düşük olan bu enerji değeri silisyumla kıyaslandığında oda sıcaklığında bu malzemede neden daha fazla taşıyıcı olduğunu açıklamaktadır. Yalıtkanlar için yasak enerji aralığının ortalama değeri 5 eV’den büyüktür. Dolayısıyla oda sıcaklığında çok az elektron gerekli enerjiyi alarak iletkenlik bandına çıkabilir. Bu nedenle büyük bir yük akışı veya akım sağlayacak fazla serbest taşıyıcı yoktur.

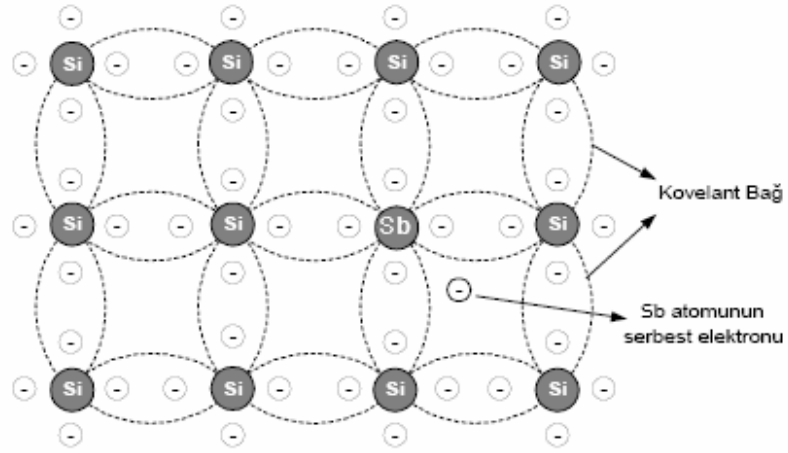
2.1.1. Katkılı yarıiletkenler

Yarıiletken malzemeler akımı iyi iletmezler. Aslında ne iyi bir iletken, ne de iyi bir yalıtıkandırlar. Çünkü valans bandındaki boşlukların ve iletim bandındaki serbest elektronların sayısı sınırlıdır. Saf silisyum veya germanyumun serbest elektron veya boşluk sayısı artırılarak iletkenliği ayarlanmalıdır. İletkenliği ayarlanabilen silisyum veya germanyum, elektronik devre elemanlarının yapımında kullanılır.

Yarıiletken malzemelerin karakteristikleri, nispeten saf yarıiletken malzemeye bazı katkı atomları eklenerek önemli ölçüde değiştirilebilir. Bu katkılama işlemine tabi tutulan yarıiletken malzemeye katkılı malzeme adı verilir. Yarıiletken eleman üretiminde büyük öneme sahip iki katkılı malzeme vardır: n-tipi ve p-tipi.

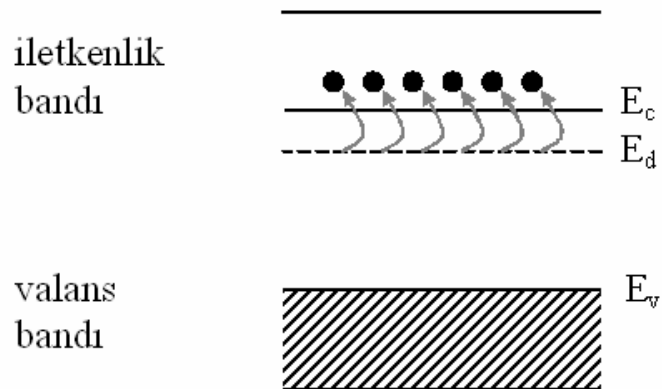
2.1.1.a. n-Tipi malzeme

Hem n-tipi hem de p-tipi malzeme silisyum veya germanyum tabana önceden belirlenen katkı atomlarının eklenmesiyle oluşturulur. n-tipi malzeme silisyum veya germanyum malzeme içerisine antimon (Sb), arsenik (As) ve fosfor (P) gibi beş valans elektronuna sahip (pentavalans) katkı maddeleri eklenmek suretiyle oluşturulur. Bu katkı maddelerinin etkileri Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Burada silisyum taban üzerine katkı maddesi olarak antimon kullanılmıştır.



Şekil 2.6. n-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması

Dört kovalent bağı halen mevcut olduğuna dikkat edin. Ancak katkı atomunun beş valans elektronuna sahip olmasından dolayı fazladan bir elektron vardır ve bu elektronun herhangi bir kovalent bağla ilişkisi yoktur. Geriye kalan ve katkı atomuna gevşek bir şekilde bağlı olan bu elektron yeni oluşturulan n-tipi malzeme içerisinde nispeten hareket serbestliğine sahiptir. Eklenen katkı atomu nispeten serbest bir elektron katkısında bulunduğu için beş valans elektronuna sahip katkı atomlarına verici veya donör atomları denir. n-tipi malzemede çok sayıda serbest taşıyıcı olmasına rağmen, malzemenin atom çekirdeğindeki pozitif yüklü protonların sayısı negatif yüklü elektronların sayısına eşit olduğundan, malzeme elektriksel olarak nötr durumdadır. Bu katkılama işleminin iletkenlik üzerindeki etkisi Şekil 2.7’deki enerji band diyagramı ile açıklanabilir.

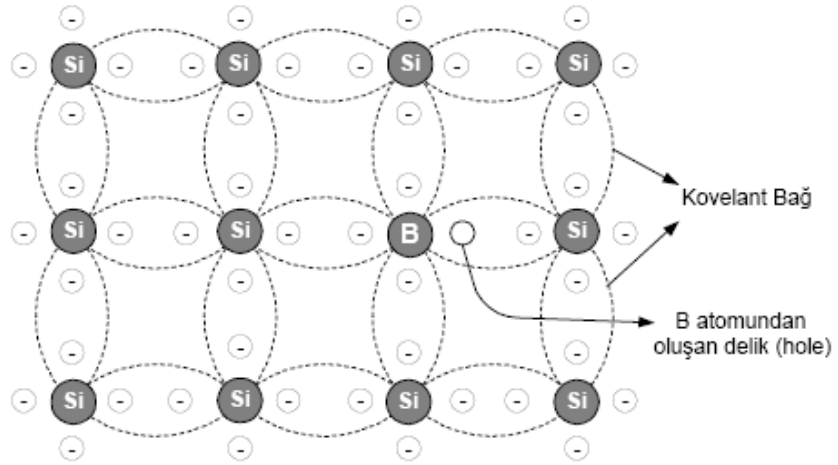


Şekil 2.7. Enerji bandı yapısı üzerine verici katkının etkisi

Katkılama işlemi neticesinde, yasak enerji aralığında E_g değeri öz malzemedan önemli ölçüde düşük olan ayrık bir enerji düzeyi ortaya çıkar. Buna donör düzeyi adı verilir ve E_d ile gösterilir. Eklenen katkı atomlarından gelen serbest elektronlar, bu enerji düzeyinde kalır ve dış ortamdan, oda sıcaklığında yeterli ısısal enerjiyi alarak iletkenlik bandına geçmek için herhangi bir zorluk çekmezler. Bunun sonucunda oda sıcaklığında iletkenlik bandında çok sayıda elektron oluşur ve malzemenin elektriksel iletkenliği önemli ölçüde artar.

2.1.1.b. p-Tipi malzeme

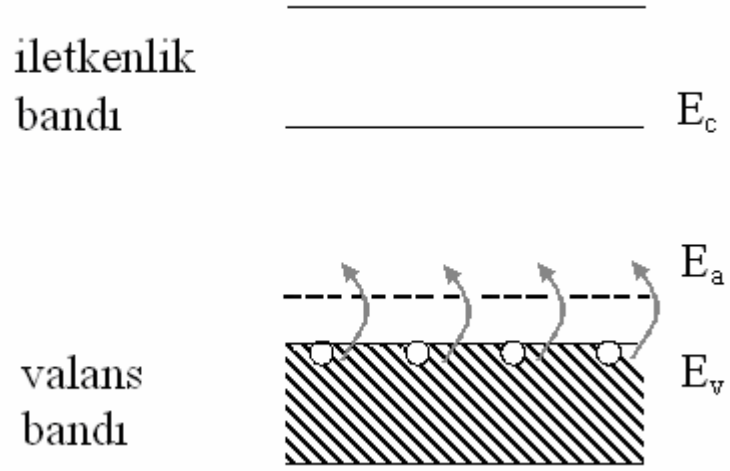
p-tipi malzeme, saf germanyum veya silisyum kristaline üç valans elektronuna sahip katkı atomları eklenerek oluşturulur. Bu amaç doğrultusunda en çok kullanılan elementler bor (B), galyum (Ga) ve indiyum (In) dur. Bu elementlerden borun silisyum taban üzerine etkisi Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. p-tipi yarıiletken malzemenin oluşturulması

Bu durumda eklenen katkı atomu üç valans elektronuna sahip olduğundan, yeni oluşturulan örgüde kovalent bağları tamamlamak için yeterli sayıda elektron olmayacaktır. Sonuçta ortaya çıkan bu boşluğa delik veya hol denir ve negatif yük olamaması nedeniyle küçük bir daire veya artı işareti ile gösterilir. Ortaya çıkan

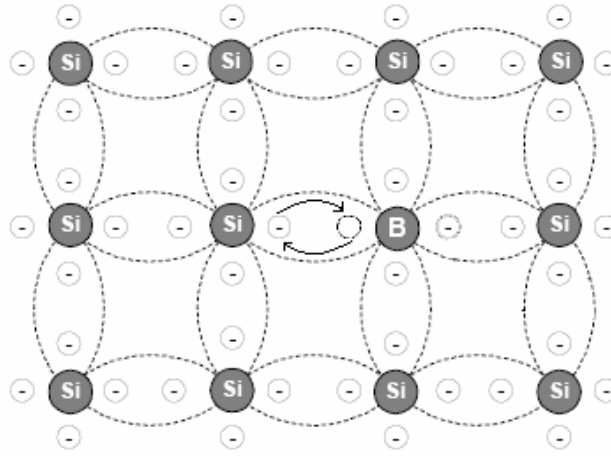
boşluklar, serbest elektron almaya hazır olduğundan eklenen katkı atomlarına alıcı veya akseptör atomları denir. Oluşan p-tipi malzeme n-tipi malzemede açıklanan nedenlerden dolayı elektriksel olarak nötr durumdadır. Bu katkılama işleminin iletkenlik üzerindeki etkisi Şekil 2.9 ‘daki enerji band diyagramı ile açıklanabilir.



Şekil 2.9. Enerji bandı yapısı üzerine alıcı katkının etkisi

Katkılama işlemi neticesinde, yasak enerji aralığında E_g değeri öz malzemeden düşük olan ayrık bir enerji düzeyi ortaya çıkar. Buna akseptör düzeyi adı verilir ve E_a ile gösterilir. Valans bandında bulunan elektronlar, eklenen katkı atomlarından gelen serbest boşluklara arkalarında boşluklar bırakarak geçmek için herhangi bir zorluk çekmezler. Bunun sonucunda oda sıcaklığında valans bandında çok sayıda boşluk (hol) oluşur ve malzemenin elektriksel iletkenliği artar.

Boşluğun iletkenlik üzerindeki etkisi Şekil 2.10‘da gösterilmiştir. Eğer bir valans elektronu kovalent bağı kırmaya yetecek kinetik enerjiyi alır ve oluşan bu boşluğu doldurursa bu durumda elektronunu bırakan kovalent bağda bir boşluk oluşur. Bundan dolayı Şekil 2.10‘da görüldüğü gibi boşlukların hareketi ile elektronların hareketi zıt yönlü olur.



Şekil 2.10. Elektron-hol akışı

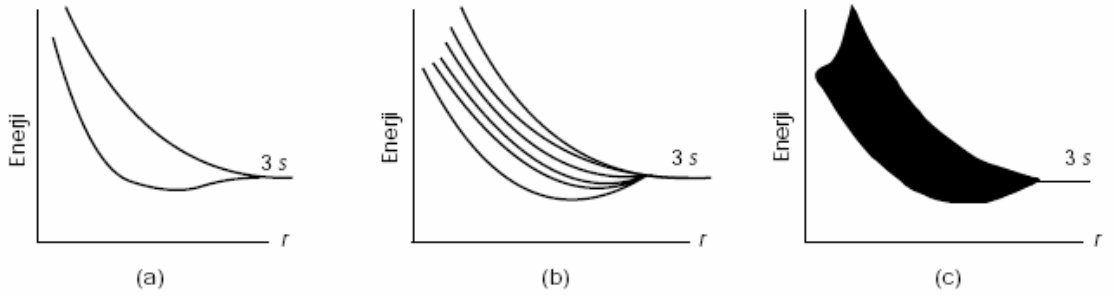
Saf halde germanyum ve silisyumdaki serbest elektron sayısı sadece valans bandında bulunan ve ısı veya ışık kaynaklarından kovalent bağı koparmaya yetecek enerjiyi alan veya saflaştırmanın tam olarak gerçekleştirilememesinden kaynaklanan az sayıdaki elektrondan oluşur. Kovalent bağ yapısında geride kalan boşluklar, çok sınırlı hol kaynağı durumundadırlar. Bir n-tipi malzemed, boşluk sayısı bu öz düzeyden pek de farklı değildir. Yani sonuç olarak elektron sayısı boşluk sayısını fazlasıyla aşmaktadır. Bu nedenle elektrona çoğunluk taşıyıcısı boşluklara da azınlık taşıyıcısı adı verilir. Bu durumun tam tersi p-tipi malzeme için geçerlidir.

n ve p-tipi malzemeler yarıiletken elemanların temel yapı taşlarını oluştururlar.

2.2. Katılarda Bant Oluşumu

Atomlar birbirlerini etkilemeyecek kadar uzak mesafelerde bulunuyorlar ise her atomun kendisine ait elektronik enerji seviyeleri vardır. Bu atomlar birbirine yaklaştırıldıklarında etkileşmeye başlarlar. Başka bir deyişle, atomlardaki elektronların enerji seviyelerine yerleşmeleri için kullanılan Pauli dışarılama ilkesi etkisini göstermeye başlar. Pauli ilkesi, bir atomda birden fazla elektronun aynı kuantum sayılarına sahip olmayacağını söyler. Bu ilkeye göre nasıl bir atomda aynı kuantum

sayılarına sahip iki elektron bulunamaz ise, katı içindeki elektronlardan da aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Dolayısıyla, atomlar birbirlerine yeteri kadar yaklaştırıldıklarında atomik enerji düzeylerinde yarılmalar meydana gelecektir. Bu durumu sodyum kristalini ele alarak şu şekilde açıklayabiliriz. İki sodyum atomu birbirlerine yaklaştırıldığında dalga fonksiyonları üst üste gelmeye başlar ve atomlar arasındaki etkileşme yeterince kuvvetli olduğunda iki farklı 3s seviyesi meydana gelir (Şekil 2.11.a)

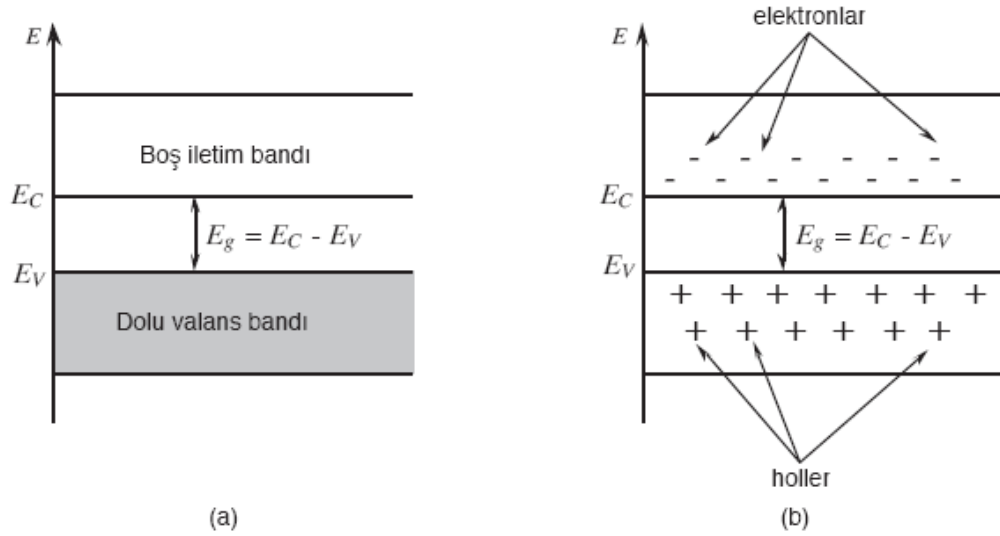


Şekil 2.11. Sodyum kristalinde bant oluşumu

Benzer şekilde katıyı oluşturmak üzere daha fazla sayıda atom bir araya geldiğinde atomik enerji seviyeleri yarılmaya başlar (Şekil 2.11.b). Enerji bantlarının genişliği katıdaki atom sayısından bağımsız olduğundan altı atomlu durumda enerji seviyeleri iki atomlu durumunkinden daha yakın aralıklarla yerleşirler. Bütün bir katı göz önüne alındığında bu seviyeler birbirine o kadar yaklaşır ki gözle ayırt edilemez bir duruma gelir (Şekil 2.11.c). Sonuç olarak, yarılmış olan bu enerji seviyeleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Birbirlerine bu kadar yakın enerji seviyelerinin bir aradaki haline, enerji bantları adı verilir ve yarılmış seviyeler aralarındaki farkın çok küçük olması nedeniyle sürekli bir yapı olarak kabul edilir.

Nasıl ki atomlarda enerji düzeyleri arasında elektronlar bulunamaz ise katılarda da elektronların bulundukları bantların arasındaki enerji düzeylerinde elektronlar bulunamaz. Buna göre bir enerji ekseninde hem elektronların bulunabileceği enerji

bölgeleri, yani enerji bantları, hem de elektronların bulunamayacağı enerji bölgeleri vardır. Elektronların bulunabileceği bantlara izinli, bulunamayacağı bantlara ise izinsiz veya yasak enerji bantları adı verilir. Yasak enerji bantları genel olarak yasak enerji aralığı şeklinde ifade edilir.



Şekil 2.12. Asıl bir yarıiletkenin (a) mutlak sıfırda ($T=0K$) ve (b) oda sıcaklığında ($T=300K$) iletim ve valans bandı

Şekil 2.12 'de bir yarıiletkenin mutlak sıfırdaki ve oda sıcaklığındaki basit bant yapısı gösterilmektedir. Burada elektronlar ile tamamen dolu olan banda valans bandı ve yasak enerji aralığı ile ayrılmış, valans bandın üzerindeki tamamen boş banda ise iletim bandı adı verilir. Bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklığında valans bandı tamamen elektronlar ile doludur. Bu durumda elektriksel iletim, yani elektronların iletim bandına geçmesi söz konusu değildir. Valans bandındaki elektronlar, ışık veya ısı yolla uyarılmaları ile iletim bandına geçerler ve geride boşluklar bırakırlar. Böylece, hem iletim bandındaki elektronlar hem de valans banttaki boşluklar (holler) elektriksel ilettime katkıda bulunurlar (Zor 1991).

Kristal yapıdaki katıların bant yapısı, kristalin içerisindeki serbest bir elektronun ya da serbest bir holün davranışı hakkında bilgi verir. Böylece, bir katının bant yapısının

bilinmesi, o katının elektriksel ve optik özellikleri hakkında bilgi vermesi açısından oldukça önemlidir.

2.3. Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler.

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığını değiştiren etkenler şu şekilde sıralanabilir:

- 1- Sıcaklık
- 2- Basınç
- 3- Magnetik alan
- 4- Elektrik alan
- 5- Kusur konsantrasyonu

2.3.1. Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi

Sıcaklık arttıkça kristal örgünün titreşimi artar ve kristal örgüsü genişler. Çoğu yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı küçülür. Bu ise soğurmanın uzun dalga boylu bölgeye kaymasına sebep olur. Bunun dışında sıcaklığın artmasıyla birlikte kristaldeki elektron-fonon etkileşmesi artar. Yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki ifade ile verilir:

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} \quad (2.3)$$

Bu ifadede ki ilk terim sabit basıncın etkisini temsil etmektedir. Basınçla kristalde bir bozulma meydana gelecektir ve kristal örgü değişecektir. Bunun sonucunda da yasak enerji aralığı değişecektir. (2.3) denklemindeki ilk terim aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p = 2b(\pm C_n \pm C_p) \quad (2.4)$$

Burada C_n elektronların C_p ise boşlukların kristalde bozulma sabitleridir. Kristalde basınç iki şekilde meydana gelmektedir;

- 1- Dışarıdan uygulanan basınç
- 2- Kristal örgüsü içerisinde oluşan basınç

Enerjinin sıcaklığa bağlılığı, Debye sıcaklığından düşük sıcaklık bölgesinde

$$E_g(T) = E_{go} - \alpha \frac{T^2}{T + \theta} \quad (2.5)$$

denklemleri ile verilir. Buradaki $\alpha = dE_g / dT$, θ , Debye sıcaklığı, E_{go} mutlak sıfırda yasak enerji aralığının değeridir. $T > \theta$ olduğunda yasak enerji aralığı sıcaklığa kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Elektron-fonon etkileşmesi fazladır ve değerler negatiftir. Düşük sıcaklıklarda E_g sabittir ve sıcaklığa bağlı değildir.

2.3.2. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına basıncın etkisi

Hidrostatik basınç; atomlar arasındaki mesafeyi küçülttüğünden yasak enerji aralığının daralmasına sebep olabilir (Allakhverdiev *et al.* 1985). Yasak enerji aralığının küçülmesinin sebebi, örgü parametrelerinin (a , b , c) küçülmesi ve k 'nın ($k = \pi/a$) değişmesinden kaynaklanabilir.

Yasak enerji aralığının basınçla değişiminin negatif değer alması valans bandının tabakalı yapıya sahip olması ve iletkenlik bandının düzensizliği ile izah edilebilir. Basınç yarıiletkenin yasak enerji aralığının küçülmesine sebep olmaktadır ve ani değişimler faz geçişleri ile izah edilmektedir (Allakhverdiev *et al.* 1985).

2.3.3. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına magnetik alanın etkisi

Magnetik alanın etkisi altında olan yarıiletkenin soğurma eğrisi, alanın olmadığı hale göre değişiklik gösterir. Elektromagnetik teoriden bilindiği üzere B vektörü $A(x,y,z)$ vektör potansiyeli ile,

$$B = \text{rot}A \quad (2.6)$$

ilgilidir. Bu durumda $-e$ yüküne ve P momentumuna sahip olan elektron $A(x,y,z)$ vektör potansiyeli ile belirlenen magnetik alanda,

$$P = p + eA \quad (2.7)$$

olacaktır. Burada P magnetik alan varken, p ise magnetik alanın 0 olduğu haldeki momentumlardır. Kinetik enerji $T = p^2/2m_0$ olduğuna göre elektron için Hamiltonyen fonksiyonu,

$$H = T + U(x, y, z) = \frac{1}{2m_0}(p + eA)^2 + U(x, y, z) \quad (2.8)$$

ile ifade edilir. Burada $U(x,y,z)$ potansiyel enerjidir. Magnetik alana yerleştirilen kristallerin içindeki elektronun enerji seviyelerine Landau seviyeleri denir. Magnetik alan elektronun enerjisini kuantlaştırdığı gibi, hem iletkenlik ve hem de valans bandının da yerini değiştirir, yani bantları kaydırır.

Magnetik alanın tesiri altında yarıiletkenin yasak bandının enerjisi ΔE_g kadar artacaktır.

$$\Delta E_g = \frac{ehB}{2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) = \frac{ehB}{2m^*} \quad (2.9)$$

Burada $1/m^*=1/m_n^*+1/m_p^*$ ile verilir. Bu denklemde görüldüğü gibi yasak enerji aralığının magnetik alan etkisiyle kayması m_n^* ve m_p^* ile ters orantılıdır. Magnetik alanın etkisi altında yasak enerji bandının büyümesi, soğurma spektrumunun temel soğurma kenarının kısa dalga boylu bölgesine kaymasını gerektirir. Soğurmaya bağlı olarak enerjinin magnetik alan altında değerlendirme yapılarak m^* veya m_n^* ve m_p^* hesaplanabilir. Soğurma spektrumunun magnetik alan etkisi altında pikleri gözlenir. Bu piklerin maksimum veya minumumları arasındaki enerjistik mesafe hw_0 kadar olmaktadır.

2.3.4. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına elektrik alanın etkisi

Dış elektrik alana yerleştirilen yarıiletkenlerde enerji bantlarının bükülmesi gözlenebilir. Bu durumda elektronlar valans bandından iletkenlik bandına tünelleme yoluyla geçerler. Tünel engelinin yüksekliği,

$$d = \frac{E_g}{e\delta} \quad (2.10)$$

ile verilir. Burada tünelleme engelinin yükseklik enerjisi E_g , tünel engel yüksekliği d ve dış elektrik alanın potansiyeli δ dır. δ arttıkça engel yüksekliği azalır ve elektronların tünelleme yoluyla geçişi kolaylaşır. Dış elektrik alan etkisi altında kalan yarıiletkene ışık şuası düşürüldüğünde elektron geçişi, dış elektrik alan olmadığı banda göre hw enerjisinden daha küçük enerji ile mümkün olmaktadır. $\delta \neq 0$ olduğunda elektron geçişine uygun hw 'nın değeri yasak enerji aralığının küçük değerinde de mümkündür. Bu durumda engel yüksekliği daha da azalır (Salimova 1985).

2.3.5. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına kusur konsantrasyonunun etkisi

Dejenere olmuş yarıiletkenlerin temel soğurma spektrumunun hesaplanması çok zordur. Çünkü;

$$N^{1/3} \alpha_o \gg 1, \alpha_o = \frac{4\pi e \hbar^2}{m_o e^2} \quad (2.11)$$

kusur merkezlerinin konsantrasyonunun (N) çok büyük olması şarttır. Yukarıdaki ifadeye göre, iletkenlik ve valans bandları kenarları arasında optik geçişler mümkün değildir. Bandların serbest taşıyıcılarla dolması sonucunda soğurma spektrumunun kenarı kısa dalga boylu kenara kayar. Buna Burstein-Moss etkisi denir. Eğer yarıiletkenlerde hem akseptör hem de donör seviyeleri varsa, diğer bir deyişle birbirlerini kompanse eden seviyeler mevcut ise ve bu seviyeler band meydana getiriyorsa o zaman kompanse oranının derecesinin değişmesi ile soğurma eğrisinin kenarının uzun dalga boylu bölgeye kayması mümkündür. Dejenere olmuş yarıiletkenlerde yukarıda bahsedilenlerden başka; band kenarının bozulmasından dolayı optik geçişlerin ihtimali değişir. Bunun çok veya az olması ihtimal dâhilindedir.

2.4. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

Yarıiletkenlerde band geçişleri, valans bandından iletkenlik bandına elektronların geçiş durumlarına göre doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki gruba ayrılır. Yasak enerji aralığı ve band geçiş tiplerinin belirlenmesinde en iyi sonuçları veren yöntem optik soğurmadır.

2.4.1. Doğrudan bant geçişleri

Doğrudan band yapılı yarıiletkenlerde, iletkenlik band kenarının en alt noktası ile valans bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında $k=0$ değerinde bulunmaktadır. Doğrudan band yapısı şematik olarak Şekil 2.13.a'da verilmiştir. Doğrudan band yapılı yarıiletkenlerde bir valans elektronu, enerjisi yasak enerji aralığının değerine eşit veya daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurması durumunda iletkenlik bandına geçer. Bu geçişte elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve $k=0$ 'da momentum korunur.

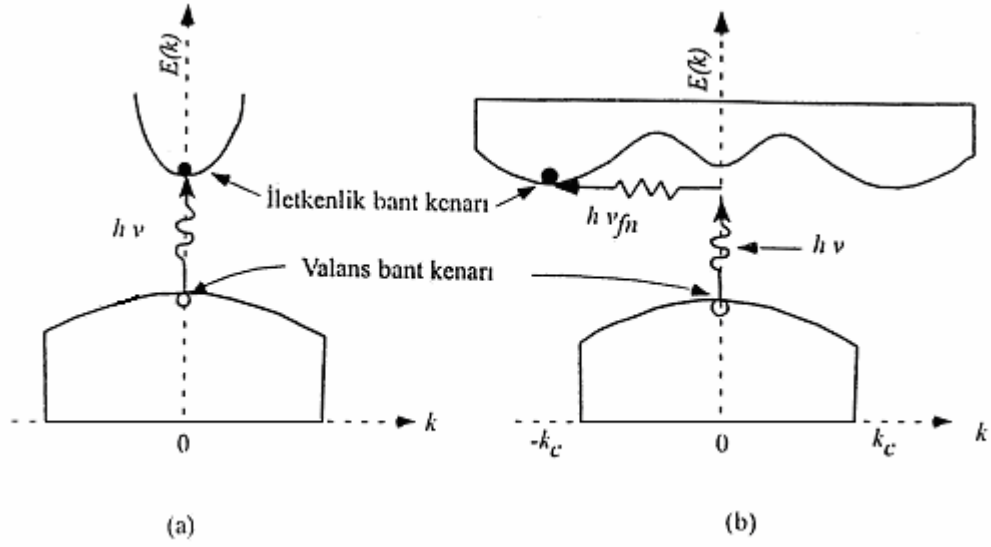
Bu,

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \quad (2.12)$$

olur. Burada $\hbar k_e$ ve $\hbar k_h$ elektronların ve deliklerin kristal içerisindeki sahip oldukları kristal momentumlarıdır. Doğrudan geçişte frekansı ν olan bir fotonun enerjisi,

$$h\nu = E_e - E_h \geq E_c - E_v \quad (2.13)$$

şeklinde verilir. Burada E_e ve E_h sırasıyla elektronların ve boşlukların iletkenlik ve valans bandları içerisinde herhangi bir konumdaki enerjileri, E_c ve E_v ise $k=0$ 'da sırasıyla iletkenlik bandının alt ve valans bandının üst enerji seviyeleridir. Doğrudan band geçişlerde enerji korunmaktadır.



Şekil 2.13. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı bant geçişleri

2.4.2. Dolaylı bant geçişleri

Dolaylı bant geçişi Si ve Ge gibi yarıiletkenlerde görülür ve iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde olmadığı durumda gerçekleşir. Bu durumda valans bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fononun soğurulması veya salınması gerekir. Bu durumda momentum korunumu,

$$\hbar k = \hbar k_c \pm \hbar k_q = 0 \quad (2.14)$$

şeklinde verilir (Kittel 1986). Burada k_q fotonun dalga vektörü, k_c ise k uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Dolaylı geçişte fononun enerjisi,

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $h\nu_{fn}$ fononun enerjisi olup artı (+) işaretli durumda fonon salınmakta, eksi (-) işaretli durumda ise fonon soğurulmaktadır (Şekil 2.13.b).

2.5. Yarıiletkenlerde Soğurma (absorpsiyon) Olayları

Genel olarak soğurma, bir malzemenin içerisinde elektriksel yüklerin üzerine gelen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletken malzemelerde fotonların soğurulması temel soğurma, serbest yük taşıyıcılarının soğurması ve katkı atomlarının soğurması şeklinde sıralanabilir.

2.5.1. Temel soğurma olayı

Temel soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan büyük olduğunda, bu foton yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron tarafından soğurularak bir elektron boşluk çifti oluşturulur. Böylece değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Temel soğurma olayı Şekil 2.14’de görülmektedir. Temel soğurma olayında frekansı ν olan bir fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g$$

veya,

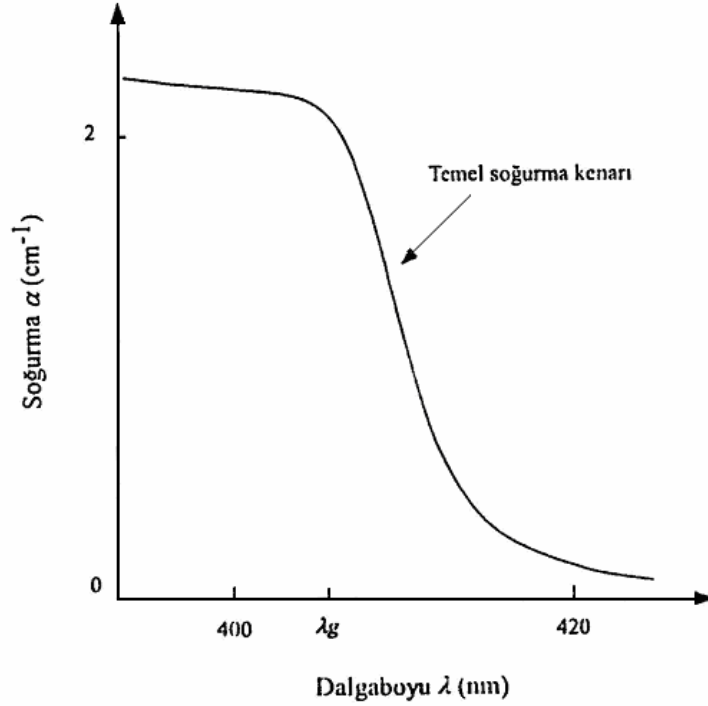
$$\lambda_g \leq \frac{hc}{E_g}$$

olmalıdır. Buradaki λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu ve c ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Soğurma katsayısı α , doğrudan ve dolaylı band yapılı yarıiletkenlerde fotonun enerjisine sırasıyla denklem (2.16) ve (2.17) ifadelerinde verildiği gibi bağlıdır:

$$\alpha = [A(h\nu - E_g)^{1/2}] / h\nu \quad (2.16)$$

$$\alpha = B(h\nu - E_{gi} + E_p)^2 / [\exp(E_p/kT) - 1] \quad (2.17)$$

Bu ifadelerdeki A ve B fotonun enerjisinden bağımsız sabitler, E_p fononun enerjisi ve E_{gi} dolaylı band genişliğidir.

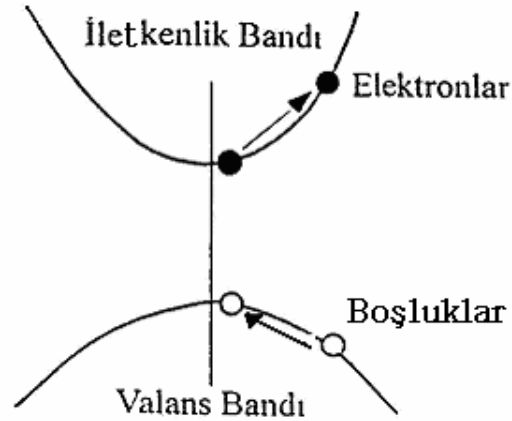


Şekil 2.14. Yarıiletkenlerde temel soğurma olayı.

2.5.2. Serbest yük taşıyıcılarının soğrulması

Yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcıları olan elektronlar ve boşluklar bir banttan diğer banda uyarılmadan da fotonu soğurabilirler. Bu durum, gelen foton enerjisi $h\nu \leq E_g$ olduğunda görülür ve bu enerji iletim bandındaki elektronun veya valans bandındaki boşluğun aynı band içerisinde bulunan daha yüksek enerji düzeylerine uyarılmasını sağlar (Şekil 2.15).

Serbest yük taşıyıcı soğurmasında bir fotonun enerjisi yasak enerji aralığı değerinden büyük olduğunda, aynı anda hem temel soğurma, hem de serbest yük taşıyıcı soğurması olayı meydana gelebilir (Seeger 1982).



Şekil 2.15. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması

2.5.3. Katkı atomlarının soğrulması

Katkı atomlarının soğurması, katkılama türüne ve katkı konsantrasyonuna bağlıdır. Katkılı yarıiletkenlere gelen foton enerjisi, E_g 'den küçük ise valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına uyarılamayacak ve bu fotonun alıcı ve verici atomlar tarafından soğurulması ihtimali artacaktır. Böylece katkı atomlarının iyonlaşması, soğurma tayflarında keskin pikler şeklinde görülecektir.

2.6. Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi

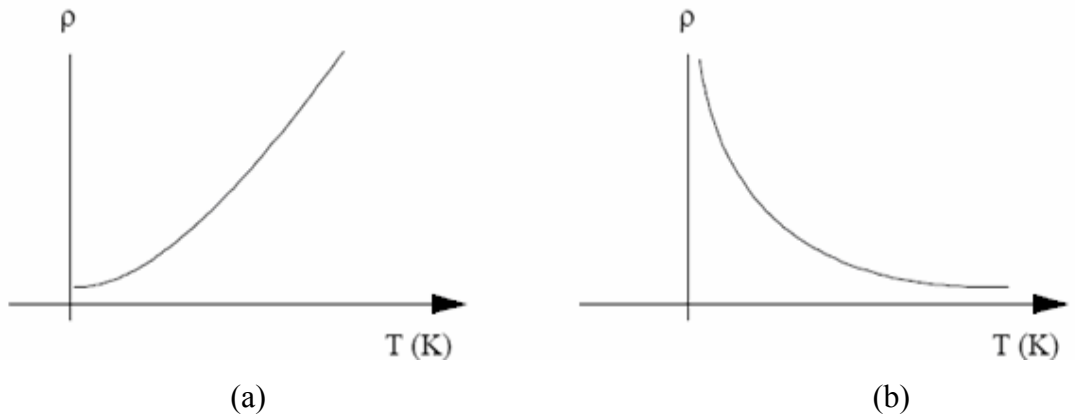
Katı cisimler, elektriksel özdirençlerine göre üç gruba ayrılırlar: metaller (iletkenler), yalıtkanlar ve yarı iletkenler. Süper iletkenler oda sıcaklığında metal özelliği göstermektedirler ve düşük sıcaklıklarda süper iletkenliğe sahiptirler. Katı cisimlerin özdirençlerine göre sınıflandırılması şu şekildedir.

1. Metaller: $\rho=10^{-6}-10^{-4}$ ohm cm
2. Yarıiletkenler: $\rho=10^{-4}-10^{10}$ ohm cm
3. Yalıtkanlar: $\rho \geq 10^{10}$ ohm cm

Özdirenç kriterleri açık değildir. Çünkü bir cisimden diğerine geçildiğinde özdirenç değerleri üst üste gelmektedir. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, özdirençin sıcaklıkla değişiminden daha açık bir şekilde görülebilir. Kimyasal olarak temiz metallerde özdirenç sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır.

$$\rho = \rho_0 \alpha T \quad (2.18)$$

Burada ρ_0 metalin 0 °C' de ki özdirenci, $\alpha = 1/273$ direncin termal genleşme katsayısı, T mutlak sıcaklıktır. Şekil 2.16 sırasıyla bir metalin ve bir yarıiletkenin özdirencinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi metallerde sıcaklık arttıkça özdirenç de artar.



Şekil 2.16. Bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirencinin sıcaklıkla değişimi.

Temiz (katkısız) yarıiletkenlerin özdirenci, metallerin aksine sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak azalır.

$$\rho = A \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \quad (2.19)$$

Burada E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığı, k Boltzmann sabiti ve A da bir sabittir. Metallerin ve yarıiletkenlerin özdirencinin veya iletkenliğinin (σ) şu şekilde verildiği bilinmektedir.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \quad (2.20)$$

Burada n elektron konsantrasyonu, e elektronun yükü ($e=1,6 \times 10^{-19} \text{C}$) ve μ elektronları mobilitesidir. Metallerde atomlar tam iyonlaşmış durumdadırlar. Bu nedenle elektron konsantrasyonu çok yüksektir ve sıcaklığa bağlı değildir. Metallerde sıcaklık arttıkça elektron konsantrasyonu değişmemekte, fakat mobilite bir miktar küçülmektedir. Sonuçta (2.20) eşitliğine uygun olarak metallerin özdirenci sıcaklıkla artmakta veya iletkenliği azalmaktadır. Katkısız yarıiletkenlerde, metallerin aksine elektron konsantrasyonu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmakta ve elektron mobilitesi az miktarda küçülmektedir. Bu iki mekanizmanın sonucunda yarıiletkenlerin özdirenci sıcaklık arttıkça (2.20) eşitliğine uygun olarak eksponansiyel bir şekilde azalmaktadır.

Metallerin yarıiletkenlerin ve yalıtkanların özdirenç kriterlerine göre ayırt edilmesi her zaman mümkün değildir. Zira yarıiletkenlerin özdirenci, bazı sıcaklık aralıklarında metallere, bazı sıcaklık aralıklarında ise (mutlak sıfıra yaklaşıldığında) yalıtkanlar benzer davranışlar sergileyebilir.

2.7. InSe Bileşiğinin Özellikleri

İndiyum selen (InSe) direk optik bant aralığı 1.42 eV ve indirek optik bant aralığı 1.29 eV olan kompleks katmanlı bir yarıiletkenidir. Büyütme esnasındaki şartlara ve katkılanmaya bağlı olarak bu malzeme n tipi veya p tipi davranış sergileyebilir. InSe farklı fiziksel özellikler gösteren iki kristal yüzeyine sahiptir. Z eksenine dik olan yarıklı yüzey, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmış selenyum atomlarından oluşur. Z eksenine paralel olan diğer yüzey ise, van der Waals kuvvetleriyle bağlı selenyum atomlarının komşu tabakalarından meydana gelir. In_2Se_3 , metal iyon kusurlu yapısından ve sahip olduğu polimorfizm den dolayı ilgi çekmektedir. In_2Se_3 α , β ve γ ile gösterilen ve α - β ve β - γ geçiş sıcaklıkları sırasıyla 200°C ve 650°C olan en az 3 farklı kristal modifikasyonu gösterir. n -tipi In_2Se_3 hegzagonal yapıda oluşan ve direk bant aralığı 1.7 eV olan bir yarıiletkenidir. Oda sıcaklığında In-Se faz diyagramı α - In_2Se_3 , α - In_2Se_8 ,

InSe ve In₂Se şeklinde dört tanımlı bileşik gösterir. Bunlar bataryalar ve foto-elektrokimyasal hücrelerin potansiyel uygulamaları için çekici malzemelerdir (Pahtan *et al.* 2005).

In₂Se₃, CdS/ In₂Se₃ veya In₂S₃/ In₂Se₃ fotoseller için uygun bir soğurucudur ve fotovoltaiik ve fotokimyasal uygulamalar için çok önemli özellikler gösterir. Bu durum In₂Se₃ ün band aralığının güneş enerji dönüşümleri için uygun bir aralıkta olması ve buna bağlı olarak sahip olduğu yüksek soğurma katsayısından kaynaklanır. İndiyum kalojenitler diğer tür yarıiletkenlerin aksine fazla araştırılmamıştır (Bouzouita *et al.* 2002).

Güneş hücrelerinin maliyetini azaltmak için birçok araştırmacı InSe den yola çıkarak ince film üretimi üzerine çalışmalar yapmışlardır.

Son yıllarda polikristal indiyum selenin potansiyel uygulamaları üzerine hatırı sayılır bir ilgi oluşmuştur. Polikristal indiyum selen fotoiletken olmasının yanında bileşiklerin katı hal iyonik iletken olarak kullanıldığı mikro bataryalar ve kapasitörler gibi mikro devre uygulamalarında ticari ve endüstriyel olarak yer almaktadır. İndiyum selen metal iyonlarına nazaran sahip olduğu kusurlu yapısından dolayı küçük parçacıklar ve iyonlaştırıcı radyasyon için sensor olarak kullanıma uygundur (Sen *et al.* 2000).

Tabakalı bir yapıda kristalleşen III-VI yarıiletken bileşikler iki boyutlu sistem örnekleri olarak geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Şu an silisyum tek kristaline dayandırılan güneş hücreleri piyasada egemen olmasına rağmen, bileşik yarıiletkenlere dayandırılan güneş hücreleri cazip hale gelmeye başlamıştır. InSe, özellikle yüzeyinde sahip olduğu düşük eşlenmemiş bağ yoğunluğu nedeniyle güneş hücrelerinin üretimi için ilgi çeken bir aday malzeme olmuştur. Ne yazık ki üretilen InSe güneş hücrelerinin verimi çok düşüktür. Dolayısıyla bundan sonra yapılacak çalışmalarda bu verimin yükseltilmesi amaçlanır. InSe in diğer potansiyel uygulamaları, lineer olmayan frekans karıştırıcı devreleri ve Li mikro bataryalar için elektrotları içine alır (Chio *et al.* 2002).

Özellikle yüzey tabakalarında eşlenmemiş bağ yoğunluğunun düşük olması ve dolayısıyla sahip olduğu düşük ara yüzey hal yoğunluğu nedeniyle InSe heteroeklem devreler için aday bir malzemedir. Segura *et al.* yapmış olduğu çalışmada yarıklı n-tipi InSe tek kristalini yarısaydam platinyum ile heteroeklem oluşturarak güneş enerji dönüşüm sistemlerinde kullanmıştır. Burada elde edilen verim sadece %6 dır fakat InSe tabakalarının kalınlığını iyileştirmek suretiyle bu değeri geliştirmek mümkündür. Bu nedenden dolayı InSe ince filmler üretmek için kullanılan ince film teknolojisinin çok yararlı sonuçlar doğuracağı muhtemeldir. Bunun dışında ince film teknolojisini kullanarak çok farklı yöntemlerle ince filmler büyütmek mümkündür (Igasaki *et al.* 2000).

InSe in sahip olduğu yarıklı yüzey, p-n eklemi oluşturmada ilave bir işlem gerektirmez ve çevre koşullarından kimyasal olarak inörttür. Bu durum InSe taban malzemeler üzerine potansiyel bariyer oluşturmak için aktif element seçiminde birçok şans verir ve bunun hazırlamasındaki teknolojinin basitleştirilmesine olanak sağlar. InSe tek kristalinin en önemli dezavantajı fotovoltatik devrelerde önemli seri dirence neden olan yüksek öz direncidir. Bu seri direnç etkisi, p tipi kristallerdeki katkı konsantrasyonunun değiştirilmesinden ya da numunenin kalınlığının mikron seviyesine düşürülmesinden önemli ölçüde etkilenmez. InSe tabanlı güneş hücreleri için hem n hem de p tipi iletkenlik kullanılabilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

İnce film büyütmek için kullanılan çeşitli teknikler vardır. Bu teknikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- 1) Chemical Bath Deposition (CBD)
- 2) Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR)
- 3) Vacuum Evaporation
- 4) Sputtering
- 5) Spray Pyrolysis (SP)
- 6) Chemical Vapor Deposition (CVD)
- 7) Molecular Beam Epitaxy (MBE)
- 8) Electrostatic Spray Assisted Vapour Deposition (ESAVD)
- 9) Dip tekniği
- 10) Physical Vapor Transport (PVT)
- 11) Hot Wall Deposition
- 12) Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

InSe ince filmleri büyütmek için, bölümümüzde sahip olduğumuz imkânlar dâhilinde ve amacımıza uygun olması, pratik olması, fazla zaman kaybına sebep olmaması, maliyetinin düşük olması, büyüme boyunca çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti pH'sı gibi parametrelerin kolaylıkla kontrol edilebilmesine imkân veren bir teknik olması sebebiyle SILAR tekniğinin kullanılmasına karar verilmiştir.

3.1. SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği

Günümüz teknolojisinin temelini yarıiletken ince filmler oluşturmaktadır. İnce filmlerin üretimi için kullanılan teknikleri iki ana başlık altında incelemek mümkündür. Bunlardan birincisi fiziksel teknikler, ikincisi ise kimyasal tekniklerdir. Fiziksel tekniklerde filmi oluşturacak malzeme, bir hedef kaynaktan taban malzeme yüzeyine

doğru hareket eder. Bu metot metal filmler gibi tek bileşenli filmlerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılır. Fiziksel tekniklerin altında, hem buharlaştırma hem de bir etki işlemiyle gaz halinde çökeltmenin yapıldığı vakum buharlaştırma ve püskürtme yöntemleri sayılabilir. Kimyasal reaksiyonları içeren kimyasal tekniklerde ise, çoğunlukla bileşenler taban malzemenin yüzeyinde veya çevresinde bir reaksiyona maruz kalmaktadır. İnce filmlerin oluşumunda kullanılan kimyasal teknikler ise kendi içinde, gaz fazı ve çözelti fazı olmak üzere ikiye ayrılır.



Şekil 3.1. İnce film büyütme teknikleri

Kimyasal metotların altında geleneksel kimyasal buhar çökeltmesi (CVD), lazer CVD, MOCVD ve geliştirilmiş kimyasal plazma buhar çökeltmesi gibi gaz fazı kimyasal işlemleri sayılabilir. Sıvı faz kimyasal teknikler; elektrodpozisyon, kimyasal banyo çökeltmesi, elektrotsuz çökeltme, anodization, piroliz püskürtme gibi yöntemleri içine alır.

Geçtiğimiz son yirmi, otuz yıl süresinde sıralı iyonik tabaka adsorption ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi çeşitli bileşik malzemelerin ince film formunda çökertilmesi için bir çözüm yolu olarak ortaya çıkmıştır. SILAR metodu ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı (polyester gibi) çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Bir düşük sıcaklık işlemi olduğu için taban malzemenin oksidasyonunu ve korozyonunu da önlenir. SILAR yöntemiyle iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncüllerin

konsantrasyonu, karmaşık araçların doğası, öncül çözeltilerin pH'ı ve adsorption, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir.

İnce film çökeltmesi için en yeni çözüm metotlarından bir tanesi olan sıralı iyonik tabaka adsorption ve reaksiyonu (SILAR) metodu, modifiye edilmiş kimyasal banyo çökeltmesi yöntemi olarak da bilinir. Basitliğine rağmen SILAR yöntemi birçok avantaja sahiptir: (i) Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılanmak için, sadece onu katyonik çözeltini bazı formlarına katmak suretiyle aşırı derecede kolay bir yol sağlar. (ii) Kapalı buhar çökeltme metodundan farklı olarak SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum yöntemin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar. (iii) Çökeltme oranı ve filmin kalınlığı, çökeltme döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir. (iv) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha az sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir. (v) Radyo frekansı manyetron püskürtme (RFMS) yöntemi gibi yüksek enerjili metotlardan farklı olarak çökeltilen materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz ve (vi) altlık malzeme, boyutlar ve onun yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur. Bundan başka diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır. Cam beherler içerisinde gerçekleştirilebilir. Başlangıç malzemeleri çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı çok çeşitli altlıklar kullanılabilir. Böylece çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey çökeltme için uygun altlık olacaktır. Metalik taban malzemelerinin korozyonu veya oksidasyonundan kaçınmak için çökeltme oda sıcaklığında veya civarında gerçekleştirilir. Stokiyometrik çökeltme kolaylıkla elde edilebilir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir ve en iyi yönelim ve en iyi tanecik yapısı elde edilebilir.

Kimyasal banyo çökeltmesi yönteminde, metal kalojenit yarıiletken ince filmlerin çökertilmesi, altlık malzemenin metal ve kalojen iyonlar ihtiva eden sulandırılmış kimyasal banyo ile temasının sürdürülmesi neticesinde meydana gelir. İnce film, iyonik ürünler çözünürlük ürünlerini aştığı zaman altlık üzerinde oluşmaya başlar. Bununla

birlikte bu durum çözelti içinde önlenmesi mümkün olmayan bir çökelmeye neden olur ve sonuçta materyal kaybı ortaya çıkar. Bu istenmeyen çökeltme olayından kurtulmak için kimyasal banyo çökelmesi (CBD) yöntemi modifiye edilerek, sıralı iyonik tabaka adsorption ve reaksiyonu (SILAR) yöntemine dönüştürülür. Bu modifikasyonda taban malzeme birbirinden ayrılmış katyonik ve anyonik çözeltiler içerisine ayrı ayrı daldırılır ve her bir daldırma işleminin ardından iyonlardan ayrıştırılmış su içerisinde çalkalanır. İyonlardan ayrıştırılmış su içerisindeki durulama zamanı iyonik tabakaların oluşumunda önemlidir. Böylece malzemenin çökmesinden bir başka deyişle malzeme kaybından SILAR yöntemiyle kaçınılmış olur.

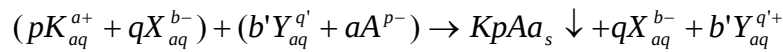
SILAR yöntemi, nispeten yeni ve üzerinde az çalışılmış bir yöntemdir. İlk defa 1985 de Risto *et al.* tarafından bildirilmiştir. Bu metoda SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında atfedilmiş, Nicolau ve meslektaşları tarafından ZnS, CdZnS ve CdS ile alakalı olarak yapılan çalışmada tartışılmıştır Nicolau *et al.* 1988. SILAR yöntemi I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI, ikili ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü kalojenit ve muhtelif filmleri büyütme için kullanışlı bir yöntemdir.

SILAR yöntemi temel olarak çözeltideki iyonların adsorption ve reaksiyonu ve her bir daldırma işlemi sonrasında çözeltideki homojen çökeltmeden kaçınmak için deiyonize su ile durulama işleminden ibarettir. Taban malzeme üzerinde bir maddeyi diğer madde üzerinde biriktirme işlemi SILAR yönteminin temel yapıtaşıdır ve adsorption olarak bilinir. Adsorption terimi bir sistemin iki fazı arasındaki ara yüzey tabakaları olarak tanımlanabilir. İki heterojen fazın birbirleriyle kontak haline getirilmesi sonucunda, adsorption olayının gerçekleşmesi beklenebilir. Bu nedenden dolayı gaz-katı, sıvı-katı ve gaz-sıvı üç mümkün adsorption sistemidir. SILAR yönteminde biz yalnızca sıvı-katı sistem adsorptionuyla ilgileneceğiz. Adsorption, taban malzemenin yüzeyi ile iyonlar arasında gerçekleşen bir ekzotermik yüzey işlemidir ve çözeltideki iyonlarla taban malzemenin yüzeyi arasındaki çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Bu kuvvetler bağlayıcı kuvvetler, Van-der Waals kuvvetleri veya kimyasal çekim kuvvetleri olabilir. Taban malzeme yüzeyindeki atom veya moleküller, başka atom veya moleküller tarafından her yönden sarılmış durumda değildirler. Bu nedenden dolayı taban malzemenin

parçacıklarına tutunan dengelenmemiş veya artık kuvvetler mevcuttur. Dolayısıyla atomlar taban malzeme yüzeyine tutunabilirler. Çözeltinin sıcaklığı, basıncı, altlık malzemenin doğası, çözeltinin konsantrasyonu ve taban malzemenin yüzey alanı gibi etkiler adsorption işlemini etkiler. Önceden taban malzeme yüzeyine yapışan madde (katyonlar) ile sonradan yapışan madde (anyonlar) arasında meydana gelecek reaksiyon, istenilen ince filmi oluşturur.

3.1.1. SILAR yönteminin temelleri

SILAR yöntemi taban malzeme yüzeyinde ardışık reaksiyonlara dayanır. Her bir reaksiyonu, katı faz ile çözünmüş iyonlar arasında heterojen reaksiyona imkân sağlayan durulama işlemi izler. SILAR, suda çözünmeyen veya $KpAa$ tipinde iyon kovalent bileşiklerin ince filmlerini, taban malzeme yüzeyine yapışan katyonlar(pK_a^+) ve anyonlar (aA_p^-) arasında, katı-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen ve aşağıda gösterilen heterojen kimyasal reaksiyonlarla büyütmeyi amaçlayan bir yöntemdir.

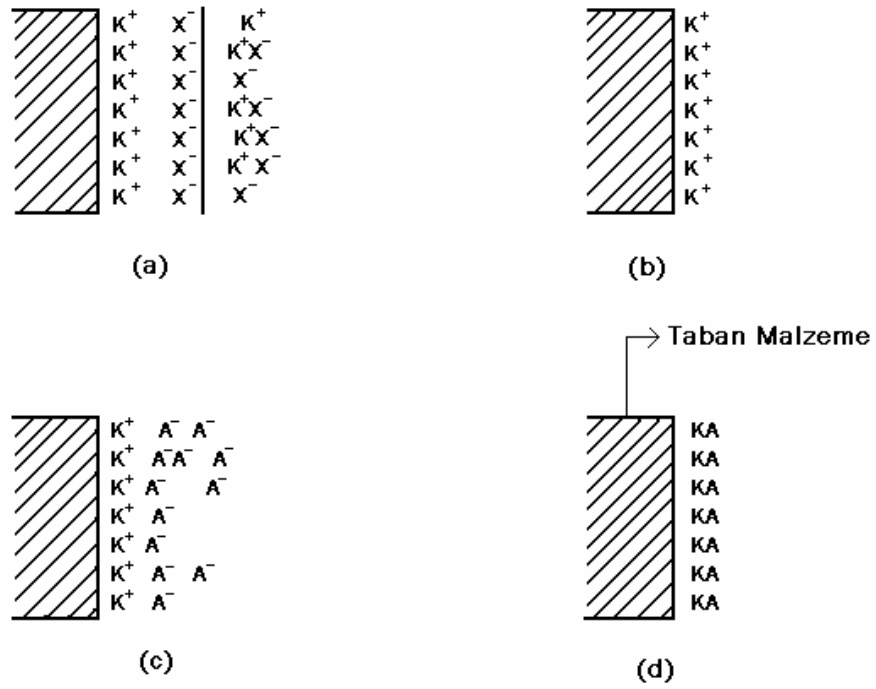


$$\text{ile birlikte } ap = bq = b'q', \quad (3.1)$$

burada K katyonu (Cd^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Cu^+ , In^{+3} vs.), p katyonların sayısını, a katyonun üzerindeki yükünün sayısal değerini, X katyonik çözeltideki negatif yüklü iyonu (SO_4^{-2} , NO^{-3} , Cl^-), q katyonik çözeltideki X in sayısını, b X in üzerindeki yükünün sayısal değerini, b' anyonik çözeltideki Y nin sayısını, q' Y nin üzerindeki yükünün sayısal değerini, Y kalojen iyon tutunan iyonu, A anyonu (O, S, Se ve Te), a' ise anyon sayısını gösterir. Kompleks terim kullanılarak yukarıdaki reaksiyon,



şeklinde yazılabilir. Burada C kompleks terimidir. Şekil 3.2 SILAR'ın temel basamaklarını gösterir. Bu da adsorption, durulama (I), reaksiyon ve durulama (2) şeklinde en az dört adımda gerçekleşir.



Şekil 3.2. SILAR yönteminin sistematik diyagramı: (a) K^+X^- adsorptionu ve elektriksel ikili katmanın oluşumu, (b) durulama (I) fazla ve yapışmayan K^+ ve X^- iyonlarının uzaklaştırılması, (c) daha önce yapışan K^+ iyonları ile A^- iyonlarının KA oluşturacak şekilde reaksiyona girmesi, (d) taban malzeme yüzeyinde oluşan KA bileşiğinden fazla ve reaksiyona girmeyen parçacıkların uzaklaştırılması.

Adsorption: SILAR işleminin ilk adımında öncül çözelti içinde yer alan katyonlar taban malzemenin yüzeyine yapışırlar ve Helmholtz elektronik ikili tabakasını oluştururlar. Bu tabakalar pozitif yüklü ve negatif yüklü iki tabakadan meydana gelir. Pozitif tabaka katyon iyonlarından, negatif tabaka ise katyon iyonlarının karşıtlarından oluşur.

Durulama (I): Bu adımda fazladan yapışan pK^{a+} ve X^- iyonları çalkalanarak difüzyon tabakalarından uzaklaştırılır. Bunun sonucu doymuş, elektriksel çift tabakalardır.

Reaksiyon: Bu adımda anyonik öncül çözelti içindeki anyonlar sisteme dâhil olur. $KpAa$ nın sahip olduğu düşük kararlılıktan dolayı yüzeyde katı bir madde oluşur. Bu basamakta taban malzeme yüzeyinde pK^{a+} ve aA^{p-} iyonları arasında reaksiyon gerçekleşir.

Durulama (II): SILAR döngüsünün bu son adımında fazla ve reaksiyona girmemiş parçacıklar aA^{p-} , X , Y ve difüzyon tabakalarından oluşan reaksiyon yan ürünleri taban malzeme yüzeyinden uzaklaştırılır.

Bu döngüyü tekrar etmek suretiyle $KpAa$ şeklindeki ince film malzemesi büyütülebilir. Yukarıda bahsedilen adımları takip ederek, tek bir döngüde filmin kalınlığındaki maksimum artışın teorik olarak tek bir katman olacağı söylenebilir. Bunun sonucu $KpAa$ bileşiğinin tek bir tabakasıdır. Ölçülen toplam film kalınlığını reaksiyon sayısına bölerek, büyüme oranı tespit edilebilir. Bu sayısal değer belirtilen koşullardaki büyüme oranını verir. Eğer ölçülen büyüme oranı malzemenin örgü parametresini aşarsa, çözeltide homojen bir çökeltme meydana gelebilir. Buna karşın pratikte kalınlık tek bir tabakadan az veya çok olabilir. Bu nedenden dolayı işlem, taban malzemeyi ardışık olarak büyütülmek istenen malzemenin çözünebilir tuzlarını içeren çözeltilere ve daha sonra da yüksek oranda saflaştırılmış de iyonize su içerisine daldırmak suretiyle devam ettirilir.

Büyüme olayını etki eden faktörler; çözeltilerin kalitesi, pH değerleri, konsantrasyon, karşıt iyonlar, ayrı ayrı durulama ve daldırma zamanlarıdır.

Örneğin, yapılan çeşitli çalışmalarda farklı pH değerlerine sahip çözeltiler kullanılarak elde edilen örneklerin kristolografik yapısının ve homojenliğinin birbirinden farklı olduğu bildirilmiştir

SILAR yöntemiyle bakır sülfid, gümüş sülfid, çinko sülfid, kadmiyum sülfid, indiyum sülfid, kalay sülfid, kurşun sülfid, arsenik sülfid, antimon sülfid, bizmut sülfid, molibden sülfid, mangan sülfid, demir sülfid, kobalt sülfid, nikel sülfid ve lantan sülfid gibi metal sülfid ince filmler; bakır selen, gümüş selen, çinko selen, kadmiyum selen, indiyum selen, antimon selen, bizmut selen, lantan selen gibi metal selen ince filmler; bakır tellür, kadmiyum tellür, indiyum tellür ve lantan tellür gibi metal tellür ince filmler; bakır oksit ve çinko oksit gibi metal oksit ince filmler büyötmek mümkündür.

3.2. Çözeltilerin Hazırlanması

InSe yarıiletken filminin SILAR metodu ile büyötülebilmesi için, uygun değerkli In ve Se iyonlarını içeren çözeltiler ayrı ayrı hazırlanmıştır. In kaynağı olarak InCl_3 ve Se kaynağı olarak ise Na_2SeSO_3 bileşikleri kullanılmıştır.

3.2.1. InCl_3 çözeltisinin hazırlanması

İndiyum kaynağı olarak kullanılan InCl_3 tuzu formöl ağırlığı 221.177g/mol olan ve suda kolay çözünebilen bileşiktir. Yapılan çalışmada amaca uygun olarak çeşitli molaritelerde InCl_3 çözeltileri hazırlamak için, uygun miktarlarda InCl_3 tuzu 50 ml de iyonize su içerisinde, oda sıcaklığında çözülmüştür. Bekletilen çözeltide herhangi bir çökelme olmadığı gözlenmiştir.

3.2.2. Na_2SeSO_3 çözeltisinin hazırlanması

Selenyum kaynağı olarak kullanılan Na_2SeSO_3 bileşiğı formöl ağırlığı 205g/mol olan bir kompleks bir bileşiktir. 0.05M konsantrasyonunda Na_2SeSO_3 çözeltisi, 1,25g selenyum ve 3,9 gram Na_2SO_3 250ml de iyonize su içerisinde 4 saat süreyle, oda sıcaklığında karıştırılarak çözülmek suretiyle hazırlanmıştır (Y. Rodriguez-Lazcano *et al.* 2005).

Çözünmeyi kolaylaştırmak amacıyla granül haldeki selenyum temizlenmiş bir kapta dövülerek önceden toz haline getirilmiştir. Bekletilen çözeltide çökelme olduğu ve zamanla çözeltinin sahip olduğu özellikleri kaybettiği belirlenmiş, bu nedenle çözeltinin hazırlanmasının hemen ardından büyütme işlemine geçilmiştir.

Yukarıdaki her iki çözeltinin hazırlanmasında, kullanılan tuzların tartım işlemi on binde bir hassasiyetli (0.0000g) GEC Avery marka elektronik terazi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan InCl_3 çözeltileri daha önceden iyice temizlenmiş olan cam şişelerde ışık almayan bir ortamda ve oda sıcaklığında muhafaza edilmiş, Na_2SeSO_3 çözeltisi ise her defasında, büyütme işleminin hemen öncesinde yeniden hazırlanmıştır.

3.3. Altlıkların Hazırlaması

Taban malzemesinin (substrate) belirlenmesi için cam, safir, kuartz, İTO ve bant kullanılarak çeşitli denemeler yapılmış ve en iyi filmlerin bant üzerinde elde edilmesi nedeniyle bir yüzeyi bant ile kaplanmış, kalınlığı 1mm ve kenar uzunlukları yaklaşık olarak 2cm ve 1cm olan mikroskop camları (lam) taban malzemesi olarak kullanılmıştır. Mikroskop camları, öncelikle yağlardan arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandıktan sonra aseton içinde 10 dakika daha sonra da bire bir (1:1) etanol su karışımı içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlenmiştir. Temizlenmiş mikroskop camları kurutulduktan sonra bir yüzeyleri bant ile kaplanmış ve de iyonize su ile tekrar temizlenmiştir.

3.4. InSe İnce Filmlerin Üretimi

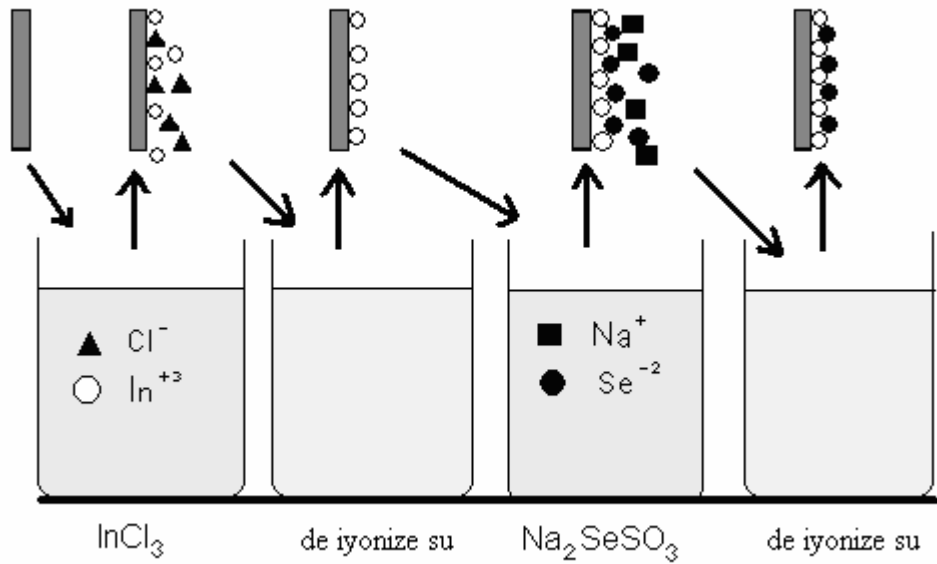
InSe ince filmlerin üretimi, InCl_3 ve Na_2SeSO_3 çözeltileri kullanılarak SILAR tekniği ile gerçekleştirildi. İşlemler oda sıcaklığında ve kullanılan çözeltileri çevreleyen atmosfer basıncı altında yapıldı.

InSe ince filmlerinin üretimi için, SILAR tekniğinin deneysel uygulaması şu şekildedir:

İndiyum (In^{+3}) iyonları için molaritesi 0,01–0,1M aralığında değiştirilen InCl_3 ve selenyum (Se^{-2}) iyonları için molaritesi 0,05M da sabit tutulan Na_2SeSO_3 kaynak çözeltileri kullanıldı.

Çizelge 3.1. InSe ince filmlerinin büyümesi için kullanılan parametreler

PARAMETRELER	KULLANILAN ÇÖZELTİLER	
	İndiyum klörür (InCl_3)	Sodyum selenosülfat (Na_2SeSO_3)
Konsantrasyon	0,01–0,1M	0,05M
Daldırma süresi (saniye)	25	25
SILAR döngü sayısı	20, 30, 40, 50, 60	



Şekil 3.3. InSe ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinin şematik gösterimi

InSe ince filminin SILAR tekniği ile oluşma mekanizması Şekil 3.3’de gösterilmektedir. Taban malzeme, öncelikle şekilde de gösterildiği gibi InCl_3

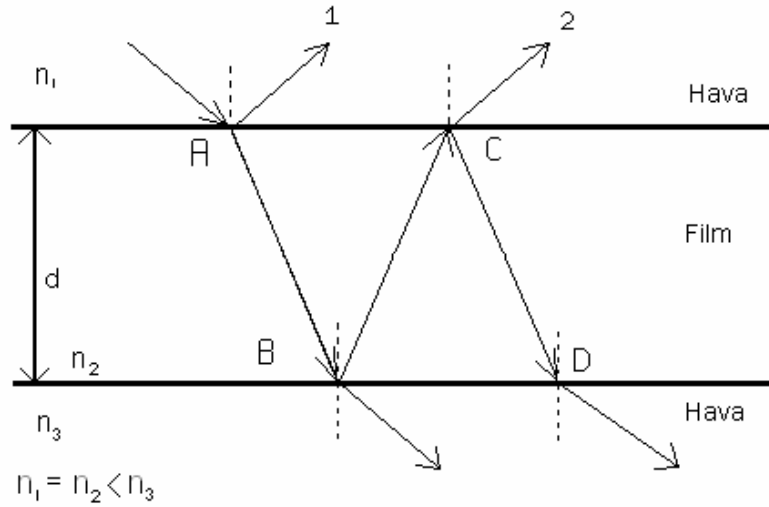
çözeltisine batırılıp 25 saniye tutulur, böylece indiyum (In^{+3}) ve az miktarda klor (Cl^-) iyonları yüzeyde toplanmaya başlar. Taban malzeme de iyonize su içerisinde 50 saniye çalkalanarak Cl^- ve zayıf bağlı In^{+3} iyonlarının yüzeyden ayrılmaları sağlanır. Sonra taban malzeme, Na_2SeSO_3 içerisine batırılıp 25 saniye tutulur. Böylece selenyum iyonları (Se^{-2}), önceden yapışmış In^{+3} iyonları ile reaksiyona girer. Son olarak taban malzeme reaksiyona girmeyen zayıf bağlı sodyum (Na^+) ve selenyum (Se^{-2}) iyonlarının uzaklaştırılması için de iyonize su içerisinde 50 saniye çalkalanır. Böylece bir SILAR döngüsü tamamlanmış olur. Bu şekildeki SILAR döngülerinin tekrarlanması neticesinde taban malzeme üzerinde InSe ince filmi büyütülmüş olur. Yapılan denemelerde, SILAR döngü sayısı çeşitli değerlerde tekrarlanmış 20 turdan az sayıdaki döngüler neticesinde elde edilen filmlerin soğurma vermediği ayrıca SILAR döngü sayısının 60'ı aşması durumunda ise oluşan filmlerin homojenliğinin gözle görülür bir şekilde bozulduğu ve filmler üzerinde tortu oluştuğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, SILAR döngüsü 20, 30, 40, 50, 60 kez tekrarlanarak farklı kalınlıkta InSe ince filmler elde edilmiştir.

3.5. Film Kalınlığının Ölçümü

Büyütülen InSe ince filmlerinin kalınlıkları, hava kaması yöntemiyle belirlenmiştir. Bu yöntemle kalınlık tayininin temelini girişim olayı oluşturmaktadır. Örneğin yağmurlu havadan sonra, yollara birikmiş sular üzerinde bazen renklenmeler görülür. Bunun sebebi, yollara dökülen yağların su birikintisi üzerinde çok ince bir film oluşturarak, güneşten gelen ışınları yansıtmasıdır. Buna benzer renklenmeler, sabun köpükleri üzerinde de görülebilir. Bütün bu renklenmenin sebebi, güneş ışınlarının oluşan bu çok ince filmlerin alt ve üst yüzeylerinden yansıyarak girişim oluşturmalarıdır. Eğer ince yağ tabakaları veya sabun köpükleri tek renkli bir ışıkla aydınlatılsaydı, renklenmeler yerine ardışık aydınlık ve karanlık bölgeler gözlenecekti. Kullanılan monokromatik ışığın rengi değiştikçe, aydınlık ve karanlık bölgelerin yerleri de değişir.

Şekil 3.4’de görüldüğü gibi, kalınlığı d ve kırılma indisi n olan bir film ($n_{\text{film}} > n_{\text{hava}}$) ele alalım ve hava ortamında ilerleyen ışık ışınlarının film yüzeyine dik geldiklerini varsayalım.

- Kırılma indisi n_1 olan bir ortamdan, kırılma indisi n_2 olan bir ortama doğru ilerleyen bir dalga, $n_2 > n_1$ olduğunda yansıma sonucu 180° ’lik faz değişimine uğrar, $n_2 < n_1$ olduğunda ise faz değişikliğine uğramaz.
- Kırılma indisi n olan bir ortamdaki ışığın dalga boyu (λ_n), $\lambda_n = \lambda / n$ ile verilir, buradaki λ , ışığın serbest uzaydaki dalga boyudur.



Şekil 3.4. Hava ortamında bulunan ince bir filmde girişim olayı

A noktasına gelen ışınların bir kısmı yansıyarak geldikleri ortama geri dönerken, bir kısmı da kırılarak alt yüzeyde bulunan B noktasına ulaşacaktır. Bu noktaya gelen ışınların bir kısmı kırılarak hava ortamına geçerken, bir kısmı yansıyarak filmin üst yüzeyinde bulunan C noktasına varacaktır. Benzer şekilde, C’ye gelen ışınların bir kısmı kırılarak hava ortamına çıkarken, bir kısmı da yansıyarak tekrar filmin alt yüzeyindeki D noktasına varacak ve bu işlem devam edip gidecektir.

Sadece ortam değişikliğinden dolayı, yansıyan iki ışın arasında yarım dalga boyluk bir faz farkı vardır. Işınlr, film yüzeyine dike yakın olarak geldiklerinden birinci yansıyan ışın ile ikinci yansıyan ışın arasında $2d$ kadar da yol farkı vardır. Eğer optik yol farkı, $2nd + \lambda/2$ değeri dalga boyunun tam katlarına eşit olursa, filmin üst kısmından yansıyan ışınlar aydınlık bir bölge (yapıcı girişim) oluşturlar.

$$2nd + \lambda/2 = k\lambda$$

$$2nd = k\lambda - \lambda/2$$

$$2nd = (2k - 1)\frac{\lambda}{2}$$

$$d = (2k - 1)\frac{\lambda}{4n} \quad (3.3)$$

(3.3) formülünde yer alan k ; 1, 2, 3... değerlerini alıp, ilk karanlık bölgeden sonra oluşan kaçınıcı aydınlık saçak olduğunu gösterir.

Şayet $2nd + \lambda/2$ değeri, dalga boyunun yarım katlarına eşit olursa üstten yansıyan ışınlar birbirini söndürüp karanlık bölgeler (yıkıcı girişim) oluşturlar.

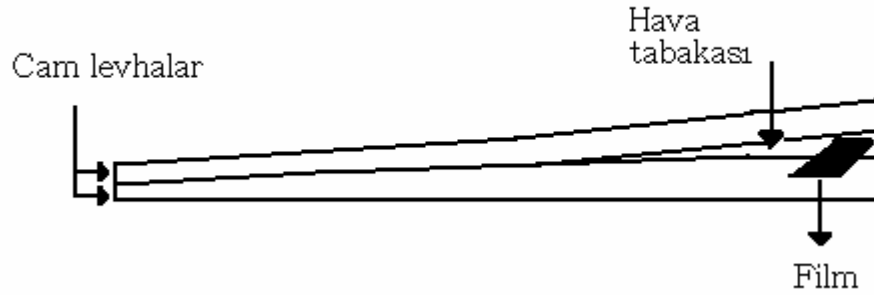
$$2nd + \lambda/2 = \left(k + \frac{1}{2}\right)\lambda$$

$$2nd = k\lambda + \lambda/2 - \lambda/2$$

$$d = k\frac{\lambda}{2n} \quad (3.4)$$

$k = 0, 1, 2, 3...$ değerlerini alıp, sıfıra karşılık gelen ilk saçak karanlıktır.

Yapıcı ve yıkıcı girişime ait bahsedilen koşullar, filmin üst yüzeyi üzerindeki ortam ile alt yüzeyi altındaki ortam aynı olduğunda geçerlidir. Film iki farklı ortam arasına yerleştirildiğinde yapıcı ve yıkıcı girişim koşulları yer değiştirir.



Şekil 3.5. Hava kaması

Şekil 3.5'te görüldüğü gibi, birer uçları üst üste olan iki cam levhanın diğer uçları arasına bir ince film yerleştirilirse, tek renkli bir ışıkla aydınlatılması durumunda, cam üzerinde ard arda aydınlık ve karanlık saçaklardan oluşmuş bir girişim deseni gözlenir. Karanlık bölge yıkıcı girişime karşılık gelmek üzere, hava kaması kalınlığının sıfır ($d=0$) olduğu noktada görülür. Diğer karanlık saçaklar (3.4) denkleminin sağladığı $\lambda/2n$, λ/n , $3\lambda/2n$... konumlarında, aydınlık saçaklar ise (3.3) denkleminin sağladığı $\lambda/4n$, $3\lambda/4n$, $5\lambda/4n$... konumlarında görülür. Bu şekilde, aydınlık veya karanlık saçakların sayılması ve ilgili formüllerin kullanılması suretiyle ince filmlerin kalınlığı hesaplanabilir.

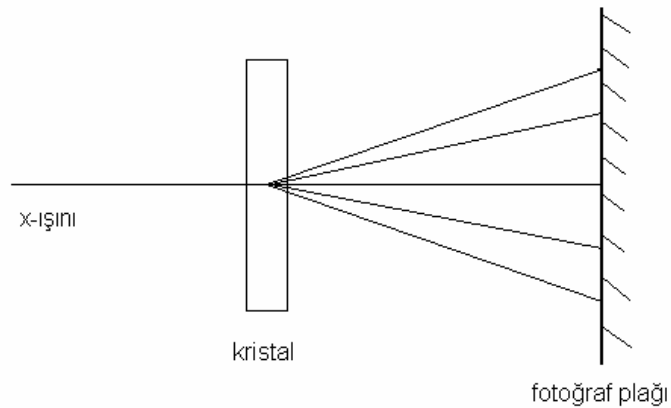
Çizelge 3.2. InSe ince filmlerinin kalınlık değerleri

SILAR Tur Sayısı	Kalınlık (nm)
20	282 ± 15.17
30	477 ± 14,5
40	694 ± 36,1
50	795 ± 12.28
60	903 ± 11.92

3.6. X-Işınları Difraksiyonu

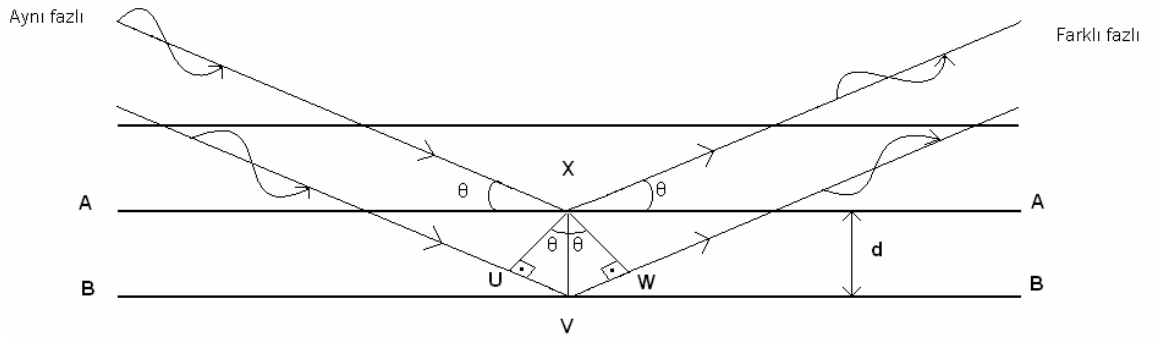
Geleneksel mikroskoplarla kristal içindeki atomları görmek mümkün değildir. Bunun nedeni, ışığın ancak dalga boyuna bağlı olarak belli bir bölgeyi aydınlatması ve bunun neticesi olarak ışığın dalga boyundan küçük özelliklerin gözlenmesinin mümkün olmamasıdır. Görünür ışığın en kısa dalga boyunun 380 nm ve kristal içindeki iki atom arasındaki mesafenin ortalama 0,2 nm olduğu göz önünde bulundurularak optik mikroskoplarla atomların gözlenememesini nedeni açıklanabilir.

Eğer kristalin atomik yapısı gözlenmek isteniyorsa, atomlar arasındaki mesafeyle kıyaslanabilecek dalga boyuna sahip elektromagnetik radyasyon kullanılmalıdır. Dalga boyu bu bölgeye düşen elektromagnetik radyasyon X-ışınlarıdır. Fakat X-ışınları dalga boyunda çalışan optik mercek yapılamadığından, X-ışını mikroskobu yapmak mümkün değildir. Dolayısıyla farklı bir yaklaşım gerekmektedir. X-ışınları ilk defa kristal içindeki atomik yapıyı araştırmak üzere 1912 yılında Alman Fizikçisi Max von Laue tarafından kullanılmıştır. Kristal içindeki X-ışınları kuvvetli bir şekilde difraksiyona uğrar. X-ışını kristal üzerine düşürüldüğünde, Şekil 3.6'da görüldüğü gibi fotoğraf plağı üzerinde karakteristik difraksiyon desenleri elde edilir.



Şekil 3.6. Kristal tarafından X-ışınlarının difraksiyonunu çalışmak için kurulacak düzenin şematik gösterimi

Bunu takip eden yıllarda W.L.Bragg tarafından X-ışınlarının örgü düzlemlerinden zayıf olarak yansıtıldığı ve fotoğraf plağı üzerindeki desenin paralel örgü düzlemlerinden yansıyan ışığın bir kombinasyonu olduğu ileri sürüldü. Bragg'ın yaptığı temel kabul, X-ışınlarının yansıdığı düzlemlerin düzgün olduğudur. Bunun anlamı, optikte olduğu gibi, gelen ışıkla düzlem arasındaki açı ile yansıyan ışıkla düzlem arasındaki açının eşit olmasıdır.



Şekil 3.7. Bragg şartını açıklamak için X-ışınlarının düzlemlerden yansıması. İki komşu düzlemden yansımalar gösterilmiştir.

Şekil 3.7 'de görüldüğü gibi iki paralel düzlemden ışığın yansımasını inceleyelim. Buna göre, B düzleminden yansıyan ışığın, A düzleminden yansıyan ışığa göre daha fazla yol kat etmesi gerekmektedir. B düzleminden yansıyan ışığın kat etmiş olduğu ilave yol U' dan V' ye ve V 'den W' ya olan uzaklıkları toplamıdır. Temel trigonometrik bağıntılar kullanılarak bu yolun $2d\sin\theta$ ya eşit olduğu görülür. Burada θ gelen ışık ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı, d ise düzlemler arası mesafedir. Bu yol farkının manası komşu düzlemlerden yansıyan ışınların arasında bir faz farkının olacağı ve bunların birbirlerini yok edeceğidir. Fakat yol farkı bir dalga boyuna veya onun tam katlarına eşit olursa, yansıyan ışınlar aynı fazda olur ve birbirlerini kuvvetlendirirler. Bu durum Bragg şartı olarak bilinir ve

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilir. Burada n tam sayı, λ ise ışığın dalga boyudur. Buna göre eğer dalga boyunu sabit tutar, numuneyi döndürürsek seri halde aydınlık ve karanlık bölgeler görebiliriz. Aydınlık bölgeler düzlemlerden yansıyan ışınların yapıcı, karanlık bölgeler ise yıkıcı girişimleri sonucunda oluşur.

3.7. Elektron Mikroskobu

Katıların atomik yapısını incelemek için X-ışınlarını kullanmak tek yol değildir. Elektronlar ve nötronlar bir kristaldeki atomlar arası mesafeyle kıyaslanabilecek veya daha kısa dalga boyuna sahip dalga tabiatı gösterirler. Nötronların saçılması X-ışınları ile elde edilen desenlere benzer saçılma desenleri üretirler. Fakat nötronlar magnetik momente sahip olduklarından, magnetik malzemelerle çalışırken ilave bilgiler sağlarlar. Bunun tersi elektronlar daha farklı yollarla kullanılırlar. Elektronun yükü olması nedeniyle bir elektrik ve magnetik alan vasıtasıyla odaklanması mümkündür. Dolayısıyla elektronlar kullanılarak optik mikroskoba benzer sistemler yapılabilir ve bunlar kristalin atomik yapısını doğrudan görmemizi sağlar. Kuantum teorisine göre kütlesi m olan parçacığın dalga boyu,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (3.6)$$

olarak verilir. Burada E parçacığın kinetik enerjisi ve h Planck sabitidir. Bu formüle göre, birkaç elektron volt büyüklüğünde enerjiye sahip elektronlar kullanılarak kristal yapı içindeki atomlar incelenebilir. Fakat bu enerjiye sahip elektron şuaı kristal üzerine gönderilirse, elektronların kristal tarafından absorblanmasından dolayı atomların dizilişleri hakkında hiçbir bilgi elde edilemeyecektir. Bunu önleyebilmek için birkaç yüz keV gibi çok yüksek enerji değerine sahip elektronlar kullanılmalıdır ve elektronların büyük bir kısmının kristalden geçebilmesi için kristal birkaç yüz nanometre kalınlığında olmalıdır. 100keV enerjiye sahip elektronun dalga boyu 0,004 nm olduğuna göre böyle bir sistemle tek bir atomu görme imkânı mevcuttur. Ancak Heisenberg belirsizlik ilkesi gibi sebeplerden dolayı elektron mikroskobunun

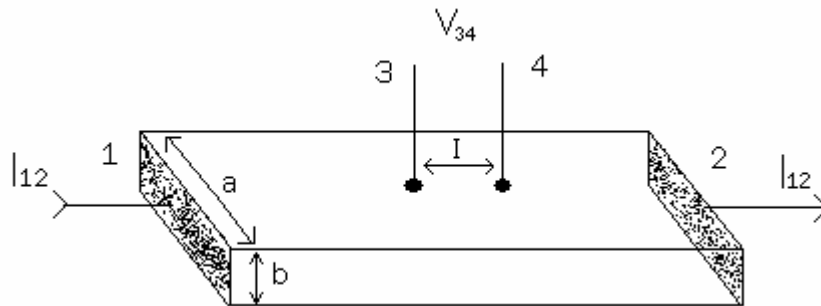
çözünürlüğü 0,5nm ile sınırlıdır. Fakat bu bile tek bir atomu görmek için yeterlidir. Şunu da belirtmek gerekir ki elektron mikroskobundan daha hassas mikroskoplar da geliştirilmiştir. Malzemenin yüzeyini tarayarak, çok ince ucuyla tek bir atomu görebilecek taramalı prob mikroskobu bunlardan biridir. Böyle bir sistem ilk defa 1981’de IBM Zurih laboratuvarlarında taramalı tünel mikroskobu adıyla geliştirilmiştir. Taramalı prob mikroskobunun temel prensibi, probun yüzeyden sabit bir mesafede tutulmasına (tipik olarak 1nm) dayanmaktadır. Böylece yüzeyin halkalar şeklinde haritası çıkarılmakta ve böylece tek bir atom tanımlanabilmektedir.

3.8. Yarıiletkenlerin Öz direncinin Prob Yöntemiyle Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin öz direnç ölçümleri için en çok iki problu, dört problu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken belli bir bölgedeki elektriksel potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemin temelidir.

İki problu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört problu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir.

İki problu yöntemde kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alana sahip olmalıdırlar. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde akım için kullanılan omik kontaklar bulunmalıdır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. İki problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.

Gerilim ölçümleri ($V_{3,4}$) için, akım çizgileri üzerine 3 ve 4 küçük alanlı, birbirinden ℓ uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır.

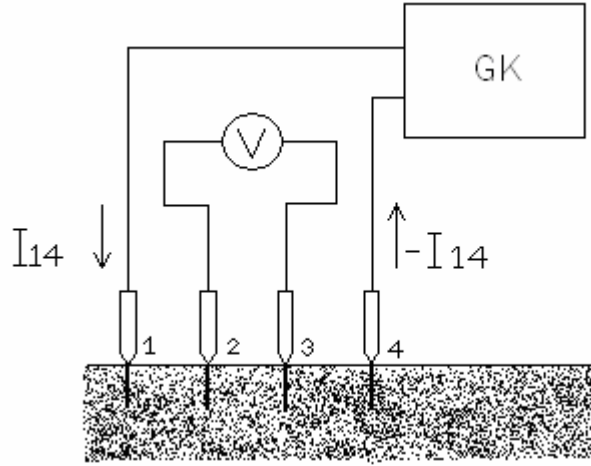
Homojen bir örnekte öz direncin değeri şu şekilde verilir.

$$\rho = \frac{S}{l} \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (3.7)$$

Burada I_{12} 1 ve 2 numaralı kontaklardan geçen sabit akım, V_{34} 3 ve 4 kontakları arasında oluşan gerilim, $S=ab$ akımın yönüne dik olan örneğin kesit alanı ℓ ise, 3 ve 4 gerilim problemleri arasındaki uzaklıktır.

Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman (3.7) formülüyle hesaplanan öz direncin birimi ohm x cm olur. Öz direnç ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli voltmetreler kullanılmaktadır.

Dört problu yöntem yarıiletkenlerin öz direnç ölçümlerinde en çok kullanılan yöntemdir. Örnek şeklinin düzgünlüğüne ve kontakların tam omikliğine bu yöntemde gerek duyulmamaktadır. Dört problu yöntemi kullanmak için örneğin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontak sisteminin boyutlarından daha büyük olmalıdır. Bu ölçümlerde küçük alanlı dört kontak, örneğin düzlemsel yüzeyine yerleşmektedir (Şekil 3.9.).



Şekil 3.9. Dört prob yöntemiyle öz direnç ölçme devresi (GK güç kaynağıdır)

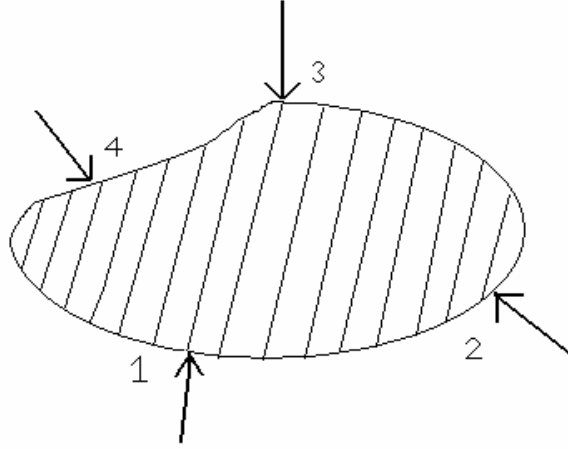
İki dış (1 ve 4) kontakta akım (I_{14}) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki gerilim (V_{23}) ölçülür. Birbirinden eşit uzaklıkta (l) yerleşen dört kontaklı bir sistem kullanıldığında örneğin öz direnci,

$$\rho = 2\pi l \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (3.8)$$

formülü ile hesaplanabilir. Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman öz direncin birimi ohmxcm olur. Dört problu yöntemle öz direnç ölçümü için kullanılan elektrik devre çok basittir (Şekil 3.9). Elektrik güç kaynağından akım 1 ve 4 kontaklarından geçirilmektedir. 2 ve 3 kontakları arasındaki gerilim yüksek iç dirençli voltmetre ile ölçülmektedir. Ölçümler örneğin ısınmaması için düşük akım değerlerinde gerçekleştirilmektedir.

Dört problu yöntem ile silisyum kristalinin öz direnci $\pm \%5$ hata ile ölçülebilmektedir.

Wan der Pauw yöntemi, serbest formlu düzlemsel plaka şeklindeki örneklerin öz direnç ölçümlerinde geniş olarak kullanılmaktadır. Bu ölçümler için örneğin kenarının dört noktasına omik kontaklar yapılır. (Şekil 3.10)



Şekil 3.10. Wan der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi.

Önce 1 ve 4 kontaklarından akım (I_{14}) geçirilir, 2 ve 3 kontakları arasındaki gerilim farkı (V_{23}) ölçülür ve aşağıdaki formüle göre direnç R_1 hesaplanır.

$$R_1 = \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (3.9)$$

Daha sonra 1 ve 2 kontaklarından akım (I_{12}) geçirilir ve 3 ve 4 kontakları arasındaki gerilim farkı (V_{34}) ölçülür ve R_2 direnci,

$$R_2 = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (3.10)$$

eşitliğinden bulunur.

Wan der Pauw yönteminin teorisine göre, direncin bu iki değeri ve örneğin öz direnci arasındaki ilişki,

$$\rho = \frac{\pi b}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (3.11)$$

ile verilir. Burada b örneğin kalınlığı, $f(R_1/R_2)$ düzeltme fonksiyonudur. R_1/R_2 oranının birden çok az farklı olduğu durumda, bu yöntemle örneklerin öz direnci çok yüksek bir doğrulukla ölçülebilmektedir. Kontakların alanı büyüktür ve örneğin kenar yüzeyinden düzlem yüzeyine yayıldığı durumda öz direnç ölçü hataları artmaktadır. Bu hataların sebeplerini ortadan kaldırmak veya azaltmak için özel geometrik formlu örnekler kullanılmaktadır.

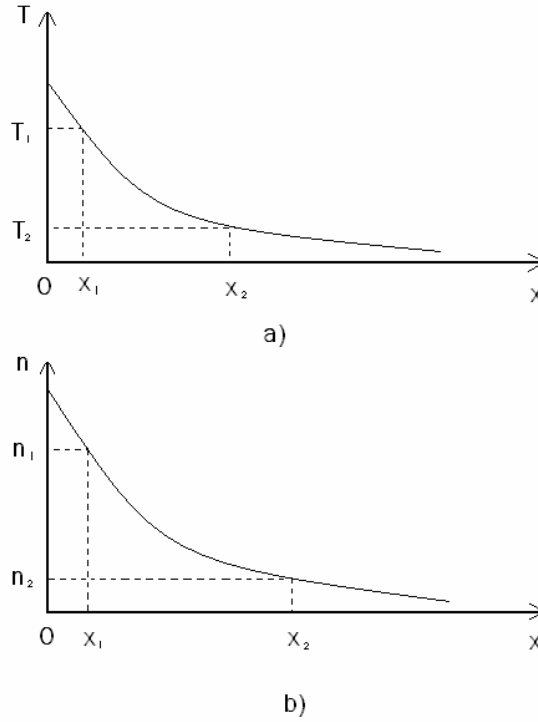
3.9. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Ölçülmesi

Yarıiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için, birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri Hall sabitinin (R_H) işaretine bağlıdır. Donor veya n-tipi yarıiletken için Hall sabitinin işareti negatiftir, akseptör veya p-tipi yarıiletken için Hall sabitinin işareti pozitifdir.

Termoelektrik ölçümlerden daha basit yöntemle yarıiletkenin iletkenlik tipi belirlenebilir.

Önce, yarıiletkenlerde termoelektrik olayı göz önüne alalım. Yarıiletken (örneğin n-tipi yarıiletken) homojen olamayacak şekilde ısıtıldığında $T_1(x_1) > T_2(x_2)$ (Şekil 5.11.a) elektronların konsantrasyonu daha sıcak bölgede artmakta, x-eksenin pozitif yönünde elektronların konsantrasyon gradyenti oluşmakta ve bu nedenle elektronlar daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye doğru hareketlenmektedirler (Şekil 5.11.b). n-tipi yarıiletkende elektronların daha sıcak bölgeden soğuk bölgelere difüzyonu neticesinde, daha sıcak bölgede pozitif hacimsel yük (pozitif yüklü donor iyonlarından oluşmuş) ve daha soğuk bölgede elektron konsantrasyonunun fazlalığından oluşmuş negatif yük meydana gelmektedir. Böylece, sıcaklık gradyanı şartında ısınan yarıiletkende, x_1 ve x_2 noktaları arasında termal elektromotor kuvveti (TEMK) oluşmaktadır. Eğer yarıiletkenin bu noktaları kapalı devre haline getirilirse, bu durumda devreden termoelektrik akımı geçecektir.

p-tipi yarıiletkende, tersine, pozitif yüklü boşlukların daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye difüzyonu nedeniyle, daha sıcak bölgede hacimsel negatif elektrik yükü oluşmaktadır.



Şekil 3.11. Yarıiletkenlerde (a) sıcaklığın ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı.

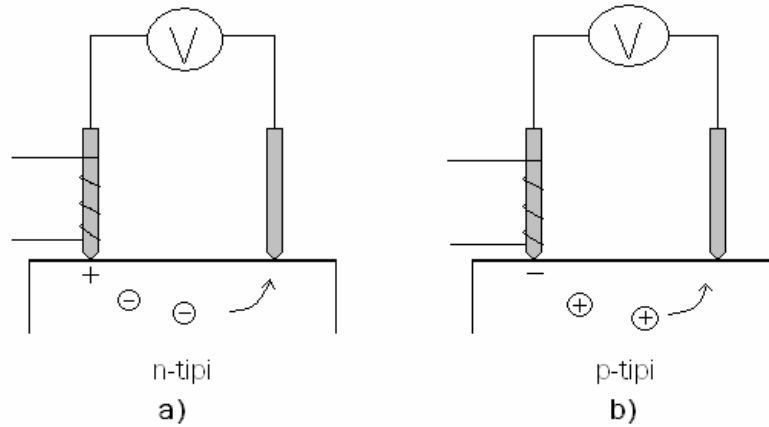
Böylece, sıcaklık gradyenti şartında ısınan yarıiletkende, kapalı devre termoelektrik akımı oluşmaktadır. n-tipi yarıiletkende, elektronlardan oluşmuş akım ve p-tipi yarıiletkende, boşluklardan oluşmuş akım daha sıcak bölgelerden daha soğuk bölgeler yönünde hareket etmektedir. n-tipi yarıiletkende daha sıcak bölgenin elektrik kutbu pozitif, p-tipi yarıiletkende ise daha sıcak bölgenin elektrik kutbu negatiftir.

Şekil 3.12 termal elektromotor kuvveti yöntemiyle yarıiletkenin yük taşıyıcılarının tipini bulmak için kullanılan devreleri göstermektedir. Bu yöntemde iki prob kullanılır. Probun biri (T_1) ısıtılmakta (yaklaşık 200–300°C ye kadar) ikinci probun sıcaklığı (T_2) oda sıcaklığında tutulmaktadır. n-tipi yarıiletkende elektronlar daha sıcak (T_1) probu civarından, oda sıcaklığında (T_2) tutulan probun yönünde hareketlenmektedirler.

Neticede, daha sıcak probun civarındaki yarıiletken bölgesinin elektrik kutbu pozitifdir ve bu işaret devredeki voltmetre ile kaydedilmektedir (Şekil 3.12a). p-tipi yarıiletkende ise tersine, daha sıcak probun elektrik kutbu negatif olmaktadır (Şekil 3.12b).

Deneysel ölçümlerde, yarıiletken örneklerin iletkenlik tipini bulmak için, öncelikle belirli tipe sahip yarıiletkenin TEMK ölçümü ile devredeki voltmetrenin kalibrasyonu yapılır ve daha sonra incelenen örneğin tipi belirlenir.

TEMK yöntemiyle düşük öz dirençli katkılı yarıiletkenlerin tipini belirlemek daha uygundur. Asal yarıiletkenlerin iletkenlik tipi daha yüksek mobilitesi olan yük taşıyıcılarının (elektronların) mobilitesi ile belirlenmektedir.



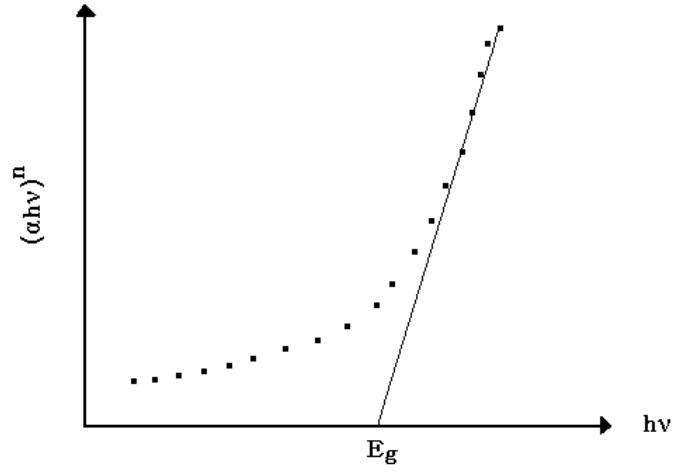
Şekil 3.12. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.

3.10. Soğurma Yöntemiyle Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesi soğurma yöntemidir. Bu yöntemle yasak enerji aralığını belirlemede soğurma katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki,

$$(\alpha h\nu)^n \approx (h\nu - E_g) \quad (3.12)$$

ifadesinden yararlanılır. Bu denklemde h Planck sabiti, α soğurma katsayısı ve ν ise frekanstır. Soğurma yönteminde $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilir (Şekil 3.13). Bu değişimin lineer kısmı için çizilen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği noktadaki $[(\alpha h\nu)^n] = 0$ enerji değeri incelenen malzemenin yasak enerji aralığı değerini verir. Denklem (3.12) $n=2$ ise malzeme direkt bant aralığına, $n=1/2$ ise indirekt bant aralığına sahip olacaktır



Şekil 3.13. $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

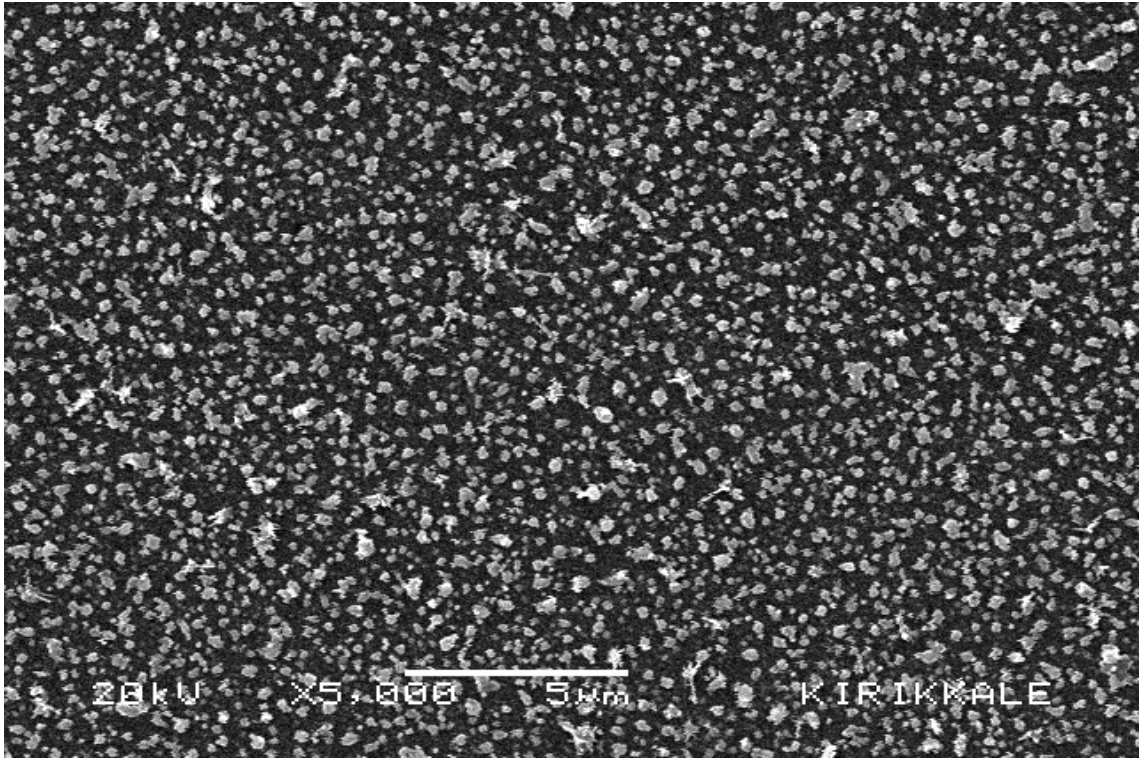
4.1. Deney Sistemleri ve Ölçülerin Alınması

Büyütülen InSe ince film örnekleri üzerinde yapılan SEM ölçümleri, optik soğurma ölçümleri, elektriksel ölçümler, XRD ölçümleri ve alınan veriler aşağıda verilmektedir.

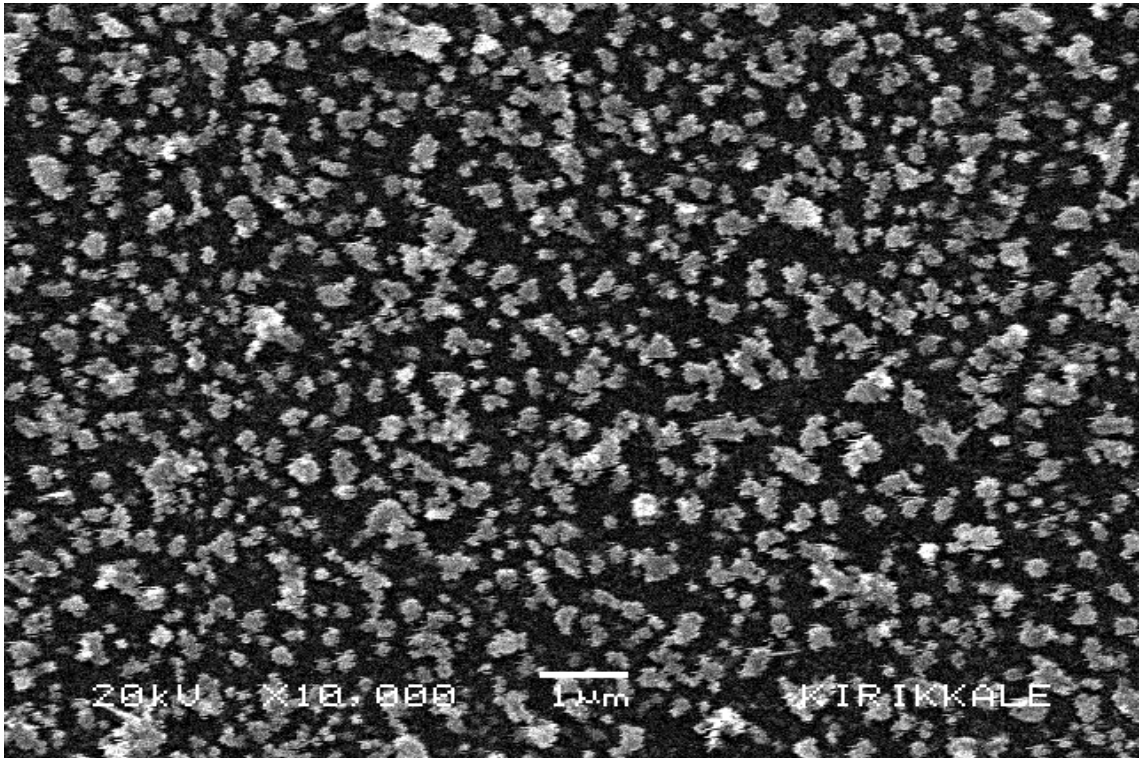
4.2. InSe İnce Filmlerin Yüzey Görüntüleri

Son yıllarda, malzeme inceleme tekniklerinden en çok kullanılanlardan birisi SEM (taramalı elektron mikroskobu) tekniğidir. SEM tekniğinde, kesit yerine numune bütünü ile incelenir. Böylece özellikle yüzeysel yapıların üç boyutta analiz edilmesi sağlanır.

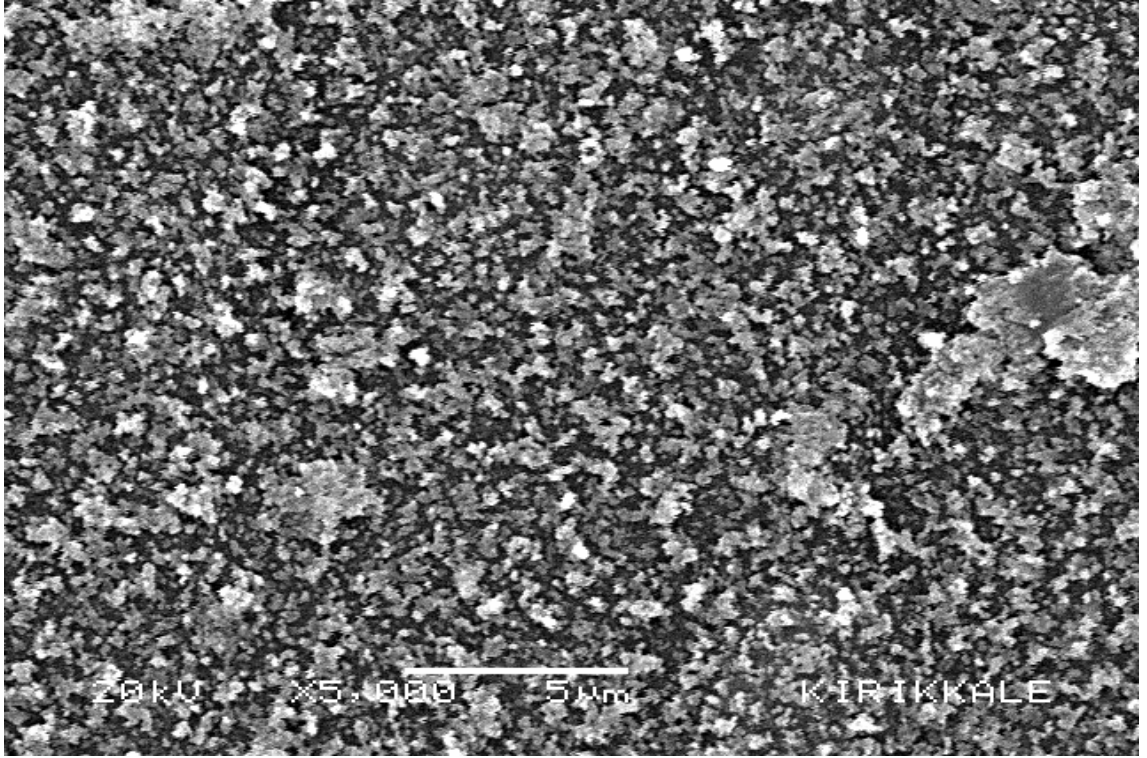
SILAR tekniği kullanılarak oda sıcaklığında büyütülen InSe ince filmlerinin yüzeysel görüntüleri SEM tekniği ile elde edilmiştir. Görüntüleme işlemine geçilmeden önce numune yüzeyi, elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamak için altın (Au) ve palladyum (Pd) karışımı ile kaplanmıştır. Şekil 4.1-4'te farklı kalınlıktaki filmlerden 20KV'de, 5000 ve 10000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüler yer almaktadır.



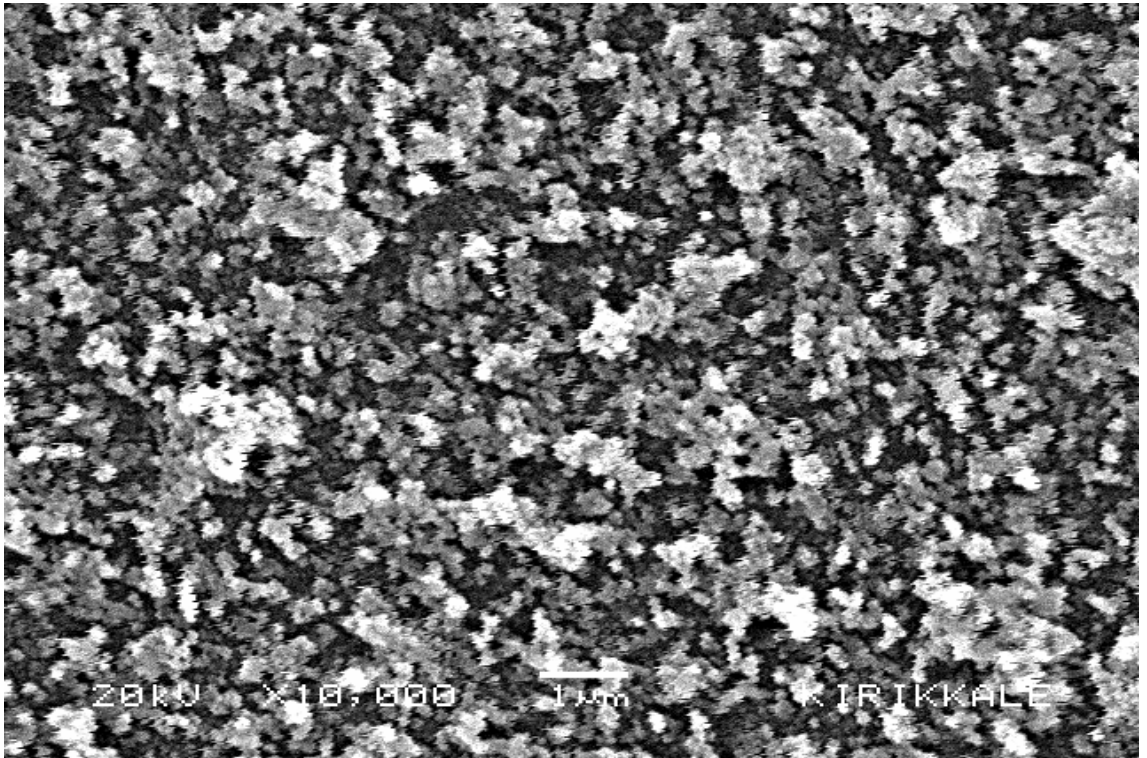
Şekil 4.1. 280 nm kalınlığındaki InSe ince filminin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 4.2. 280 nm kalınlığındaki InSe ince filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü



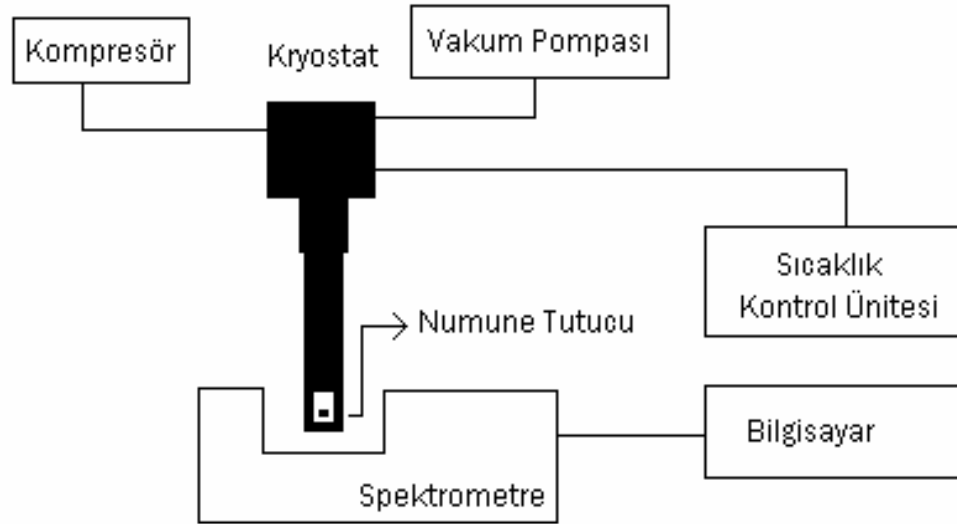
Şekil 4.3. 903 nm kalınlığındaki InSe ince filminin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü



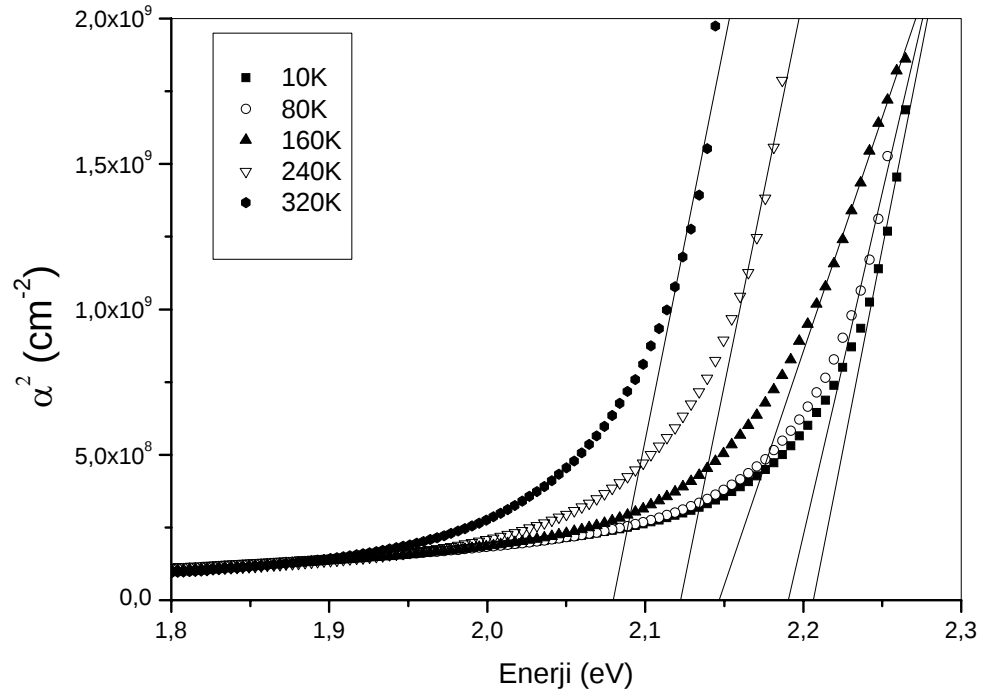
Şekil 4.4. 903 nm kalınlığındaki InSe ince filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü

4.3. InSe İnce Filmlerin Soğurma Ölçüleri

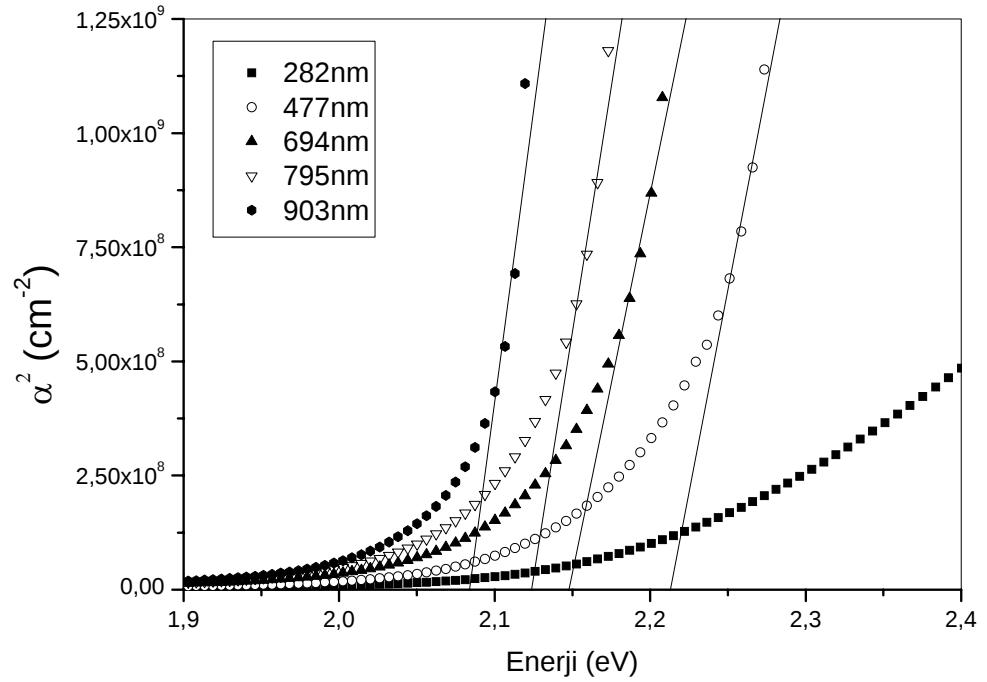
Soğurma ölçümleri için kullanılan sistemin blok diyagramı Şekil 4.5'te verilmiştir. Ölçümler için ilk olarak InSe ince filmler, ısı iletim yağı kullanarak kapalı devre helyum kroystatın içinde bulunan numune tutucusuna sabitleştirildi. Kapalı devre kroystat otomatik sistem vasıtasıyla çalışma aralığı dalga boyu cinsinden 190–1100nm olan Perkin Emler UV/VIS Lambda 2S spektrometrenin içerisindeki boşluğa ve optik pencerenin tam karşısına gelecek şekilde yerleştirildi. Ölçümlerde öncelikle sıcaklık 10K'e düşürüldü ve sistem kararlı duruma gelinceye kadar beklendi. Sonra dalga boyu 400–800nm aralığında değişen fotonlar ince film üzerine düşürülerek soğurma olayı bilgisayar vasıtasıyla gözlendi. Daha sonra sıcaklık 10K'den 320K'ye kadar 10K aralıklarla artırılarak soğurma ölçümlerine devam edildi. Her sıcaklıkta yaklaşık 5 dakika sistemin dengeye gelmesi için beklendi. Soğurma ölçümleri yardımıyla soğurma katsayısı ve yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi incelendi.



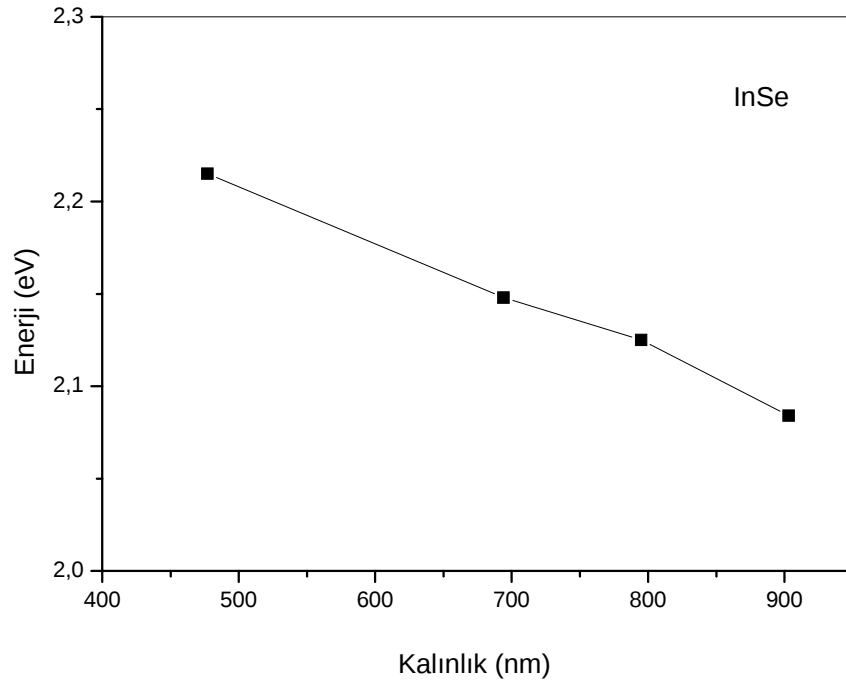
Şekil 4.5. Soğurma ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı.



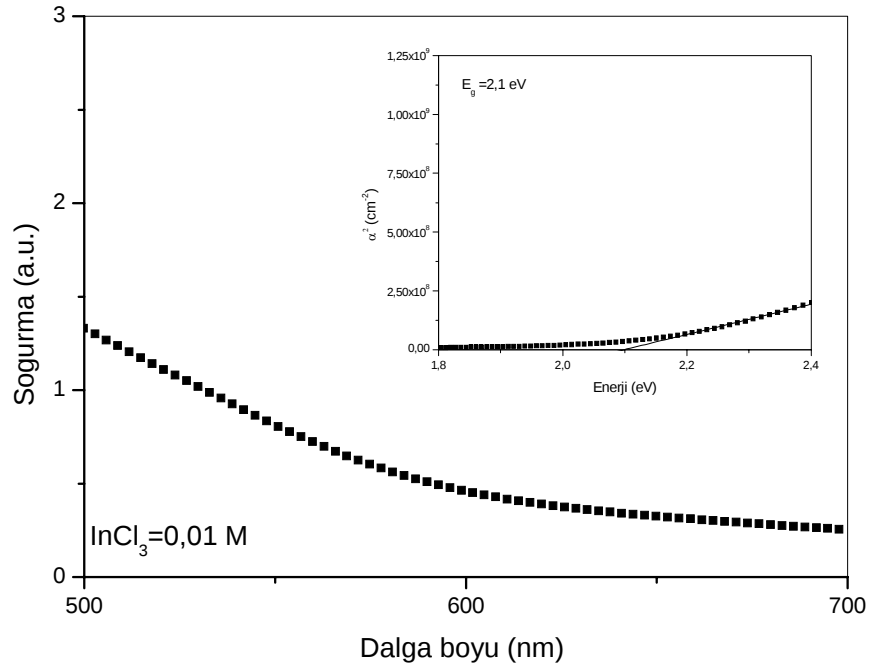
Şekil 4.6. 903nm kalınlıktaki InSe ince filminde farklı sıcaklıklarda α^2 (cm^{-2})'nin enerjiye bağlı değişimi.



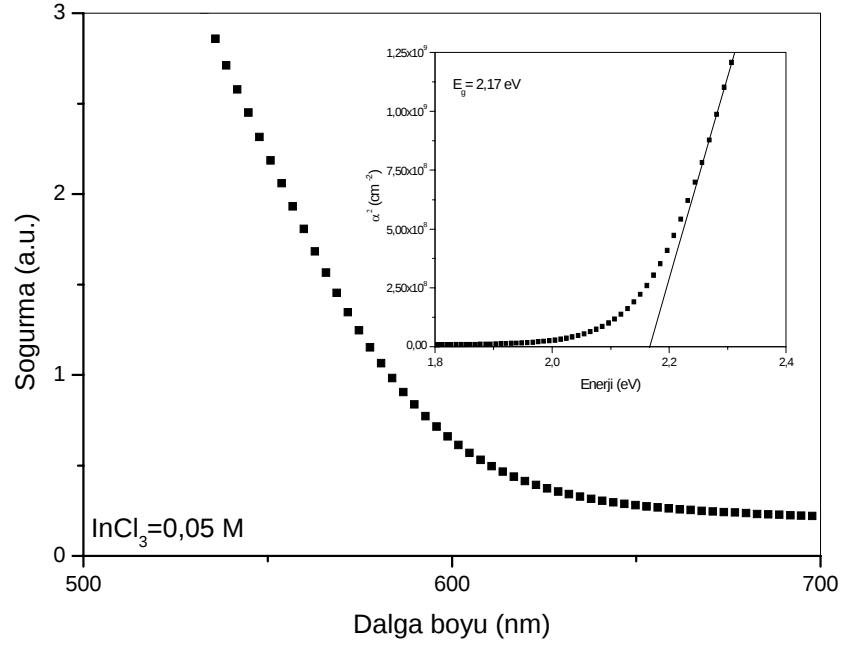
Şekil 4.7. Oda sıcaklığında farklı kalınlıktaki InSe ince filmlerinde α^2 (cm^{-2})'nin enerjiye bağlı değişimi.



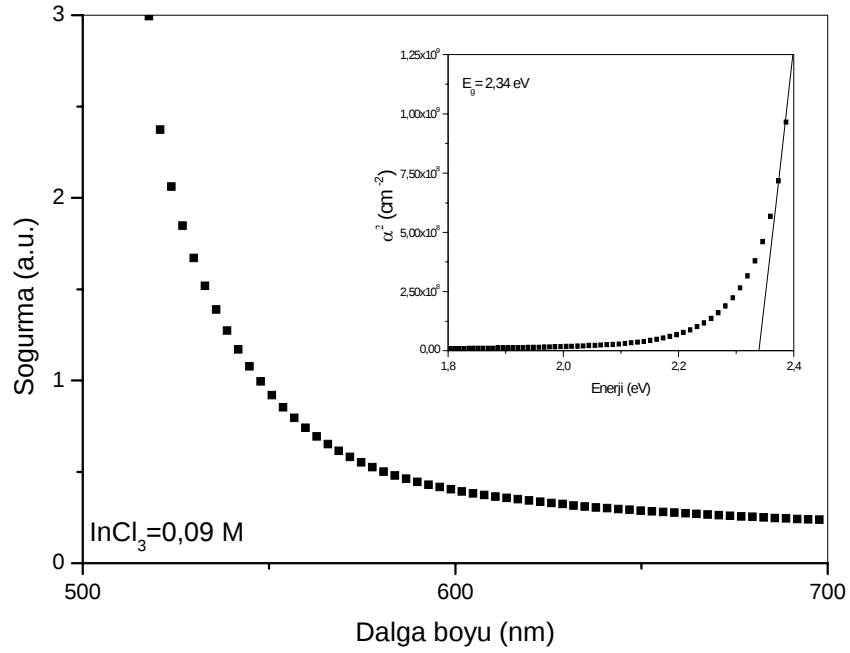
Şekil 4.8. Oda sıcaklığında InSe ince filmlerin yasak enerji aralığının kalınlıkla değişimi.



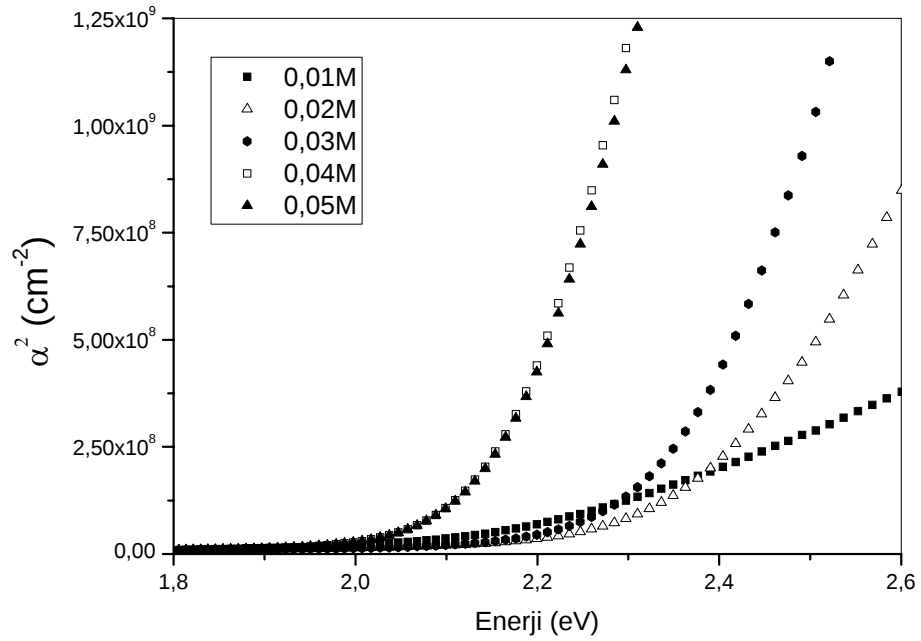
Şekil 4.9. 0,01M InCl₃ katyonik çözeltisi kullanılarak hazırlanan, 795nm kalınlığındaki InSe ince filmlerde soğurma spektrumu ve α^2 (cm⁻²)'nin enerjiye bağlı değişimi.



Şekil 4.10. 0,05M InCl_3 katyonik çözeltisi kullanılarak hazırlanan 795nm kalınlığındaki InSe ince filmlerde soğurma spektrumu ve α^2 (cm⁻²)’nin enerjiye bağlı değişimi.



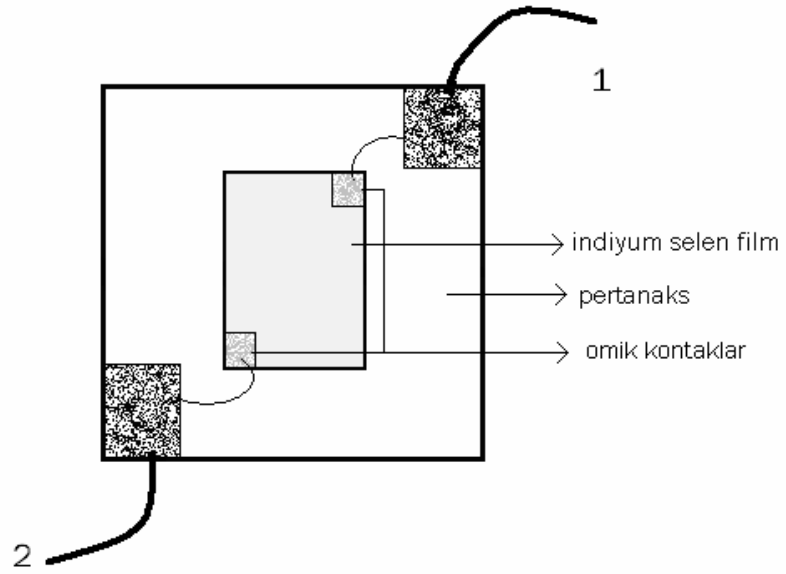
Şekil 4.11. 0,09M InCl_3 katyonik çözeltisi kullanılarak hazırlanan 795nm kalınlığındaki InSe ince filmlerde soğurma spektrumu ve α^2 (cm⁻²)’nin enerjiye bağlı değişimi.



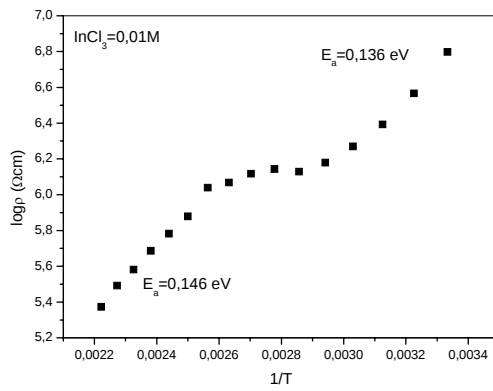
Şekil 4.12. Farklı molaritelerde InCl_3 katyonik çözeltileri kullanılarak hazırlanan 795nm kalınlığındaki InSe ince filmlerde α^2 (cm^{-2})’nin enerjiye bağlı değişimi.

4.4. InSe İnce Filmlerin Elektriksel Ölçüleri

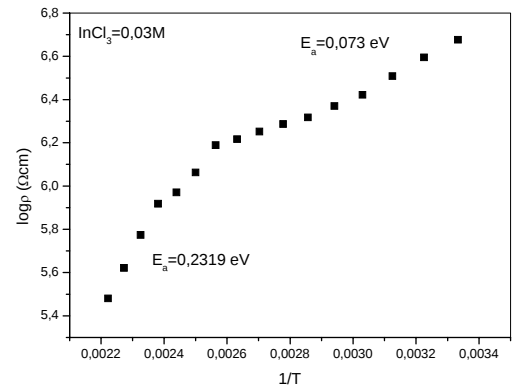
Büyütülen indiyum selen ince filmlerin öz direncini ölçmek için iki nokta prob yöntemi kullanıldı. Büyütülen filmler ilk olarak, belli bölgelerindeki bakır kısımları, hidroklorik asit (HCl) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) karışımı kullanılarak achi edilen bakır pertenaks üzerine yapıştırıldı. Sonra numune ve pertenaks üzerine Şekil 4.12’de gösterildiği gibi kontaklar yapılarak kapalı devre soğutma sistemi içerisine yerleştirildi. Sistem 300K sıcaklığına getirildi ve 1 ve 2 numaralı kontaklardan numuneye 200V sabit gerilim uygulanarak numune üzerinden geçen akım ölçüldü. Akım ölçme işlemi $0,000001\mu\text{A}$ hassasiyetine sahip Keithlet 487 pikoampermetre kullanılarak gerçekleştirildi. Aynı işlem, 450K sıcaklık değerine kadar, sıcaklığı 10K adımlarla arttırmak suretiyle tekrarlandı. Her bir sıcaklık değişiminde sistemin dengeye gelmesi için birkaç dakika beklendi. Elde edilen ölçümlerden faydalanılarak büyütülen ince filmlerin öz direncinin sıcaklığa bağımlılığı incelendi.



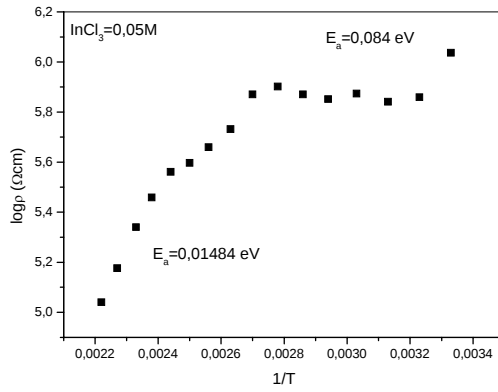
Şekil 4.13. İki problu yöntemle öz direnç ölçümü için kurulan düzenek



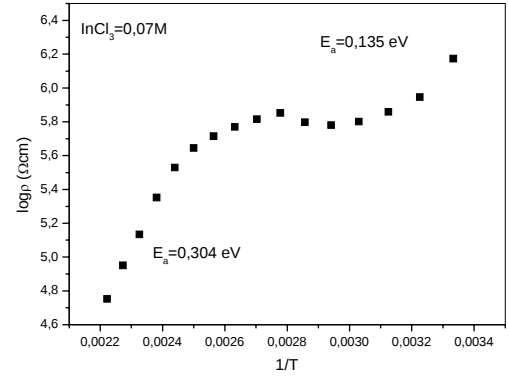
(a)



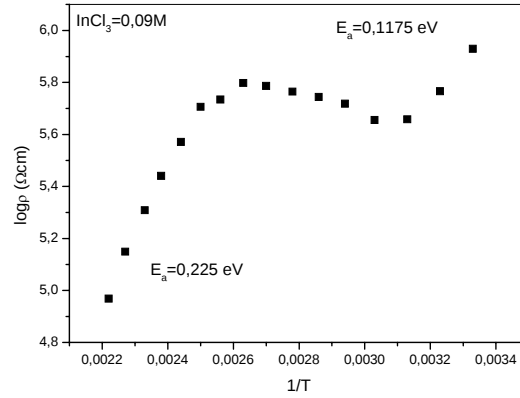
(b)



(c)



(d)

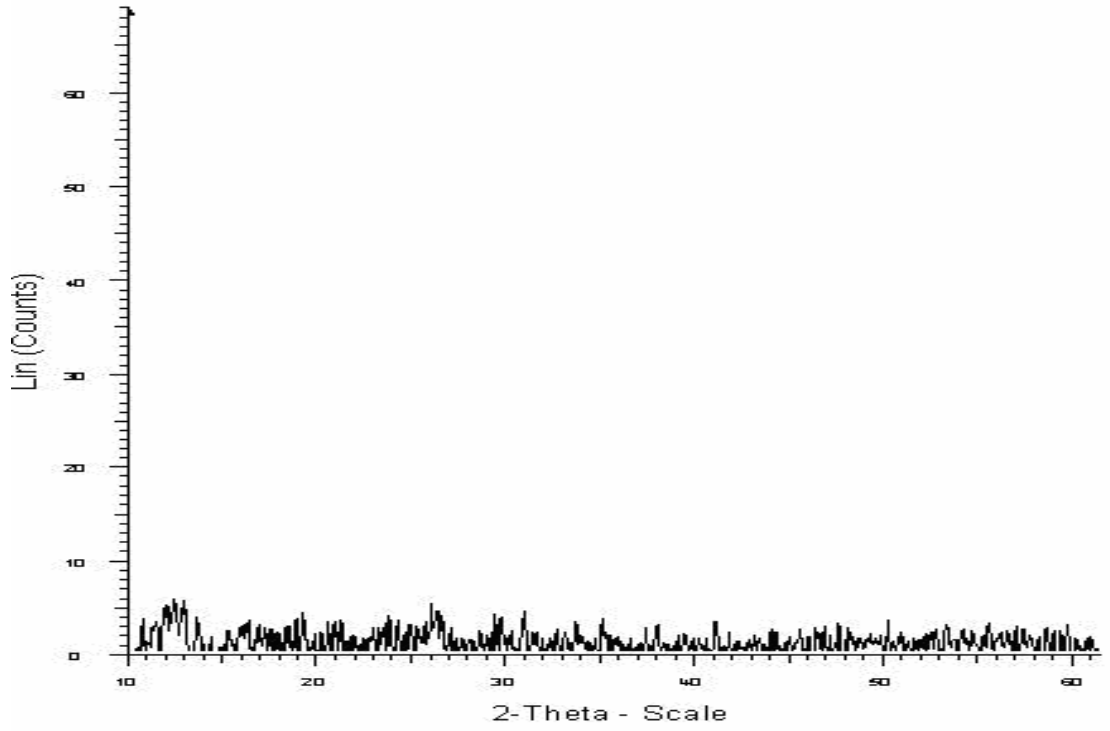


(e)

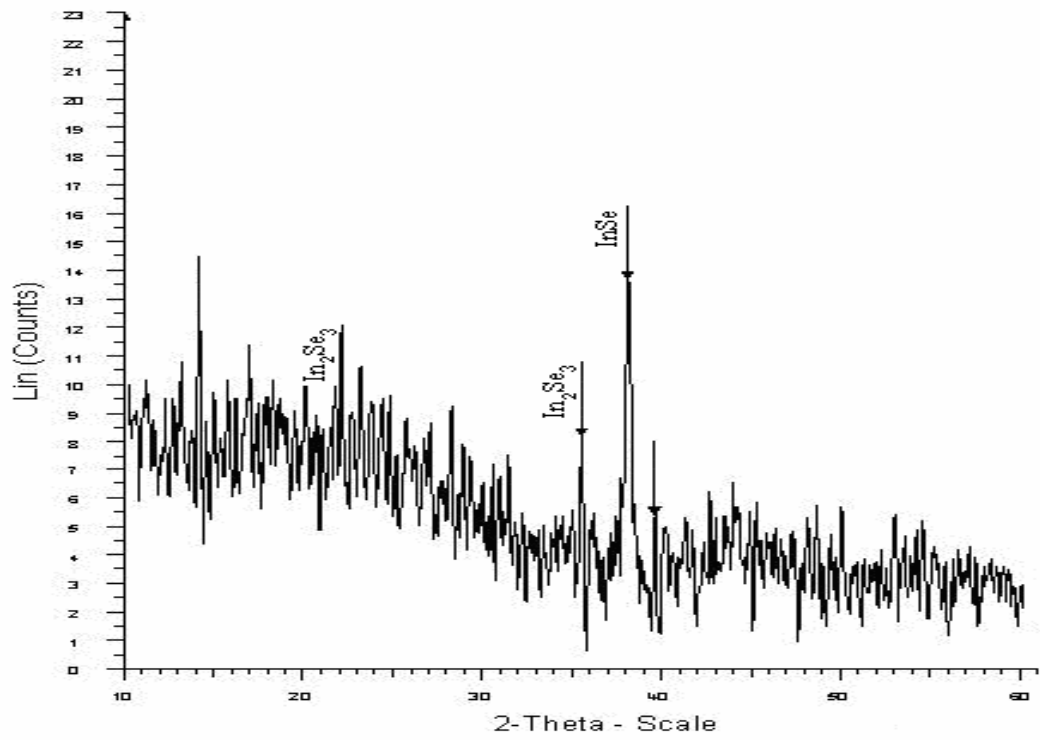
Şekil 4.14. (a) 0,01M, (b) 0,03M, (c) 0,05M, (d) 0,07M ve (e) 0,09M InCl_3 katyonik çözeltileri kullanılarak hazırlanan InSe ince filmlerin sıcaklığa bağlı olarak öz direnç değişimleri.

4.5. InSe İnce Filmlerin Elementel Analizi

Filmlerin Büyütülen InSe ince filmlerin elementel analizi Cu K_α radyasyonu kullanan X-ışını difraksiyon cihazı ile yapılmış ve farklı kalınlıktaki numuneler için elde edilen difraksiyon desenler aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.15. 282nm kalınlığındaki örnekten elde edilen XRD deseni.



Şekil 4.16. 795nm kalınlığındaki örnekten elde edilen XRD deseni.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada teknolojinin bir çok alanında, özellikle güneş enerji dönüşüm sistemlerinde kullanılan InSe ince filmler, bir yüzeyi bant kaplanmış, yaklaşık boyutları 1cmx2cm olan cam taban malzemeler üzerine oda sıcaklığında SILAR tekniği ile Çizelge 3.1’de verilen parametreler kullanılarak büyütülmüştür. SILAR döngü sayısı 20, 30, 40, 50, 60 kez ayrı ayrı tekrarlanarak farklı kalınlıkta InSe ince filmler elde edilmiştir. Çizelge 3.2’de film kalınlıkları, SILAR döngü sayısına bağlı olarak verilmiş ve döngü sayısının artmasına paralel olarak film kalınlığının da arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç Pahtan *et al.* (2005) tarafından elde edilen sonuçla uyumludur. Bunun dışında, SILAR döngü sayısı aynı olan fakat farklı molaritelerde InCl_3 katyonik çözeltileri kullanılarak hazırlanan numunelerin kalınlık ölçümleri yapılmış ve kalınlığın, InCl_3 çözeltisinin molaritesine bağlı olarak belirgin bir şekilde değişmediği tespit edilmiştir.

Büyütülen InSe ince filmlerin, yüzey morfolojisi SEM tekniği ile incelenmiştir. 280nm ve 903 nm kalınlığındaki filmlerin 5000 ve 10000 büyütme oranında SEM görüntüleri Şekil 4.1-4’te verilmiştir. Bu görüntülerden, filmlerin homojen olduğu, kalınlığın artmasıyla boşlukların azaldığı ve dolayısıyla oluşan filmin yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Ayrıca kalınlığın artması ile tanecik büyüklüğünün ve kristalleşmenin de arttığı belirlenmiştir.

Soğurma ölçümleri yardımıyla, InSe ince filmlerin soğurma katsayısı ve yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Soğurma ölçümlerinden, $\alpha^2-h\nu$ grafikleri çizilerek bu grafiklerin lineer kısmı için çizilen doğrunun enerji eksenini kestiği noktadan yararlanılarak her sıcaklıkta, filmlerin yasak enerji aralığı değerleri belirlenmiştir (Şekil 4.6). Bulunan yasak enerji aralığı değerleri, değişik sıcaklıklar için Çizelge 5.1’de verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında, artan sıcaklıkla birlikte InSe ince filmlerinin yasak enerji aralığı değerlerinin 2,208 eV’tan 2,08 eV değerine kadar azaldığı görülmektedir. Yasak enerji aralığındaki bu daralma, artan sıcaklıkla örgü titreşimlerinin artmasına ve dolayısıyla kristal örgüsünün genişlemesine bağlanabilir.

Çizelge 5.1. InSe ince filmlerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (K)	Yasak enerji aralığı (eV)
10	2,208
80	2,19
160	2,147
240	2,121
320	2,08

Farklı kalınlıkta InSe ince filmlerin oda sıcaklığındaki (300K) soğurma spektrumu ve α^2 (cm^{-2})'nin enerjiye bağlı değişimi incelenmiş (Şekil 4.7), bu grafikten, artan film kalınlığına bağlı olarak, filmlerin yasak enerji aralığının daraldığı gözlemlenmiştir. Bulunan yasak enerji aralığı değerleri Çizelge 5.2 'de verilmiştir. Bu azalmanın sebebi, iki farklı şekilde açıklanabilir. Birincisi, büyüme işlemi boyunca filmlerde birtakım yapısal kusurlar oluşabilir ve oluşan bu yapısal kusurlar, yasak bölgede iletkenlik bandı kenarında izinli durumların (allowed states) oluşmasına neden olabilir. Kalınlığın artması ile bu izinli durumlar iletkenlik bandı ile birleşerek yasak enerji aralığı değerinin azalmasına neden olabilir. İkincisi, kuantum alan etkisinin sonucu olarak, parçacık boyutu dolayısıyla film kalınlığı arttıkça yasak enerji aralığı azalmaktadır. Kuantum alan etkisi, iç boyutun bir fonksiyonu olarak enerji seviyelerindeki sistematik değişimlerden kaynaklanır. Parçacık boyutu azalırken kuantum olayları daha keskin ve enerji seviyeleri arasındaki ayrılma daha büyük olmaktadır. Sonuçta bant aralığı enerjisinin büyümesine neden olabilir.

Çizelge 5.2. InSe ince filmlerinin yasak enerji aralığının oda sıcaklığında kalınlıkla değişimi

Numunenin kalınlığı (nm)	Yasak enerji aralığı (eV)
282	-
477	2,215
694	2,148
795	2,125
903	2,084

Şekil 4.8’de yasak enerji aralığının kalınlıkla değişimi gösterilmiş ve artan kalınlıkla yasak enerji aralığındaki daralmanın yaklaşık lineer olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.9-11’de sırasıyla 0,01M, 0,05M ve 0,09M InCl_3 katyonik çözeltileri kullanılarak hazırlanan, 795nm kalınlığındaki InSe ince filmlerin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve α^2 (cm^{-2})’nin enerjiye bağlı değişimi verilmiştir. Grafiklerden de görüleceği gibi katyonik çözelti içindeki InCl_3 molar konsantrasyon oranının artması soğurma spektrumundaki piklerin keskinliğini arttırmıştır. Bu durum artan InCl_3 konsantrasyonu ile birlikte daha sağlıklı numunelerin büyütüldüğünü gösterir. Soğurma spektrumundaki piklerin keskinliği dikkate alındığında, en iyi filmlerin 0,09M InCl_3 katyonik çözeltisi kullanılarak elde edilebileceği görülebilir. Bunun dışında her üç örnek için de yasak enerji aralığı değerleri belirlenmiş ve yasak enerji aralığı değerleri 0,01M, 0,05M ve 0,09M InCl_3 katyonik çözeltileri kullanılarak hazırlanan örnekler için sırasıyla $E_g = 2,1$ eV, $E_g = 2,17$ eV ve $E_g = 2,34$ eV olarak bulunmuştur.

Şekil 4.12’de farklı molaritelerde InCl_3 katyonik çözeltileri kullanılarak hazırlanan ince filmlerde α^2 (cm^{-2})’nin enerjiye bağlı değişimi verilmiştir. Şekilden de açıkça görüleceği gibi, artan InCl_3 molar konsantrasyonu, daha iyi soğurma piklerinin gözlenmesine neden olmuş, bununla birlikte InCl_3 konsantrasyonunun 0,04M’den aşağı değerleri için elde edilen örneklerin sağlıklı bir soğurma vermediği belirlenmiştir. Dolayısıyla buradan,

amaca uygun InSe ince filmler elde etmek için, kullanılacak katyonik InCl_3 çözeltisi için minimum molar konsantrasyon oranının 0,04M olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Büyütülen InSe ince filmlerin iletkenlik tipinin belirlenmesi için, filmin iki ucu arasında bir sıcaklık gradyeni oluşturmak suretiyle termal elektromotor kuvveti ölçümleri yapılmış ve ölçülen gerilimin polariteden n-tipi iletkenlik tespit edilmiştir.

Şekil 4.13.a-e’de sırasıyla 0,01M, 0,03M 0,05M, 0,07M ve 0,09M InCl_3 katyonik çözeltileri kullanılarak hazırlanan InSe ince filmlerin sıcaklığa bağlı olarak öz direnç değişimleri gösterilmiştir. Her bir grafik için yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjileri hesaplanmış, genel olarak yüksek sıcaklık bölgesindeki aktivasyon enerjisinin düşük sıcaklık bölgesine göre daha büyük değerler aldığı belirlenmiştir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 5.3’de verilmiştir. Grafiklerden, yarıiletken karaktere uygun olarak, öz direncin artan sıcaklıkla beraber azaldığı görülmüştür. Ayrıca öz direncin sıcaklıkla değişimi lineer değildir. Bu durum iki farklı nedene dayandırılabilir. SEM fotoğraflarından da görüleceği gibi filmlerin sürekli olamayan kümelerden meydana gelmiş olması bu lineer olmayan davranışın nedenlerinden bir tanesidir Pahtan *et al.* (2005). Bunun dışında grafiklerde mevcut olan plato bölgesinin akseptör tipi tuzakların iyonlaşmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Artan sıcaklığın etkisiyle ilk olarak iyonlaşan donon tipi tuzaklar iletkenlik bandındaki elektron sayısının ve dolayısıyla iletkenliğin artmasına neden olur (düşük sıcaklık bölgesi). Sıcaklık daha da arttırıldığında iyonlaşan akseptör tipi tuzaklara iletkenlik bandından elektronların geçmesi belli bir aralıkta sıcaklığın artmasına rağmen iletkenliğin artmamasına dolayısıyla bir plato bölgesinin oluşmasına neden olur. Sıcaklık daha da yüksek değerlere çıkarıldığında artık tuzak seviyelerinin tamamı iyonlaşmıştır ve elektron geçişi sadece valans bandından iletkenlik bandına olur. Bu durumda da iletkenlik bandındaki elektron sayısı artar ve bu artış iletkenliğin artmasına sebep olur (yüksek sıcaklık bölgesi). Büyütülen InSe ince filmlerin öz direnç değerleri incelendiğinde, 0,07M InCl_3 katyonik çözeltileri kullanılarak hazırlanan örneklerin öz direnç değerlerinin diğerlerine göre düşük olduğu belirlenmiştir.

Dolayısıyla, uygulamada bu örneklerin kullanılması diğerlerine göre avantaj sağlayacaktır.

Çizelge 5.3. InSe ince filmlerinin yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerindeki aktivasyon enerjilerinin kullanılan InCl_3 çözeltisinin molaritesine göre değişimi

Kullanılan InCl_3 katyonik çözeltisinin molaritesi	Aktivasyon Enerjisi (eV)	
	Yüksek sıcaklık bölgesi	Düşük sıcaklık bölgesi
0,01 M	0,146	0,136
0,03 M	0,2319	0,073
0,05 M	0,1484	0,084
0,07 M	0,304	0,1352
0,09 M	0,225	0,1175

Şekil 4.15 ve 4.16’da sırasıyla 282nm ve 795nm kalınlığındaki örneklerden elde edilen X-ışını difraksiyon desenleri gösterilmektedir. Şekillerden de görüleceği gibi, 282nm kalınlığındaki filmde elde edilen difraksiyon deseninde belirgin bir pik görülmemektedir. α^2 ’nin enerjiye bağlı değişiminin verildiği Şekil 4.7’den de 282nm kalınlığındaki InSe filmler için elde edilen eğrinin belirgin bir soğurma pikine sahip olmaması bu sonuçla uyumludur. InSe kristalinin oluşumu In_2Se_3 ikincil fazıyla birlikte, artan kalınlıkla beraber gerçekleşmektedir.

KAYNAKLAR

- Ateş, A., 2002. InSe, InSe: Ho tek kristallerinin büyütülmesi, sıcaklığa bağlı elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bouzouita, H., Bouguila N., Duchemin, S., Fiechter, S., Dhouib, A., 2002. Preparation and characterization of In₂Se₃ thin films. Renewable Energy, 25, 131-138.
- Boylestad, R., Nashelsky, L., 2000. Elektronik elemanlar ve devre teorisi. Milli Eğitim Basımevi, 915s, İstanbul.
- Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği-1. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, 200s, İstanbul.
- Choi, In.H., Peter Y.Yu., 2003. Proğerties of phase-pure InSe films prepared by metalorganic chemical vapor deposition with a single-source precursor. Journal of Applied Physics, 93 (8), 4673-4677.
- Durlu, T.N., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. 311s, Ankara.
- Gopal, S., Viswanathan, C., Karunagaran, B., Narayandass, Sa.K., Mangalaraj, D. and Junsin, Yi., 2005. Preparation and characterization of electrodeposited indium selenide thin films. Cryst. Res. Technol., 6, 557-562.
- Gürbulak, B., 1997. İkili (InSe, InSe:Er, GaSe, GaSe:Gd) ve üçlü (TiGaSe₂, TiGaSe₂:Gd) tek kristallerinin büyütülmesi soğurma ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
- Igasaki, Y., Fujiwara, T., 1996. The preparation of highly orianted InSe films by electrodeposition. Journal of Crystal Growth, 158, 268-275.
- Kaplan, İ., ENL-126 Analog Elektronik-1 Ders İçerikleri, <http://myo.mersin.edu.tr/Orgun/Tp/EndElo/Eln-126/01.htm> (30-06-2006).
- Kittel, C., 1986. Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Kobbi, B., Ouadjaout, D., Kesri, N., 2001. Growth and caracterization of In-Se films. Vacuum, 62, 321-324.
- Kovalyuk, Z.D., Katerynychuk, V.M., Savchuk, A.I., Sydor, O.M., 2004. Intrinsic conductivite oxide-p-InSe solar cells. Materials Science and Engineering, 109, 252-255.
- Kundakçı, M., 2003. InSe, InSe:Er ve InSe:Gd tek kristallerinde yasak enerji aralığına elektrik alanın etkisi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, Erzurum.
- Pahtan, H.M., Lokande, C.D., 2004. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Bull. Mater. Sci., 27 (2), 85-111.
- Pahtan, H.M., Kulkarni, S.S., Mane, R.S., Lokande C.D., 2005. Preparation and characterization of indium selenide thin films from a chemical route. Materials Chemistry and Physics, 93, 16-20.
- Sen, S.S., Biswas, N.N., Khan, K.A., 2000. Temperatura effect on the electirical and optical properties of indium-selenide thin-films. Applied Energy, 65, 51-58.
- Turhon, R., 2005. Katıların Fiziği. Aktif Yayınevi, 437, Erzurum

- Yıldırım, M.A., 2005. SILAR tekniği ile büyütölen ZnS ince filmlerinin optiksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi. Yüksek lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Zor, M., Orhun, Ö., Şenel, M., Tanışlı, M., Aybek, A.Ş., Aksay, S., 1998. Fizik. T.C. Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 1060, 205 s, Eskişehir.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Erzurum’da doğan Aykut ASTAM ilk ve orta öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 1999 yılında Atatürk Üniversitesi Fen edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’ne girdi ve 2003 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalı’nda yüksek lisans yapmaya başladı. Şu an yüksek lisans öğrenimine devam etmekte ve 2005 yılından itibaren Atatürk Üniversitesinde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.