

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNİN
SILAR METODU İLE BÜYÜTÜLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Mutlu KUNDAKÇI

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM

2007

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

In₂S₃, CdS ve In_{1-x}Cd_xS YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNİN SILAR METODU İLE BÜYÜTÜLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Mutlu KUNDAKÇI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

In₂S₃, III-VI gurubu bir yarıiletken malzemedir. Geniş yasak enerji aralığına sahip olduğundan dolayı optoelektronikte ve fotovoltaiik aygıt üretiminde oldukça önemlidir. CdS, II-VI gurubu bir yarıiletkendir ve özellikle elektronik aygıtlarda ve güneş pillerinde kullanılmaktadır. Büyütme metotları arasında SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) daha ucuz, daha basit ve az zaman harcanması gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda oldukça tercih edilmektedir. Bu metot bir kimyasal çözeltiden katkılama tekniğidir. Bileşik yarıiletken ince filmlerin, her bir türünün iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisinde taban malzemenin belli bir sıra ile daldırılarak, taban malzeme üzerine çökmesi ile oluşmasını sağlayan basit bir tekniktir. In₂S₃, In_{1-x}Cd_xS ve CdS ince filmleri, bir yüzeyi telefon bant kaplı ve yaklaşık boyutları 0.5cmx0.5cm olan cam altlıklar üzerine, oda sıcaklığında SILAR tekniği kullanılarak büyütüldü. Filmlerin yüzey morfolojik, kristal ve elektriksel özellikleri sırasıyla Taramalı Elektron Mikroskobu, X-ışını Difraksiyonu ve iki nokta prob yöntemi kullanılarak incelendi. Elde edilen SEM görüntülerinden tüm filmlerin yüzeye homojen bir şekilde büyüdüğü tespit edildi. XRD ölçümleri neticesinde filmlerin polikristal yapıya sahip oldukları tespit edildi. 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 bağlı olarak değişimi incelendi. In_xCd_{1-x}S filmlerinin yasak enerji aralığının artan In katkısı ile arttığı görülmüştür. Tavlamanın soğurma, elektrik ve PL ölçümleri üzerine olan etkisi araştırıldı.

2007, 111 sayfa

Anahtar Kelimeler: In₂S₃, In_{1-x}Cd_xS, CdS, SILAR, SEM, XRD, İnce Film

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

In₂S₃, CdS and In_{1-x}Cd_xS SEMICONDUCTOR THIN FILMS GROWTH BY SILAR METHOD and CHARACTERIZATION

Mutlu KUNDAKÇI

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

Supervisor: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

In₂S₃ belongs to group III-VI semiconductor material. Because of In₂S₃ has a wide band gap, it is important in optoelectronics and photovoltaic device fabrication. CdS belongs to group II-VI semiconductor and it has been used especially in electronic device and solar cell. At the last decade, SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) has been rather used because of the superior properties such as being cheaper, more easily and spending less time. This method is the deposition technique of from a chemical solution. It is simple technique which is formation of compound semiconductor thin films from a ionic solution of each element in a compound to substrate by dipping the substrate in a certain sequence in solutions. In₂S₃, In_{1-x}Cd_xS ve CdS thin films were grown on glass substrates of 0.5cm x 0.5 cm dimension which one side were covered by cellophane band by using the SILAR technique at room temperature. Surface morphological, crystal and electrical properties of the films were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and two point probe method respectively. The SEM images showed that the films were homogenous. Polycrystalline nature of the films was determined from the results of the XRD measurements. 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 was investigated as a function of temperature. It's seen that the band gap value of In_xCd_{1-x}S films increase with increasing In rate. The effect of annealing was investigated on optical, electrical and PL measurement.

2007, 111 Pages

Keywords: In₂S₃, In_{1-x}Cd_xS, CdS, SILAR, SEM, XRD, Thin Film

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım esnasında görüş, öneri, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Aytunç ATEŞ'e çok teşekkür ederim. Tezimin değerlendirilmesi esnasında yaptığı katkılardan dolayı kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'a teşekkür ederim

Laboratuvar çalışmalarımda yaptığı yardımlardan dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Yunus AKALTUN'a, tezimin hazırlanması esnasında yardımlarından dolayı Sayın Arş. Gör. Emre GÜR'e, Sayın Arş. Gör. Aykut ASTAM'a ve Sayın Arş. Gör. Mehmet ALİ YILDIRIM'a ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nün değerli bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN'e ve Fizik Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine ve Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine teşekkürlerimi sunarım.

SEM ölçümleri için Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Dr. Erdem YAŞAR'a, XRD ölçümleri için Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği öğretim üyelerinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

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

Mutlu KUNDAKÇI

Ekim 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	13
2.1.Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler	13
2.1.1.Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi	13
2.1.2.Yarıiletkenin yasak enerji aralığına kusur konsantrasyonunun etkisi.....	14
2.2.Bir Yarıiletkende Fotonun Soğurulması	15
2.3.Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri.....	16
2.3.1.Doğrudan bant geçişleri	16
2.3.2.Dolaylı bant geçişleri	17
2.4.Fotoluminesans Işıması.....	18
2.4.1.Lüminesans verimi	20
2.5.X-Işını Kırınımı.....	24
2.6.Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi	26
2.7.Yarıiletken İnce Filmler	29
2.7.1.İnce film büyütme işlemi	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
3.1.SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği.....	34
3.1.1.SILAR yönteminin temelleri.....	37
3.2.SILAR Metodunda İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler	41
3.2.1.Çözeltilerin konsantrasyonu.....	41
3.2.2.Çözeltilerin pH' sı	42
3.2.3.Taban sıcaklığı	44
3.2.4.SILAR döngü sayısı	44
3.3.Taban Malzemelerinin Temizlenmesi.....	45
3.4.CdCl ₂ , InCl ₃ ve Na ₂ S Çözeltilerinin Hazırlanması	45

3.5. In_2S_3 İnce Filmlerinin Büyütülmesi	45
3.6. CdS İnce Filmlerinin Büyütülmesi	47
3.7. $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ İnce Filmlerinin Büyütülmesi	49
3.8. Film Kalınlıklarının Ölçümü.....	50
3.9. Soğurma Ölçümlerinin Alınması	53
3.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	54
3.10.1. SEM' in uygulama esasları	55
3.10.1.1. İkincil elektron (SE) görüntüsü.....	55
3.10.1.2. Geri saçılan elektron görüntüsü (BSE)	56
3.10.2. SEM İçin Numune Hazırlanması	57
3.11. Yarıiletkenlerin Öz direncinin İki Nokta Uç Yöntemiyle Ölçülmesi	58
3.12. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Tayin Edilmesi	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	63
4.1. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Yarıiletken İnce Filmlerinin Soğurma Ölçüleri	63
4.1.1. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinin soğurma ölçüleri.....	72
4.2. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Yarıiletken İnce Filmlerinin Fotoluminesans Ölçüleri	75
4.3. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Yarıiletken İnce Filmlerinin X-Işını Kırınım Ölçüleri.....	81
4.4. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ İnce Filmlerinin Yüzey Görüntüleri.....	84
4.5. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ İnce Filmlerin Elektriksel Ölçümleri	87
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	95
KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	112

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\text{\AA}$	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
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
λ	Dalga boyu
ρ	Özdirenç
Ω	Ohm
σ	Elektriksel iletkenlik

Kısaltmalar

CBD	Kimyasal Banyo Biriktirme
MOCVD	Metal Organik Kimyasal Buhar Çökeltmesi
PL	Fotoluminesans
SE	İkincil Elektron
SEM	Yüzey Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Çökeltmesi ve Reaksiyonu
TEMK	Termal Elektromotor Kuvveti
XRD	X-ışını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı bant geçişleri.....	17
Şekil 2.2. Optik geçişlerde rekombinasyon işlemi.....	21
Şekil 2.3. Düşük sıcaklık fotolüminesansının oluşumu.	23
Şekil 2.4. Lüminesans oluşum mekanizması(Stradling).....	24
Şekil 2.5. Bragg yansımalarının gösterimi.....	25
Şekil 2.6. (a) Bir metalin ve (b) bir yarıiletkenin öz direncinin sıcaklıkla değişimi.....	27
Şekil 2.7. Temel büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski –Krastanov) tip.	32
Şekil 3.1. SILAR yönteminin sistematik diyagramı: (a) K^+X^- adsorpsiyonu 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.	39
Şekil 3. 2. In_2S_3 ince filmlerinin SILAR yöntemi ile büyütülmesinin şematik gösterimi.	46
Şekil 3. 3. CdS ince filmlerinin SILAR yöntemi ile büyütülmesinin şematik gösterimi.	48
Şekil 3. 4. $In_{1-x}Cd_xS$ ince filmlerinin SILAR yöntemi ile büyütülmesinin şematik gösterimi.....	50
Şekil 3.5. Hava ortamında bulunan ince bir filmde girişim olayı.....	51
Şekil 3.6. Hava kaması.....	53
Şekil 3.7. Soğurma ölçümünün blok şematik gösterimi	54
Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı.....	55
Şekil 3.9. Yüzey pürüzlerinden yayınlanan SE'nin dedektöre çekilişi.....	56
Şekil 3.10. İki problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.....	59
Şekil 3.11. Yarıiletkenlerde (a) sıcaklığın ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı.	61
Şekil 3.12. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.	62

Şekil 4.1. In_2S_3 ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	64
Şekil 4.2. CdS ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	64
Şekil 4.3. $\text{In}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	65
Şekil 4.4. $\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	65
Şekil 4.5. $\text{In}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	66
Şekil 4.6. $\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	66
Şekil 4.7. $\text{In}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	67
Şekil 4.8. $\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	67
Şekil 4.9. $\text{In}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	68
Şekil 4.10. $\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	68
Şekil 4.11. $\text{In}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	69
Şekil 4.12. 10 K sıcaklığında ki In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinde α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	69
Şekil 4.13. 100 K sıcaklığında ki In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinde α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	70
Şekil 4.14. 200 K sıcaklığında ki In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinde α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	70
Şekil 4.15. 300 K sıcaklığında ki In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinde α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	71
Şekil 4.16. In_2S_3 ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi	72

Şekil 4.17. $\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.....	73
Şekil 4.18. $\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$ ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.....	73
Şekil 4.19. $\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.....	74
Şekil 4.20. $\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$ ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.....	74
Şekil 4.21. CdS ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.....	75
Şekil 4.22. Fotolüminesans deney düzeneği	76
Şekil 4.23. Tavlanmamış ve tavlanmış In_2S_3 ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu.....	77
Şekil 4.24. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu.....	77
Şekil 4.25. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$ ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu.....	78
Şekil 4.26. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu.....	78
Şekil 4.27. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$ ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu.....	79
Şekil 4.28. Tavlanmamış ve tavlanmış CdS ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu	79
Şekil 4.29. Oda sıcaklığında tavlanmadan alınmış In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin fotolüminesans spektrumu.	80
Şekil 4.30. Oda sıcaklığında 200 C' de tavlandıktan sonra alınan In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin fotolüminesans spektrumu.	80
Şekil 4.31. In_2S_3 yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri.	81
Şekil 4.32. CdS yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri	82
Şekil 4.33. $\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri	82
Şekil 4.34. $\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$ yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri.	83
Şekil 4.35. $\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri	83

Şekil 4.36. $\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$ yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri	84
Şekil 4.37. 320 nm kalınlığındaki CdS filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü ..	85
Şekil 4.38. 330 nm kalınlığındaki In_2S_3 filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü ..	85
Şekil 4.39. 325 nm kalınlığındaki $\text{In}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$ filminin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	86
Şekil 4.40. 335 nm kalınlığındaki $\text{In}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	86
Şekil 4.41. 340 nm kalınlığındaki $\text{In}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	87
Şekil 4.42. İki uçlu yöntemle öz direnç ölçümü için kurulan deney düzeneği	88
Şekil 4.43. In_2S_3 ince filminin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi.	89
Şekil 4.44. $\text{In}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ ince filminin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi.....	89
Şekil 4.45. $\text{In}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ince filminin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi.....	90
Şekil 4.46. $\text{In}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$ ince filminin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi.....	90
Şekil 4.47. CdS ince filminin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi.....	91
Şekil 4.48. Tavlanmamış ve tavlanmış In_2S_3 ince filminde akım voltaj değişimi	91
Şekil 4.49. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ ince filminde akım voltaj değişimi ..	92
Şekil 4.50. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ince filminde akım voltaj değişimi. ..	92
Şekil 4.51. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$ ince filminde akım voltaj değişimi. ..	93
Şekil 4.52. Tavlanmamış ve tavlanmış CdS ince filminde akım voltaj değişimi	93
Şekil 4.53. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinde akım voltaj değişimi	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. In ₂ S ₃ ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler	46
Çizelge 3.2. CdS ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler	47
Çizelge 3.3. In _x Cd _{1-x} S ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler	49
Çizelge 5.1. In ₂ S ₃ , In _{1-x} Cd _x S ve CdS ince filmlerinin kalınlık değerleri	97
Çizelge 5.2. T=10, 100, 200 ve 300 K' de In ₂ S ₃ , In _{1-x} Cd _x S ve CdS yarıiletken ince filmlerinin sıcaklık ile yasak enerji aralıklarının değişimi.....	98
Çizelge 5.3. In ₂ S ₃ , In _{1-x} Cd _x S ve CdS yarıiletken ince filmlerinin tavlama sıcaklığı ile yasak enerji aralığının değişimi.	99
Çizelge 5.4. In ₂ S ₃ , CdS ve In _x Cd _{1-x} S ince filmlerine ait X-ışını kırınım verileri .	102
Çizelge 5.5. In ₂ S ₃ ve CdS ince filminin tanecik büyüklükleri	103
Çizelge 5.6. In ₂ S ₃ , CdS ve In _x Cd _{1-x} S ince filmlerinin tanecik büyüklükleri.....	103
Çizelge 5.7. In ₂ S ₃ , CdS ve In _x Cd _{1-x} S ince filmlerinin yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerindeki aktivasyon enerjileri.....	105

1.GİRİŞ

Bilimin ilerlemesi ve teknolojiadaki gelişmeler, yeni malzemelerin geliştirilmesi için itici gücü oluşturmaktadır. Malzemelerde yenilikler ve keşifler, yüksek kalitede malzemelerin üretilmesine odaklanmaktadır. Malzeme özelliklerini ve performansını belirleyen parametreler arasında, yalnızca bileşim değil, uygun üretim yöntemleri ile yapı ve/veya mikro yapının kontrolü de yer almaktadır. Teknolojik uygulamalarda yarıiletkenlerin önemi oldukça büyüktür. Elektronik ve bilgisayar teknolojisindeki ilerlemeler, yarıiletkenlerin özelliklerinin daha iyi bilinmesi ile mümkün olmuştur ve böylece teknolojik gelişmeler hız kazanmıştır. İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onlara tek başına sağlayamadıkları birçok özellik kattıklarından dolayı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler. In_2S_3 , CdS ve üçlü bileşik yarıiletken ince filmler, gaz sensörleri, ışık yayan diyotlar, optik fiberler ve fotoelektrokimyasal güneş pilleri için uygun özelliklere sahip olduğundan dolayı son 20 yıl içerisinde oldukça cazip hale gelmişlerdir. Bu yarıiletken ince filmlerin ilginç karakteristikleri ve ilgili uygulamaları yüzey morfolojisi, tanecik büyüklüğü, kristalleşme, yasak enerji aralığı ve özdirenç gibi birkaç faktör nedeniyle etkin hale gelmektedirler. Parçacık büyüklüğünün değişmesi elektronların tuzaklanma derecesini değiştirir ve yarıiletkenin elektronik yapısını özellikle de yasak enerji aralığını etkilemektedir. Son yirmi yılda çeşitli yöntemler ile elde edilen yarıiletken ince filmler, katıların yapısı ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi araştırmada ve entegre devreler, optik ile ilgili aletler, anahtarlama ve manyetik bilgi depolayan aletler gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Başta güneş enerjisi sistemleri olmak üzere, elektronik ve optoelektronik devre elemanlarında kullanılan yarıiletken ince filmlerin optik, elektrik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi teknoloji açısından büyük önem arz etmektedir.

Kadmiyum sülfür (CdS) ve İndiyum sülfür (In₂S₃) optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı farklı alanlarda yaygın olarak kullanılan önemli yarıiletkenlerdir. Kadmiyum (Cd) periyodik cetvelin II-B gurubu elementi olup atom numarası 48, atom ağırlığı ise 112,411 g/mol'dür. Kadmiyum mavi-beyaz renkte yumuşak bir metal olup bir bıçakla dahi kolayca kesilebilir, bazı yönleri ile çinkoya oldukça benzemektedir. Kadmiyum ve tüm bileşenleri zehirlidir, bu yüzden çıplak elle temasından kaçınılmalıdır. İndiyum (In) III-A grubu elementidir ve atom numarası 49, atom ağırlığı 114,818 g/mol'dür. İndiyum gümüş-beyaz renkte yumuşak bir metal olup kadmiyum gibi kolaylıkla kesilebilir, genellikle alaşımlarda kullanılan bir metaldir. Sülfür (S) VI-A gurubu elementi olup, atom numarası 16, atom ağırlığı ise 32 g/mol'dür. CdS, II-VI gurubu, sarı-turuncu renkte bir yarıiletken malzeme olup erime noktası 1750⁰C, yoğunluğu ise 4,83 g/cm³'tür. In₂S₃ III-VI gurubu yeşil renkte bir yarıiletken malzeme olup erime noktası 1050⁰C, yoğunluğu 4,45 g/cm³'tür.

Yarıiletken ince filmler tek katlı epitaxial (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaxial (heteroepitaxial) filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı yöntem ile elde edilmektedir. İlk iki yöntem ile elde edilen ince filmler, gelişmiş teknoloji gerektirmesi nedeniyle maliyeti oldukça yüksektir. Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilebilirler ve elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodedektörler, lazerler gibi birçok uygulama alanlarına sahiptirler. Bu nedenle polikristal filmler akademik araştırmalarda da yaygın olarak kullanılırlar. Bunun için bölümümüzdeki imkânlar çerçevesinde büyüttüğümüz yarıiletken ince filmler için uygun büyütme tekniği belirlenmiştir. Bu yapılırken büyütme yönteminin pratik olması, fazla zaman kaybına sebep olmaması ve ucuz olması gibi parametreler göz önünde bulundurulmuştur. Bu parametreler doğrultusunda uygun büyütme yöntemi belirlendikten sonra teknolojik açıdan önemli olan yarıiletken ince filmler büyütülmüş, daha sonra bu numunelerin teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için elektrik, optik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Optik, elektrik ve yapısal özellikleri incelenen bu malzemeler geniş yasak enerji aralıklı olup özellikle lazer yapımında büyük önem arz etmektedirler. CdS, In₂S₃, ZnSe, ZnO, ve ZnS gibi geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenler elektromanyetik spektrumun kısa dalga boylu bölgesinde optoelektronik

aygıt üretiminde kullanılabilmelerinden dolayı çok fazla ilgi çekmektedirler. Bunun yanında, bu malzemelerin yüksek termal iletkenliğe sahip olması ve yüksek sıcaklıkta kararlı bir yapıya sahip olmaları sebebiyle yüksek sıcaklık, yüksek frekans aygıt üretiminde Si, GaAs, InP tabanlı teknolojiler yerine tercih edilmeye başlamıştır. SILAR metodu ile büyütülen CdS ve In₂S₃ ince filmleri ile ilgili literatür taraması aşağıda verilmektedir. Literatürde CdZnS ince filmlerine ait çalışmalar bulunmakla beraber, SILAR metodu ile In_{1-x}Cd_xS ince filmleri ilk defa bu çalışmada büyütülmüş olup bununla ilgili bir literatür bulunmamaktadır.

Barreau *et al.* (2000) In₂S₃ yarıiletken ince filmlerini fiziksel buharlaştırma metoduyla cam, SnO₂, In₂O₃ ve ZnO taban malzemeler üzerine büyüttüler. Bu filmlerin yasak enerji aralığını 2.8 eV olarak buldular ve oksijen gazı altında 673 K de yapılan tavlama sonucunda yasak enerji aralığının oksijenin varlığından dolayı 2.9 eV a arttığını belirttiler. Bhira *et al.* (2000) β -In₂S₃ yarıiletken ince filmlerini kimyasal püskürtme tekniğini kullanarak büyüttüler. Yaptıkları soğurma ölçümleri neticesinde yasak enerji aralığını 2.1 eV olarak hesapladılar. N. Barreau *et al.* (2001) In₂S₃ ince filmlerini vakum altında buharlaştırma tekniği ile büyüttüler. Büyütülen bu filmleri sırasıyla 623 ve 723 K sıcaklıklarında tavladılar ve direk yasak enerji aralığını yaklaşık olarak 2.8 eV buldular. Bulunan bu yasak enerji aralığının, β -In₂S₃ tek kristalinin yasak enerji aralığından yüksek olmasını oksijenin varlığına dayandırdılar. Yasak enerji aralığının ve kırıcılık indisinin (n) tavlama sıcaklığından bağımsız olduğunu ifade ettiler. Elde edilen bu filmlerin optik özelliklerinden dolayı CdS, Cu(In,Ga)Se₂ güneş pilleri için çok uygun bir malzeme olacağını ifade ettiler. Seyam (2001) İndiyum sülfür ince filmlerini 473 K taban sıcaklığındaki quartz ve cam taban malzemeler üzerine termal buharlaştırma tekniği ile büyüttü. Filmlerin amorf yapıda ve indirek yasak enerji aralığına (1.94 eV) sahip olduğunu ifade ettiler. Theresa *et al.* (2003) İndiyum sülfür ince filmlerini kimyasal püskürtme tekniğini kullanarak elde ettiler. Numuneleri farklı taban malzemeler üzerine farklı In/S oranları için büyüttüler. Aldıkları soğurma ölçümleri neticesinde yasak enerji aralığının In/S oranı 2/1 den 2/8 e değişiyorken 2.81 eV den 2.64 eV ye azaldığını tespit ettiler ve bunun sebebini In/S oranı azken oksijenin fazlaca etkili olmasından dolayı olduğu yorumunu yaptılar. Pahtan *et al.* (2005) In₂S₃ ince

filmlerini SILAR metoduyla cam yüzeyi üzerine büyüttüler. Soğurma ölçümleri ile yasak enerji aralığı değerini tespit ettiler. Yapılan bu ölçümler sonucunda yasak enerji aralığını 2.7 eV olarak buldular. Timoumini *et al.* (2005) In_2S_3 yarıiletken ince filmlerini termal buharlaştırma tekniğini kullanarak cam taban malzemesi üzerine büyüttüler. Yaptıkları optik ölçümler sonucunda yasak enerji aralığını 2.0 eV ile 2.2 eV arasında buldular. Calixto-Rodriguez *et al.* (2005) Kimyasal püskürtme tekniği ile büyüttükleri İndiyum Sülfür ince filmlerinin fotovoltaiik uygulamalarda kullanılabilirliğini araştırmak için bu filmlerin optoelektronik özelliklerini araştırdılar. X-ışını kırınım verilerinden taban malzeme sıcaklığının kristalleşmeyi etkilediğini ve $\text{In}\backslash\text{S}=1\backslash8$ ve taban malzeme sıcaklığı 250°C den 450°C ye artıyorken yasak enerji aralığı (E_g) nin 2.2 eV den 2.67 eV a arttığını tespit ettiler. Bununla birlikte $\text{In}\backslash\text{S}=1$ ve taban malzeme sıcaklığı 450°C iken filmlerin n-tipi elektriksel iletkenlik gösterdiğini, karanlıkta alınan elektriksel iletkenliğin $1 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ve yasak enerji aralığının 2.04 eV olduğunu buldular ve böylece büyütülen bu filmlerin bu şartlar altında fotovoltaiik heteroeklem cihazlar için pencere malzemesi olarak büyük bir kullanım potansiyeline sahip olduklarını belirttiler. Yoosuf *et al.* (2005) $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ince filmlerini H_2S gazı altında metalik indiyumun buharlaştırılmasıyla elde ettiler. Sülfürizasyon zamanı ve sıcaklığına bağlı olarak bu filmlerde yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelediler. Sülfürizasyon sıcaklığı ve 300°C den 600°C ye artıyorken yasak enerji aralığının 1.9 eV dan 2.5 eV a arttığını tespit ettiler. Jayakrishnan *et al.* (2005) yaptıkları çalışmada kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ yarıiletken ince filmlerinin yasak enerji aralığını 2.67 eV buldular. Torres *et al.* (1996), yaptıkları çalışmada, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ince filmlerinin optik özelliklerini belirlediler. Bunun için film kalınlığı ve kırılma indisinin belirlenmesinde, akseptör durumlarının sebep olduğu bant gap soğurmasını ele aldılar. Düşük ve orta soğurma bölgelerinde kırılma indisini Wemple ve Domienico (W-D) modeli ile belirlediler. Ayrıca W-D parametrelerini, soğurma kıyısında, soğurma katsayısını hesaplamak için ve kırılma indisini ekstrapole etmek için de kullandılar. CdS, (Zn, Cd)S ve ZnS ince filmlerinin n, α , ve E_g değerlerini saptadılar. Çalışılan üç ayrı $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ filminin optik sabitlerini, farklı Zn oranlarında belirlediler ve bu üç numunenin de direkt bant geçişli olduğunu gösterdiler. Büyütülen üç ayrı $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ numunesinde, CdS ince filmlerinin yasak enerji aralığının 2.43 eV, $\text{Zn}_{0.38}\text{Cd}_{0.62}\text{S}$ filmlerinin yasak enerji aralığının 2.88 eV ve ZnS ince filmlerinin yasak enerji

aralığının ise 3.48 eV olduğunu gösterdiler. Yamaguchi *et al.* (1996), tarafından yapılan çalışmada (Cd, Zn)S ince filmlerini, Kimyasal banyo çökeltme tekniğini kullanarak, kaynak malzemeyi ısıtarak ve ısıtmadanelde ettiler. CBD büyütme tekniğinde kullanılan çözeltinin ısıtılması ile elde edilen ince filmlerde yasak enerji aralığı ve örgü sabitlerinin, CdS değerlerinden ZnS değerlerine değişimini gözlerken, aynı çözeltinin ısıtılmadığı durumda ise bu parametrelerin değişmediğini bildirdiler. Elde edilen bütün filmlerin, 600 nm üzerindeki dalga boylarında %70'den daha fazla geçirgenliğe sahip olduğunu gösterdiler. Oda sıcaklığında, CdS için yasak enerji aralığının 2.50 eV'a, ZnS için yasak enerji aralığının ise 3.60 eV'a değiştiğini gösterdiler. Bu sonuçlarla beraber kaynak malzemenin ısıtılması ile elde edilen numunenin diğerine göre daha büyük olduğunu bildirdiler. Kumar *et al.* (1998), yaptıkları çalışmada Screen Printing (SP) büyütme tekniğini kullanarak CdZnS ince filmlerini hazırladılar. Farklı x değerleri için aldıkları yansıma spektrumu sonucunda filmlerin yasak enerji aralıklarının, CdS için 2.44 eV'dan, ZnS için 3.50 eV'a doğru lineer bir şekilde arttığını gösterdiler. Shahane *et al.* (1997), yaptıkları çalışmada $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ince filmlerini 0 ile 1 arasındaki oranlarda kimyasal olarak katkılardılar. x, sıfırdan 1 doğru artarken tabaka kalınlığının azaldığını bildirdiler. x, sıfır ile 1 arasında, 1'e doğru artarken, soğurma ölçümleri sonucunda ince filmlerin yasak enerji aralığının 2.42 eV'dan 1.74 eV'a azaldığını, gösterdiler. x'in 0 ile 0.4 arasındaki değişiminde yasak enerji aralığının ani şekilde 2.48 eV'dan 2.18 eV'a düştüğünü, bununla birlikte x'in 0.5 ile 0.8 aralığında soğurma ölçümleri sonucunda CdS ve CdSe ince filmlerinin yasak enerji aralığına karşılık gelen iki soğurma kıyısı gözlemlendiğini bildirdiler. Daha büyük x değerleri için yine filmin tek bir yasak enerji aralığı gösterdiğini ve 0.85 ile 1 aralığında yasak enerji aralığının 1.92 eV'dan 1.74 eV'a düştüğünü bildirdiler. Valkonen *et al.* (1998) $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ince filmlerini cam, indiyum oksit (ITO) ve polimer taban malzemeler üzerine SILAR metoduyla büyüttüler. İlaveten CdS ince filmler ve CdS/ZnS çok katmanlı ince filmler polimer taban malzemeler üzerine yine aynı metotla büyütüldü. Alınan X-ışını kırınım verileri sonucunda filmlerin polikristal (111) kübik veya (002) hexagonal yapıda kristalleştiklerini tespit ettiler. Lee *et al.* (2003), yaptıkları çalışmada boron katkılı CdS filmlerini Chemical Bath Deposition (CBD) tekniği ile borik asidi kaynak malzeme olarak kullanarak elde ettiler. Elde edilen bu filmlerde 550-900 nm arasındaki dalga boylarında geçirgenliğin

%60'dan fazla olduğunu ve bu değerin katkısız CdS filmlerin geçirgenliğinden daha yüksek olduğunu gözlediler. Petre *et al.* (1999), yaptıkları çalışmada katkısız CdS filmlerini ve Cu katkılı CdS filmlerini kimyasal olarak katkılادılar. Katkılama işlemi için kaynak malzeme olarak farklı molaritede CuCl_2 kullandılar. Daha sonra Katkılanan filmleri hava ortamında 300°C 'de 1 saat boyunca tavlادılar. Aldıkları geçirgenlik (transmittance) ölçümleri sonucunda filmlerin yasak enerji aralığının, katkısız CdS için 2.48 eV'dan, yüksek Cu katkısı için 2.30 eV'a düştüğünü bildirdiler. Filmlerin yasak enerji aralığına karşılık gelen dalga boylarından büyük dalga boyları için düşük geçirgenliğe sahip olduğunu bildirdiler. Lee *et al.* (2003), yaptıkları çalışmada indiyum katkısının filmler üzerine etkisini ve kimyasal olarak katkılanan CdZnS filmlerinin tavlانmaları sonucunda yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini araştırdılar. Çalışmada CdZnS ince filmlerinin yüzeyini In ile kapladılar. Yüzeyi 40 nm kalınlığında In kaplı CdZnS ince filmlerinin sıcaklıkla yasak enerji aralığının arttığını, 550°C ' de yasak enerji aralığının 2.94 eV olduğunu, bu değerin diğer düşük sıcaklıklardaki değerden daha yüksek olduğunu gösterdiler. Ayrıca yasak enerji aralığının 2.5 eV'dan büyük olduğundan dolayı güneş pillerinde CdZnS ince filmlerinin avantajlı olduğunu bildirdiler. Ray *et al.* (1998), yaptıkları çalışmada Daldırma (DİP) tekniğini kullanarak cam taban malzemesi üzerine $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ (x, 0 ile 1 aralığında) filmlerini büyüttüler. Optik ölçümler ile x=0 iken yasak enerji aralığını 2.3 eV ve x=0.6 iken yasak enerji aralığını 2.69 eV olarak bulmuşlardır. Ayrıca x=0 ile 0.6 aralığında yasak enerji aralığının lineer bir şekilde değiştiğini gözlemişlerdir. Bu aralıktan sonra (x>0.6) yasak enerji aralığının hızlı bir şekilde artarak yaklaşık 3.4 eV'a yükseldiğini gösterdiler. Lee *et al.* (2003), yaptıkları çalışmada $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ince filmlerini, CdS ve ZnS'ün birlikte buharlaştırılması ile elde ettiler. Katkısız (Zn oranı 0, Cd oranı 1 iken) CdS'ün yasak enerji aralığının 2.41 eV olduğunu, Zn oranı artırılıp 1 yapıldığında (Zn oranı 1, Cd oranı 0 iken) ise ZnS'ün yasak enerji aralığının ise 3.48 eV olduğunu ve filmlerde Zn katkı oranının artması ile yasak enerji aralığının arttığını bildirdiler. Ghosh *et al.* (2006) $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ üçlü yarıiletken ince filmlerini radyo frekans magnetron püskürtme yöntemiyle cam ve Silisyum taban malzemeler üzerine büyüttüler. Kalay konsantrasyonu %0 dan %12.6 ya artarken yasak enerji aralığının da 2.62 den 2.80 eV a arttığını tespit ettiler.

Shazly *et al.* (1998) termal buharlaştırma tekniği ile elde ettikleri In_2S_3 ince filmlerinin kristal özellik göstermedikleri ancak 423 K'de tavladıktan sonra tetragonal yapıda kristalleştiklerini gösterdiler. Kamoun *et al.* (1998) InS ince filmlerini $y=[\text{In}^{+3}]/[\text{S}^{-2}]$ olmak üzere y oranını 0.43 ten 0.6 ye değiştirerek büyüttükleri filmlerden aldıkları X-ışını kırınımı sonucunda filmlerin polikristal şeklinde kristalleştiğini ve y oranı arttıkça kırıcılık indisi (n) ve soğurma katsayısı (α)nın azaldığını tespit ettiler. En iyi kristalleşmenin $y=0.6$ oranında bulunduğunu $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ bileşeni olduğunu ve (220) doğrultusunda kübik yapıda kristalleştiğini tespit ettiler. Bhira *et al.* (2000) $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ yarıiletken ince filmlerini kimyasal püskürtme tekniğini kullanarak büyüttüler. X-ışını kırınımı ve yüzey taramalı elektron mikroskobu analizi sonucunda filmlerin en iyi (400) düzleminden yansıma verdiğini ve yüzeyin son derece homojen bir yapıya sahip olduğunu belirttiler. Timoumini *et al.* (2005) ve Barreau *et al.* (2000) sırasıyla In_2S_3 ince filmleri üzerinde yaptıkları X-ışını kırınımı ölçümleri sonucunda filmlerin (109), (206), (306) ve (103) düzlemlerinden yansıma verdiklerini ve böylece filmlerin kübik yapıda kristalleştiğini ifade ettiler. 250°C tavladıktan sonra en iyi yönelimin (109) düzleminde olduğunu belirttiler ve (109) düzlemlerinden yansıma elde ettiler ve bu filmlerin kübik yapıda kristalleştiğini ifade ettiler. Bütün filmlerin taramalı elektron mikroskobu ile resmi çekildi ve her bir filmin yüzeyinin son derece homojen olduğu ve herhangi bir çatlak veya kırığa rastlanmadığını gözlemlediler. Bhira *et al.* (2000) $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ yarıiletken ince filmlerini kimyasal püskürtme tekniğini kullanarak büyüttüler. X-ışını kırınımı ve yüzey taramalı elektron mikroskobu analizi sonucunda filmlerin en iyi (400) düzleminden yansıma verdiğini ve yüzeyin son derece homojen bir yapıya sahip olduğunu belirttiler. Chen *et al.* (2005) X-ışını kırınım verileri sonucu In_2S_3 ince filmlerinin $a=7.615 \text{ \AA}$ ve $c=32.322 \text{ \AA}$ örgü parametrelerine sahip olduğunu ve tetragonal yapıda kristalleştiklerini tespit ettiler. Sandoval-Paz *et al.* (2005) büyüttükleri In_2S_3 filmlerinin optik ve yapısal özelliklerini tavlama sıcaklığına bağlı olarak araştırdılar. Deneysel sonuçların büyütülen filmlerin hem karışık kübik α hem de β kristal fazlarını gösterdiğini çok az filmlerinde tetragonal yapıda olduklarını tespit ettiler. Tavlama işleminin kübik yapıyı tetragonal yapıya dönüştürdüğünü, direk ve indirek olmak üzere iki tane yasak enerji aralığının olduğunu gösterdiler. Jayakrishnan *et al.* (2005) yaptıkları çalışmada kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ yarıiletken ince filmlerinde yaptıkları X-ışını kırınımı sonucunda filmlerin (220)

düzleminden yansıma verdiklerini tespit ettiler. Asenjo *et al.* (2005) In_2S_3 yarıiletken ince filmlerini Molibden taban malzeme üzerine elektrokimyasal yolla büyüttüler. Filmlerin sarımtırak bir renkte olduklarını ve X-ışını kırınım verilerinin tetragonal yapıda kristalleştiklerini tespit ettiler. H.M. Pahtan *et al.* (2005) In_2S_3 ince filmlerini SILAR metoduyla cam yüzeyi üzerine büyüttüler. X-ışını kırınımı metoduyla In_2S_3 ince filmlerinin rhombohedral yapıda büyüdüklerini tespit ettiler. Aboul *et al.* (1998), yaptıkları çalışmada CdS ince filmlerini, 150°C 'den 220°C 'ye kadar değişen taban sıcaklıklarında, Vacuum Evaporation büyütme tekniği ile yaklaşık 10^{-3} torr basınç altında elde ettiler. 600°C 'de tavlanan filmlerin, elektriksel özelliklerinin, taban sıcaklığı, film yapısı, doping oranı, film kalınlığı gibi bir çok faktöre bağlı olduğunu, bu faktörlerin, güneş pili üretiminde, parametrelerin kontrolü ve uygun bir öz direnç elde etmede önemli rol oynadığını ortaya koydular. Büyütülen filmlerin hemen hepsinin polikristal ve hegzagonal yapıda olduklarını, örgü parametrelerinin $a=4.1409 \text{ \AA}$, $c=6.7214 \text{ \AA}$ olduğunu, bu sonuçların literatürdeki parametrelerle uyum içinde olduğunu, ayrıca sıcaklığın lineer olarak 300°C 'ye çıkarılıp kadmiyum oranının yavaş azaltıldığı durumda filmin renginin griden mat sarı renge dönüştüğünü gözlemlediler. Lokhande *et al.* (2001) tarafından SILAR metoduyla büyütülen CdS yarıiletken ince filmlerinin hexagonal yapıda kristalleştiği ve taban malzeme üzerine homojen bir şekilde dağıldığını tespit ettiler. Giedrius *et al.* (2001) SILAR metodunu kullanarak CdS ve ZnS ince filmlerini (100) yönelimine sahip GaAs üzerine büyüttüler. İnce filmlerin polikristal yapıda olduklarını ve CdS yarıiletkenin (100) yönelimine sahip iken ZnS yarıiletken filmlerinin (111) düzleminde kristalleştiğini tespit ettiler. Enriquez *et al.* (2003) and Lee J., (2004) Kadmiyum Sülfür ince filmlerinin X-ışını kırınım ölçümleri sonucunda filmlerin (002) düzleminden yansıma verdiklerini ve hegzagonal yapıda kristalleştiklerini tespit ettiler. Atay *et al.* (2003) CdS ince filmlerini 300°C taban sıcaklığına sahip cam taban malzemeler üzerine %10-20 oranında Nikel katkılanarak elde ettiler ve Nikel katkılanma konsantrasyonunun elektriksel, yapısal ve yüzeysel etkilere olan etkisini incelediler. Sıcaklığa bağlı olarak karanlık ve aydınlıkta alınan ölçümlerde iletkenliğin düşük sıcaklıklarda az bir oranda artıyorken, yüksek sıcaklıklarda yüksek bir oranda arttığını tespit ettiler. Ayrıca %10 oranında Nikel katkılanmış CdS yarıiletken ince filmlerinin sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümlerde en iyi elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu buldular. Yaptıkları X-ışını kırınımı çalışması

sonucunda filmlerin polikristal olduklarını ve Nikel katkılanmasının yapıyı amorf yapıya götürdüğünü tespit ettiler. Cortes *et al.* (2004) tarafında büyütülen tüm filmlerin kübik çinkoblend yapıda olduklarını, tavladıktan sonra filmlerin wurtzite yapıda kristalleştikleri tespit edildi ve tanecik büyüklüğünün tavladıktan sonra arttığını belirlendi. Quiebras *et al.* (2004) CdS ince filmleri üzerinde aldıkları X-ışını kırınım ölçümleri sonucunda bu filmlerin (002) düzleminden yansıma verdiklerini ve hekzagonal yapıda kristalleştiklerini tespit ettiler. Cha *et al.* (2004), yaptıkları çalışmada, Chemical Pyrolysis Deposition (CPD) tekniği ile çeşitli tavlama sıcaklıkları kullanarak CdS filmleri elde ettiler. Bu analizler, farklı büyütme sıcaklıklarında hazırlanan CdS filmlerinin yoğunluklarının ve uniform yapılarının farklı olduğunu gösterdiler. Hekzagonal yapıya sahip CdS filmlerini 400–450°C de büyüttüler ve bu polikristal yapıdaki parametrelerin $a=4.135 \text{ \AA}$ ve $c=6.713 \text{ \AA}$ olarak buldular. Valkonen *et al.* (1998) $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ince filmlerini cam, kalay dop edilmiş indiyum oksit (ITO) ve polimer taban malzemeler üzerine SILAR metoduyla büyüttüler. İlaveten CdS ince filmler ve CdS/ZnS çok katmanlı ince filmler polimer taban malzemeler üzerine yine aynı metotla büyütüldü. Alınan X-ışını kırınım verileri sonucunda filmlerin polikristal (111) kübik veya (002) hexagonal yapıda kristalleştiklerini tespit ettiler. Ray *et al.* (1998) yaptıkları çalışmada Daldırma (DİP) tekniğini kullanarak cam taban malzemesi üzerine $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ (x , 0 ile 1 aralığında) filmlerini büyüttüler. Büyütülen filmler üzerinde yapılan XRD ölçümleri ile x , 0 ile 0.6 arasında iken büyütülen filmlerin hekzagonal kristal yapıya sahip olduğunu, $x=0.6$ ile 1 arasındaki filmlerin ise kristal olmayan amorf yapıya sahip olduklarını gözlediler. Luakaitis G. *et al.* (2000) $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ince filmleri (100) GaAs üzerine Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) metodu kullanılarak büyütülmüştür. Filmlerin kristal yapısı, kırılma oranı ve yüzeysel morfolojisi, film kalınlığının ve kompozisyona bağlı olarak karakterize edilmiştir. Filmler polikristal ve kübik yapıdır. Filmlerin kırılma oranı ve kristal boyutu, film kalınlığı ve Cd konsantrasyonu arttığında arttığı gözlenmiştir. Su *et al.* (2000), yaptıkları çalışmada, farklı Cd ve S oranlarında Electrostatic Spray Assisted Vapour Deposition (ESAVD) büyütme tekniğini kullanarak CdS ince filmlerini büyütmüşlerdir. Cd ve S oranının 1:3 oranda olduğu durumda örgü parametresinin (002) yönelimli hekzagonal kristal yapıya sahip olduğunu, ayrıca Cd ve S oranının 1:1 olduğu durumda ise tercih edilen bir yöneline sahip olmayan kristal yapısının oluştuğunu

göstermişlerdir. Kashiwaba *et al.* (2002) p-CdS:Cu ince filmleri üzerinde X-ışını kırınım çalışması yaptılar. Literatürde yapılan diğer çalışmalara uygun olarak filmlerin hegzagonal yapıda kristalleştiğini tespit ettiler. CdS:Cu filmleri ile CdS filmleri arasında %0.06 oranında bir örgü uyumu olduğunu gösterdiler. Lee *et al.* (2003), yaptıkları çalışmada $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerini, CdS ve ZnS'ün birlikte buharlaştırılması ile elde ettiler. ZnS'ün mol oranı 0.85'den daha küçük olduğu zaman CdZnS ince filmlerinin kristal yapısının hegzagonal, $x > 0.85$ oranı için kübik (zincblende) kristal yapısına sahip olduğunu gösterdiler.

Shazly *et al.* (1998) stikiyometrik In_2S_3 ince filmlerini termal buharlaştırma tekniği ile elde ettiler. Filmlerin n-tipi elektriksel iletkenlik gösterdiğini yüzeysel ve derin seviye olmak üzere iki tane kusur seviyelerinin olduğunu, sırasıyla tavlamadan önce yüzeysel tuzak seviyesinin aktivasyon enerjisi $\Delta E_1 = 0.319$ eV, derin tuzak seviyesinin aktivasyon enerjisi $\Delta E_2 = 0.61$ eV, tavlamadan sonra $\Delta E_1 = 0.166$ eV ve $\Delta E_2 = 0.515$ eV olduğunu gösterdiler. Barreau *et al.* (2000) In_2S_3 yarıiletken ince filmlerini fiziksel buharlaştırma metoduyla cam, SnO_2 , In_2O_3 ve ZnO taban malzemeler üzerine büyüttüler ve bu filmlerin n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu, $CuInSe_2$ güneş pilleri için uygun özellikleri taşıdıklarını belirttiler. Seyam (2001) İndiyum sülfür ince filmlerini 473 K taban sıcaklığındaki quartz ve cam taban malzemeler üzerine termal buharlaştırma tekniği ile büyüttü. Alınan elektriksel ölçümler sonucunda filmlerin n-tipi elektriksel iletkenlik gösterdiği ve aktivasyon enerjisinin 0.84 eV olduğunu belirtmiştir. Yoosuf *et al.* (2005) $\beta-In_2S_3$ ince filmlerini H_2S gazı altında metalik indiyumun buharlaştırılmasıyla elde ettiler. Sülfürizasyon zamanı ve sıcaklığına bağlı olarak bu filmlerde yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelediler. Ayrıca yaptıkları elektriksel ölçümlerde filmlerin n-tipi elektriksel özellik gösterdiklerini ve sülfürizasyon sıcaklığı artıyorken öz direncin de $10^2 \Omega cm$ den $10^6 \Omega cm$ ye arttığını gözlemlediler. Ramaiah (1999) İndiyum katkılanmış CdS polikristal ince filmlerini cam taban malzemeler üzerine kimyasal püskürtme tekniği ile kapalı bir hazne içerisinde büyüttüler. 120-303 K sıcaklık aralığında alınan elektriksel ölçümlerde düşük sıcaklıklarda CdS:In ince filmlerinde örgü ve kirlilik gibi farklı saçılma mekanizmalarını tespit ettiler. B.R. Sankapal *et al.* (2000) CdS ince filmlerini Successive Ionic Layer Adsorption And

Reaction (SILAR) metodu ile büyütülmüştür. Bunun yanı sıra elektriksel öz direnç ölçümleri sonucunda tavlama sıcaklığının artması ile öz direncin azaldığını ve tavlınmamış numunede $0.419 \times 10^5 \Omega \text{cm}$, 373 K’de tavlanan numunede $0.240 \times 10^5 \Omega \text{cm}$, 473 K’de tavlanan numunede $0.192 \times 10^5 \Omega \text{cm}$, 573 K’de tavlanan numunede $0.186 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ ve 673 K’de tavlanan numunede $0.125 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ olarak buldular. Quiebras *et al.* (2004) 538 Å kalınlığındaki CdS film için öz direnç değerini $3.63 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ buldular. Lee *et al.* (2003), yaptıkları çalışmada indiyum katkısının filmler üzerine etkisini ve kimyasal olarak katkılanan CdZnS filmlerinin tavlınmaları sonucunda yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini araştırdılar. Çalışmada CdZnS ince filmlerinin yüzeyini In ile kapladılar. Değişik tavlama sıcaklığı ve farklı In kalınlıklarında iletkenlik ve öz direnç değerlerinin değişimini incelediler. Yüzeydeki In tabakasının ve tavlama sıcaklığının artması sonucunda elektriksel iletkenliğin arttığını ve CdZnS ince filmlerinde en düşük öz direnç değeri olan $0.25 \Omega \text{cm}$ değerinin, 450°C (1 saat) yüzeye 40 nm In kaplanması ile elde edilebileceğini gösterdiler. Yüksek sıcaklıkta In’un azaldığını, bunun sebeplerinden birisinin, In’un CdZnS içine termal difüzyonu, diğerinin ise oksite dönüşmesi olduğunu bildirdiler. 10 nm İndiyum kaplı CdZnS filmlerinde de farklı tavlama sıcaklığında indiyumun buharlaşmasına rağmen yüksek iletkenliğin elde edilebileceğini gösterdiler. 550°C gibi yüksek sıcaklıklarda buharlaşmanın bir etkisi olarak optik iletkenlikte bir azalmanın olduğunu gösterdiler. Ghosh *et al.* (2006) $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ üçlü yarıiletken ince filmlerini radyo frekans magnetron püskürtme yöntemiyle cam ve Silisyum taban malzemeler üzerine büyüttüler. Sıcaklığa bağlı aldıkları elektriksel iletkenlik ölçümlerinde iletkenliğin $8.086 (\Omega \text{cm})^{-1}$ den $939.7 (\Omega \text{cm})^{-1}$ e ve bununla uyumlu olarak da aktivasyon enerjilerinin 0.226 eV’dan 0.076 eV’a değiştiğini tespit ettiler.

Chen *et al.* (2005) In_2S_3 ve In_2O_3 ince filmlerini indiyum dietilkarbomate çözeltisini kullanarak sentezlediler., fotoluminesans ölçümleri sonucunda da 355 nm dalga boyunda ışımaya verdiklerini tespit ettiler. Jayakrishnan *et al.* (2005) yaptıkları çalışmada kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ yarıiletken ince filmlerinde fotoluminesans çalışması yaptılar. Dalgaboyu aralığını 550-990 nm aralığına ayarladılar ve 488 nm dalgaboylu argon lazer ile uyardılar. 568 nm ve 663 nm’de A ve B diye

adlandırdıkları iki tane band aralığı tespit ettiler. A bandının sülfür eksikliği B bandının ise indiyum zenginliğinde dolayı oluştuğu şeklinde yorumladılar. Sharma *et al* (2005) kimyasal püskürtme metoduyla büyüttükleri mangan indiyum sülfür (MnIn_2S_4) ince filmler üzerinde fotolüminesans çalışması yaptılar. Bu filmlerin 550 nm de bir ışıma verdiğini tespit ettiler ve bunu da bir donor-akseptör band geçişi şeklinde yorumladılar. Donor enerji seviyesinin iletkenli bandının 20 meV altında olduğunu tespit ettiler. Quiebras *et al*. (2004) CdS ince filmlerini kimyasal banyo tekniği ile büyüttüler. Fotolüminesans ölçümü ile 1.7 eV'da sülfür boşluğundan kaynaklanan bir kusur seviyesi tespit ettiler. Lee J., (2004) yaptığı çalışmada Boron elementi katkılanmış CdS ince filmlerini kimyasal banyo tekniği ile elde etti, Aldığı fotolüminesans ölçümü sayesinde biri 2.3 eV'da diğeri de 1.6 eV'da olmak üzere iki tane emisyon piki gözlemledi. Hernandez *et al* (2006) CdS filmlerini özel şartlar altında vakumda buharlaştırma tekniği ile büyüttüler. Tavlanmadan ve oda sıcaklığında alınan fotolüminesans ölçümünde yüksek enerji bölgesinde 2.26 eV'da oldukça yaygın ve düşük enerji bölgesinde 1.80 eV da olmak üzere iki tane pik elde ettiler. Daha sonra 300°K de CdCl_2 altında tavlandıktan sonra bu piklerin 1.67 eV ve 2.47 eV a değiştiğini tespit ettiler. Daha düşük sıcaklıklara gidildikçe fotolüminesans pik şiddetlerinin daha arttığını ve 10 K'de elde edilen 2.54 eV değerine sahip pikin yasak enerji aralığının değerine çok yakın olduğunu belirttiler.

Bu tez çalışmasının ikinci bölümünde temel kuramsal bilgiler, üçüncü bölümde yapılan çalışmada kullanılan materyal ve yöntem hakkında detaylı bilgi, dördüncü bölümde alınan ölçümlerin sunulduğu araştırma bulguları, beşinci bölümde ise alınan ölçümlerin değerlendirildiği, sonuç tartışma bölümü yer almaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığını değiştiren etkenlerden bazıları şunlardır:

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

Bu etkilerden sadece sıcaklık ve kusur konsantrasyonunun yasak enerji aralığı üzerine olan etkisi incelenecektir.

2.1.1. 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 (Varshni 1967):

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} \quad (2.1)$$

Bu ifadedeki ilk terim sabit basıncın etkisini temsil etmektedir. Basınçla kristalde bir bozulma meydana gelecektir ve kristal örgü değişecektir. Bunun sonucunda da yasak enerji aralığı değişecektir. (2.1) denklemindeki ilk terim aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p = 2b(\pm C_n \pm C_p) \quad (2.2)$$

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

$$E_g(T) = E_{go} - \alpha \frac{T^2}{T + \theta} \quad (2.3)$$

denklemleri ile verilir (Varshni 1967). 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 değerce negatiftir. Düşük sıcaklıklarda E_g sabittir ve sıcaklığa bağlı değildir.

2.1.2. Yarıiletkenin yasak enerji aralığına kusur konsantrasyonunun etkisi

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

$$N^{1/3} \alpha_o \gg 1, \alpha_o = \frac{4\pi e \hbar^2}{m_o e^2} \quad (2.4)$$

kusur merkezlerinin konsantrasyonunun (N) çok büyük olması şarttır. Bandların serbest taşıyıcılarla dolması sonucunda soğurma spektrumunun kenarı kısa dalga boylu bölgeye kayar. Buna Burstein-Moss etkisi denir (Burstein; Moss 1954). 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 dahilindedir.

2.2 Bir Yarıiletkende Fotonun Soğurulması

Foton-yarıiletken etkileşmesinde pek çok durum mümkündür. Örneğin fotonlar yarıiletken örgüsüyle etkileşip bunun sayesinde ısıya dönüşebilirler veya fotonlar akseptör veya donör kirlilik atomlarıyla ya da yarıiletken içindeki başka kusurlarla etkileşebilirler. Bununla birlikte temel foton etkileşmesi valans bandındaki elektron ile olmaktadır.

Bir yarıiletken üzerine ışık düşürüldüğü zaman gelen ışığın enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerjisine bağlı olarak foton soğurulabilir veya soğurulmadan geçebilir. Tabii ki bu olayda ışığın bir kısmının da yarıiletken yüzeyden saçılması her zaman vardır. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçükse ($E=h\nu < E_g$) bu durumda foton soğurulmaz ve yarıiletken üzerine gelen bu foton için geçirgendir. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından büyükse ($E=h\nu > E_g$), bu durumda foton bir valans elektronu ile etkileşir ve gelen fotonun enerjisini alarak iletkenlik bandına geçer. Valans bandı çok sayıda elektron, iletkenlik bandı da çok sayıda boş enerji seviyesi içerdiğinden dolayı $h\nu > E_g$ olduğu zaman bu etkileşme oldukça yüksektir. Bu etkileşme sonunda iletkenlik bandında bir elektron valans bandında bir boşluk, yani bir elektron-boşluk çifti meydana gelir. Buda fazladan taşıyıcıların oluşumuna neden olmaktadır.

2.3. 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.

2.3.1. 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 2.1.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.

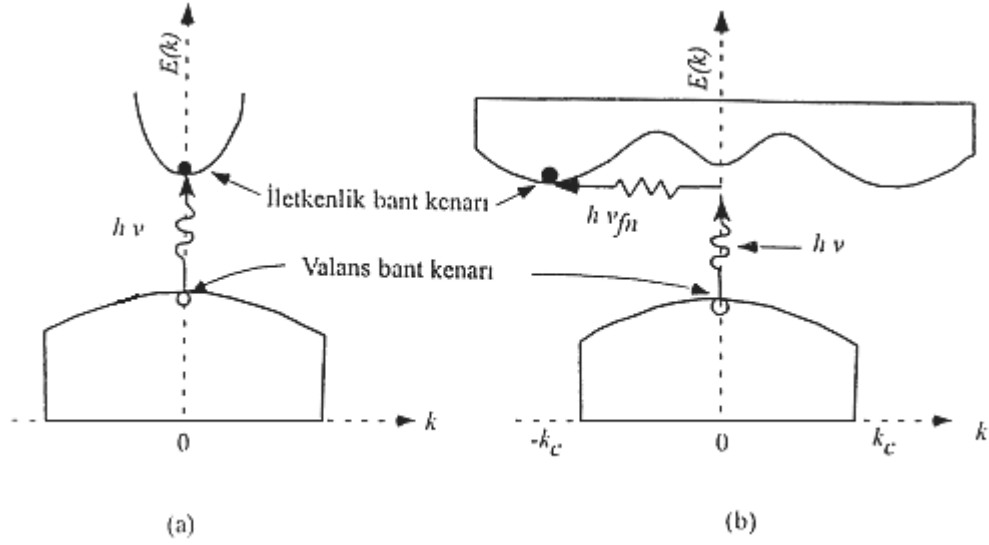
Bu,

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \quad (2.5)$$

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

$$h\nu = E_e - E_h \geq E_c - E_v \quad (2.6)$$

şeklinde verilir. Burada E_e ve E_h sırasıyla elektronların ve boşlukların iletkenlik ve valans bantları 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 2.1. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı bant geçişleri

2.3.2. 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,

$$\hbar k = \hbar k_c \pm \hbar k_q = 0 \quad (2.7)$$

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,

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $h\nu_{fn}$ fononun enerjisi olup artı (+) işaretli durumda fonon salınmakta, eksi (-) işaretli durumda ise fonon soğurulmaktadır (Şekil 2.1.b).

2.4. Fotolüminesans Işınması

Enerjinin madde tarafından soğurulup görünür dalga boyunda yayınlanması olayı lüminesans olayı olarak bilinir ve lüminesans olayı uyarıcı kaynağa göre adlandırılır. Eğer radyoaktif ışınlarla uyarılırsa radyolüminesans, elektrik enerjisi ile uyarılırsa elektrolüminesans, katod ışınlarıyla uyarılırsa katodalüminesans, kristallerin kırılması veya parçalanmasıya oluşuyorsa tribolüminesans, bir fosfor veya organik molekülün kimyasal reaksiyon esnasında serbest kalan enerjinin ışınmasına kemilüminesans, biyolojik maddelerin yaydığı ışıma biyolüminesans, bir cismin ısıtılmasıyla oluşan ışıma termolüminesans ve fotonlarla uyarılıyorsa buna da fotolüminesans olayı denir (Gezci 1992).

Fotolüminesans yayılımı bir ışınlı geçiş olayı olup, radyasyon yayılımıyla uyarılmış durumdaki malzemenin denge durumuna gelmesi şeklinde ele alınabilir ve oluşum açısından soğurma olayının tersidir. Böyle bir sistemde elektron-hol çiftlerinin optik üreme hızı ışınlı rekombinasyon hızına eşittir. $d\nu$ frekans aralığındaki ν frekansında oluşan yayılım hızı;

$$R(\nu)d\nu = P(\nu)\rho(\nu)d\nu \quad (2.9)$$

bağıntısıyla elde edilip, burada $P(\nu)$; $h\nu$ enerjili bir fotonun birim zamandaki soğurulma olasılığı, $P(\nu)d(\nu)$ ise; $d(\nu)$ frekans aralığındaki ν frekanslı fotonların yoğunluğunu gösterir. Soğurma olasılığı yarıiletkendeki fotonların $\tau(\nu)$ ortalama ömrüyle bağıntılı olup,

$$P(\nu) = \frac{1}{\tau(\nu)} \quad (2.10)$$

eşitliğiyle verilir. n kırılma indisi olmak üzere, ortalama ömür $\nu=c/n$ hızında hareket eden bir fotonun $1/\alpha(\nu)$ ortalama serbest yolu cinsinden,

$$\tau(\nu) = \frac{1}{\alpha(\nu)\nu} \quad (2.11)$$

eşitliğiyle elde edilip, soğurma olasılığı;

$$P(\nu) = \alpha(\nu)\nu = \alpha(\nu) c/n \quad (2.12)$$

şeklinde ve yayınım hızı;

$$R(\nu)d\nu = \frac{\alpha(\nu)8\pi\nu^2n^2}{c^2[\exp(h\nu/kT) - 1]} \quad (2.13)$$

bağıntısıyla elde edilir. Burada (2.13) denklemi yayınım spektrumuyla soğurma spektrumu arasındaki temel bağıntıyı sağlar ve $k(\nu)$ sönüm katsayısı cinsinden soğurma katsayısı;

$$\alpha(\nu) = \frac{4\pi k(\nu)}{c} \quad (2.14)$$

eşitliğini sağlar ve $k(\nu)$ sönüm katsayısı cinsinden yayınım hızı;

$$R(\nu)d\nu = \frac{32\pi^2 k(\nu)n^2\nu^3}{c^3[\exp(h\nu/kT) - 1]} \quad (2.15)$$

Şeklinde elde edilir (Akaltun (2006)). Saniyede birim hacim başına R rekombinasyon toplam sayısı, tüm foton frekanslarının integrasyonu ile elde edilir. $u=h\nu/kT$ dönüşümü kullanılarak (2.14) bağıntısından;

$$u = \alpha(v) \frac{c}{4\pi h(v)} \frac{h}{kT} \quad (2.16)$$

eşitliği elde edilip, toplam rekombinasyon hızı;

$$R = \frac{8\pi^2 (kT)^3}{c^2 h^3} \int \frac{\alpha(v) u^2}{e^{u-1}} du \quad (2.17)$$

şeklinde, (2.13) denklemi ise;

$$R(v)dv = \frac{8\pi}{c^2} \left(\frac{kT}{h} \right)^3 n^2 \alpha(v) \frac{u^2}{e^{u-1}} \quad (2.18)$$

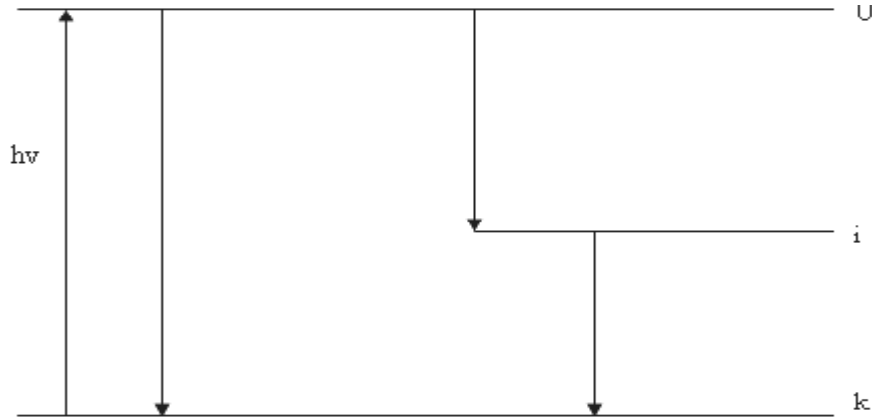
bağıntısıyla elde edilip, (2.18) eşitliği yarıiletkenleri karakterize eden n^2 ve $\alpha(v)$ değerlerini ve malzemeden bağımsız,

$$U = \frac{8\pi}{c^2} \left(\frac{kT}{h} \right)^3 \frac{u^2}{e^{u-1}} \quad (2.19)$$

fonksiyonunu içermektedir. Bu denklem takımları yarıiletken bir malzemenin soğurma ve fotolüminesans yayılım durumu için temel bağıntıları sağlamaktadır.

2.4.1. Lüminesans verimi

Elektronik geçişler, üst seviyeden temel seviyeye veya birden fazla ara seviyede oluşabilir. Ancak ara geçişler ışınlımlı veya ışınlımsız olabilirler. Şekil-2,2’de görüldüğü gibi bir “i” ara geçiş bölgesi ele alınırsa,



Şekil 2.2. Optik geçişlerde rekombinasyon işlemi

$u \rightarrow k$ ışınlı geçiş olasılığı, $h\nu$ foton enerjisine sahip $k \rightarrow u$ işlemindeki soğurma katsayısına dayanır. Şekil-2.2’de görüldüğü gibi ara geçiş durumu $h\nu$ enerjili soğurma işlemine dahil olmaz, fakat rekombinasyon işlemi sonucunda $u \rightarrow i \rightarrow k$ şeklinde veya $u \rightarrow k$ şeklindeki geçişler meydana gelir. Eğer ışınlım $h\nu$ enerjisinden düşükse $u \rightarrow i \rightarrow k$ şeklinde, büyükse $u \rightarrow k$ şeklinde geçişler oluşur. $u \rightarrow k$ geçiş şekli tüm durumlar için (2.13) bağıntısına uyar. Burada τ' rekombinasyon süresi olmak üzere, ışınlı geçiş durumlarında etkin rekombinasyon süresi;

$$\frac{1}{\tau_{etkin}} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau'} \quad (2.20)$$

şeklinde verilir. τ' rekombinasyon süresi olmak üzere, toplam rekombinasyon hızı,

$$R_T = \frac{1}{\tau_{etkin}} \frac{np}{2n_i} \quad (2.21)$$

bağıntısıyla verilirken, ışınlı rekombinasyon hızı,

$$R = \frac{1}{\tau} \frac{np}{2n_i} \quad (2.22)$$

şeklinde olup burada, n ve p elektron ve hol konsantrasyonlarına, n_i ise safsızlık konsantrasyonuna karşılık gelmektedir. Işınım verimi ise,

$$\eta = \frac{R}{R_T} = \frac{1}{1 + t/t'} \quad (2.23)$$

bağıntısıyla belirlenir, t burada çoğunluk taşıyıcıların ışınlı geçiş süresini göstermektedir.

Lüminesans ışınması uyarmadan sonra, 10^{-8} sn'den daha kısa sürede oluşursa floresans, 10^{-8} sn'den daha uzun sürede oluşursa buna da fosforesans olayı denir. Işıma zamanı lüminesans malzemesine göre değişip mikrosaniye ile saatler mertebesinde olabilir.

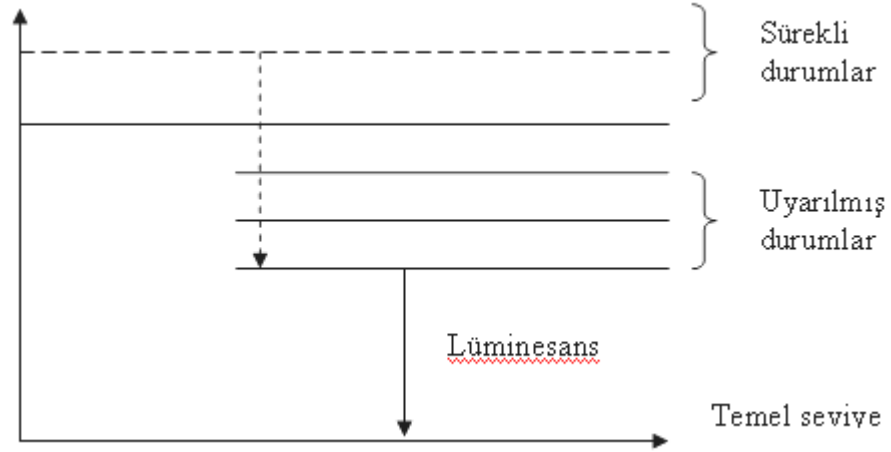
Bir maddenin yüksek verimlilikteki lüminesans yeteneği, içinde bulunan canlandırıcılarla ilgilidir. Bunlar özel kirlilik atomları olup kristal içine isteyerek aşılana ve istemeyerek oluşma anında kristal içinde az miktarda bulunan yabancı atomlar olup yarıiletkenlerde akseptörlere karşılık gelirler. Kristallerdeki lüminesans oluşumu iki sınıfa ayrılır;

a) Elektron veya hollerin kristal örgüsü içinde yer değiştirmeleri lüminesans olayını oluşturur. Bu nedenle bu tip lüminesans yayınlayan maddeler aynı zamanda fotoiletkenidir.

b) Yüklerin hareket göstermeden kristal örgüsü içinde enerji değişimine dayanan lüminesans olaylarıdır. Burada uyarıcı enerji, kristal örgüsü veya bir merkez tarafından soğurulur. Lüminesans şiddetini azaltan elementlere söndürücüler veya kuençirler denir.

Fotolüminesansa fotonun soğrulmasıyla oluşan enerji kristale aktarılır. Karakteristik lüminesans malzemelerinde canlandırıcı iyonun kendisi doğrudan fotonun enerjisini soğurur. Maddenin soğurma ve yayınım spektrumunun tepe değeriyle

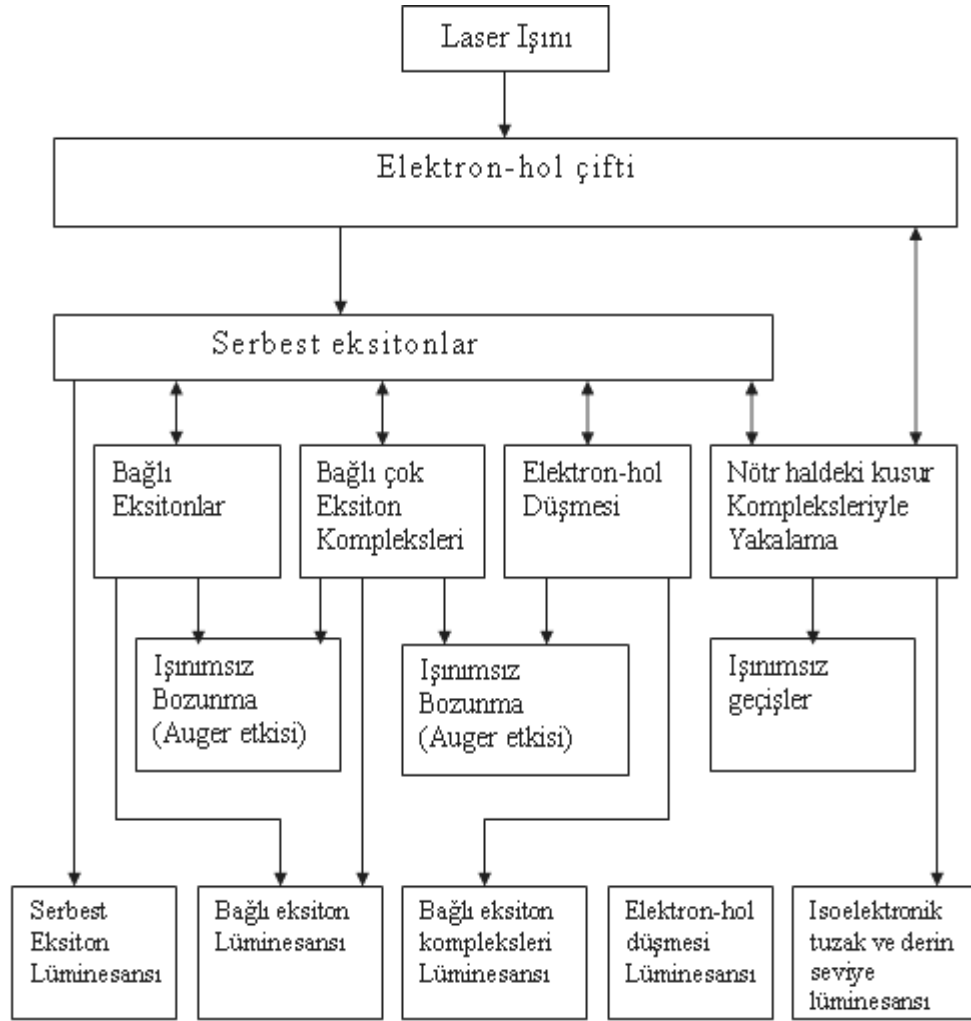
karşılaştırıldığında yayınım spektrumundaki yerlerinde kayma olduğu görülür, bu olay ise Stokes kayması olarak bilinir.



Şekil 2.3. Düşük sıcaklık fotolüminesansının oluşumu.

Fotolüminesans, uyarılmış seviyeden düşük elektronik seviyeye, genellikle temel enerji seviyesine optik geçişleri algılar. Eğer uyarılmış farklı enerji seviyesi varsa, en düşük uyarılmış seviyeden geçişler Şekil–2.3’de görüldüğü gibi hızlı termalizasyondan dolayı düşük sıcaklıklarda gözlenebilir.

Malzemede yapı bozukluğu konsantrasyonunun oldukça düşük veya yarıiletken film kalınlığının çok ince olduğu durumlarda, soğurma tekniğinin kullanımı oldukça zordur, böyle durumlarda fotolüminesans tekniği daha başarılı bir şekilde kullanılır.



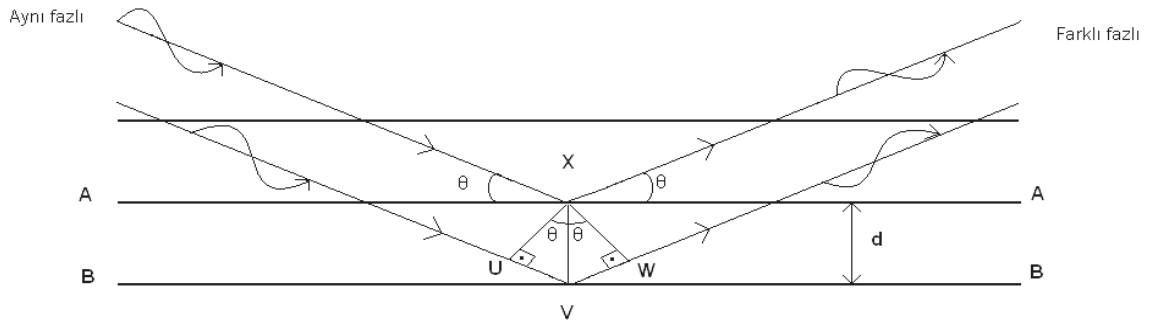
Şekil 2.4. Lüminesans oluşum mekanizması(Stradling)

Fotolüminesans yayınımlarında kristaldeki tuzakların ve istenmeyen bölgelerdeki ışıma merkezlerinin varlığı yayılım verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Yarıiletken bir malzemenin bir lazer kaynağı ile uyarılması sonucunda oluşan fotolüminesansın oluşum mekanizması Şekil-2.4’ de görülmektedir.

2.5. X-Işını Kırınımı

Bragg, dalgaların paralel düzlemler takımı tarafından kırınımına uğramaları sonucunda basit bir formül ve geometrik bir şart öne sürmüştür. Işığın bir yarıktan kırınımı ile x-

ışınlarının bir kristalde kırınımı arasında fark vardır. Işığın kırınımında geliş açısı ve kırınım sonucu oluşan şuanın açısı birbirlerine eşit değildir ve bu iki açı arasında, dalga boyu ile yarığın genişliği arasında bir ilişki söz konusudur. Bragg kırınım şartı geliş açısının ve yansıma açısının eşit olduğunu belirtir. Bununla birlikte, yansıma sadece geliş açısının dalga boyuna uygun olduğu durumda ve ardışık iki düzlem arasındaki mesafenin uygun olduğu durumda gözlenebilir. Bragg kanunu tek bir düzlemdeki atomların dizilişi ile ilgili değildir.



Şekil 2.5. Bragg yansımasının gösterimi

X-ışınlarının paralel olarak tek kristale doğru yönlendirildiklerini düşünelim. Bu x-ışınları kristalde ilerleyebildikleri bölgelerdeki tüm atomlar ile etkileşime girerler. Burada x-ışınlarının θ açısı yapan atomların bir seri paralel düzlemleri ile etkileşime girdiğini düşünüyoruz. Bu düzlemlerden ilki ile olan etkileşim sonucu yansıma açısı θ olan bir yansıma bileşeni oluşacaktır ve bu bileşen eğer x-ışınları kristalde derinlere doğru ilerliyorsa oldukça zayıftır. Bu ilk düzlem periyodik bir düzene sahip olduğu için, bu düzlem x-ışınları için iki boyutlu bir kırınım ağı olarak davranır ve zayıf bileşenler farklı θ_m açılarında farklı kırınım derecelerine yansıtılacaktır. İkinci ve bunu takip eden bütün düzlemlerde, yansıtılan enerjinin bileşenleri benzer olarak özel yansıma açılarında oluşacaktır. X-ışınları kristalde derinlere doğru binlerce ardışık düzlemden farklı zayıf bileşenleri ortaya çıkarmak için ilerleyebildiği için, x-ışını şuanı ve düzlem takımlarının arasındaki geliş açılarının çoğunda yıkıcı girişimin iyi tanımlanmış düzlemlerin görünürlüğünü engellileceği açıktır. İkinci düzlemden yansımaya maruz kalan x-ışını

şuasının birinci düzlemde yansıyan ışına göre $2d\sin\theta$ 'lık fazla bir yol alacağı Şekil 2.5'de görülmektedir. Her bir yansıyan bileşen eğer düzlemler arası mesafe dalga boyunun tam katları ise yapıcı bir girişimle birleşecektir. Sonuç olarak yansıma için verimli olan şart yani Bragg kanunu;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.24)$$

olur burada n bir tamsayıdır. Genel olarak tek dalga boylu x-ışınları kristale doğru rastgele bir açıyla geldiklerinde yapıcı bir girişim oluşturmayacakları açıktır. Bragg kanununun gerçekleşebileceği bir durumu kadar hem dalgaboyu hem de açı değiştirilmelidir. Bragg yasası verimli bir yansıma elde etmek için gerekli olmasına rağmen, yansımayı etkileyen faktörlerden dolayı yeterli değildir. (hkl) gibi özel bir düzlemde elde edilecek olan verimli yansıma yapı faktörü ve atomik saçılma faktörü gibi parametrelerin bu yansıma için izin verip vermemesi ile alakalıdır (Blakemore 1989).

XRD metodu kullanılarak ince filmlerin tanecik büyüklükleri aşağıda verilen Scherrer formülü kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.25)$$

Burada D , kristal büyüklüğü; λ , kullanılan x-ışını kaynağının dalga boyu; β , şiddetin yarı yüksekliğinin açısal genişliğini; θ , Bragg kırınım açısı ve K , tanecik büyüklüğü hesaplanan film ile ilgili bir sabittir. Kristal büyüklükleri doğrudan kristalin kalitesi hakkında bilgi verir ve XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır.

2.6. Yarıiletkenlerde Öz direncin Sıcaklıkla Değişimi

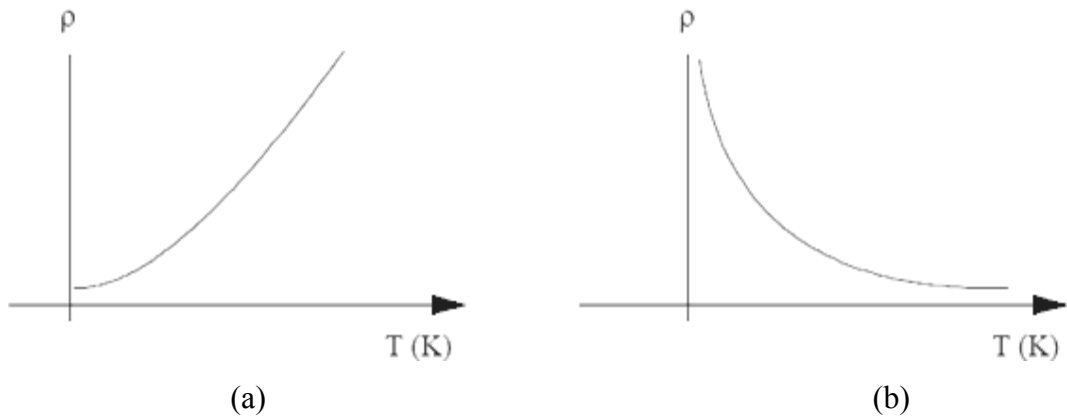
Katı cisimler, elektriksel özdirençlerine göre üç guruba ayrılırlar: metaller (iletkenler), yalıtkanlar ve yarı iletkenler. Süper iletkenler oda sıcaklığında metal özelliği göstermektedirler ve düşük sıcaklıklarda süper iletkenliğe sahiptirler. Katı cisimlerin özdirençlerine göre sınıflandırılması şu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

1. Metaller: $\rho=10^{-6}-10^{-4}$ ohmxcm
2. Yarıiletkenler: $\rho=10^{-4}-10^8$ ohmxcm
3. Yalıtkanlar: $\rho \geq 10^8$ ohmxcm

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.

$$\rho = \rho_0 \alpha T \quad (2.26)$$

Burada ρ_0 metalin 0°C 'de ki özdirenci, $\alpha = 1/273$ direncin termal genleşme katsayısı, T mutlak sıcaklıktır. Şekil 2.6. sırasıyla bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirencinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi metallerde sıcaklık arttıkça özdirenç de artar.



Şekil 2.6. (a) Bir metalin ve (b) bir yarıiletkenin özdirencinin sıcaklıkla değişimi.

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

$$\rho = A \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \quad (2.27)$$

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

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \quad (2.28)$$

Burada n elektron konsantrasyonu, e elektronun yükü ($e=1,6 \times 10^{-19} \text{C}$) ve μ elektronların 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 (2.28) eşitliğine uygun olarak metallerin öz direnci 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 öz direnci sıcaklık arttıkça (2.27) eşitliğine uygun olarak eksponansiyel bir şekilde azalmaktadır.

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

2.7. Yarıiletken İnce Filmler

Alt tabaka olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrılabilir:

1. Gaz halde katkılama
2. Sıvı/çözelti halde katkılama

Burada üzerinde durulması gereken, filmin önemli bir özelliği ve filmin özelliklerini sınırlayan parametre olan, küçük film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Bir alt tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak ya da yapıştırılarak oluşturulan filmler kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır ve bunların özellikleri önemli ölçüde ince filmlerden farklıdır. İnce filmler küçük kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar başlar. Değişik ortam koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde durulmaya başlanmıştır. İnce filmlerin büyük yüzeye sahip olmalarına karşın hacim oranı onları küçük kalınlık ve mikroyapıların oluşturulmasına sebep olduğundan bu filmler gaz soğurması, difüzyon olaylarına maruz bırakılabilir (Chopra 1983).

2.7.1 İnce film büyütme işlemi

Herhangi bir ince film katkılama işlemi üç ana basamak içerir:

1. Uygun atomik, moleküler ya da iyonik türlerin üretimi
2. Bunların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam

3. Alt tabaka üzerine yoğunlaştırma hem doğrudan hem de kimyasal, elektrokimyasal reaksiyonlarla bir katı katkılama yapılır.

İnce filmin oluşumu çekirdek ile ve büyütme tekniklerinin yer almasıyla olur. Genel olarak basamak basamak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan bir çeşit madde hız bileşenlerini alt tabakada normale düşürürler (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.

2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alt tabakanın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri oluşturur.

3. Kümeler yada çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenim termodinamik olarak kararlı değildir ve katkılama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katkılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya başlar ve çekirdek sınırlarına ulaşıldığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik-büyüklüklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır.

4. Kritik çekirdek, bir çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşıncaya kadar sayısı kadar büyüklüğü bakımından da büyür. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve alt yapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alt tabakaya dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür.

Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.

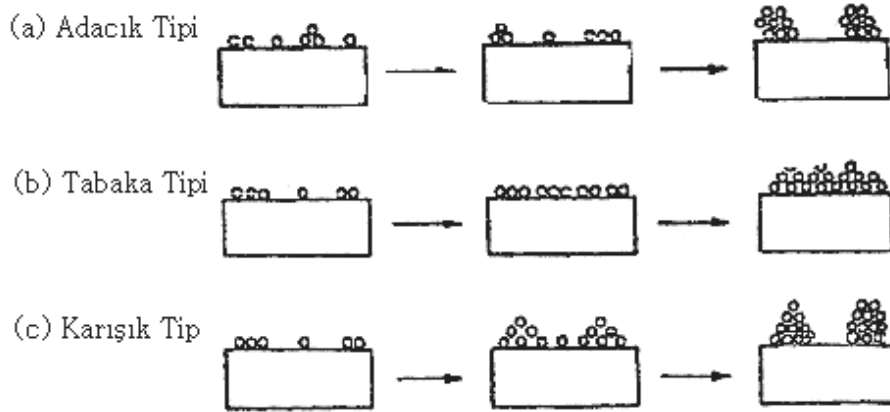
5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi “topluluk” olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak alt tabaka sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

6. Daha büyük adalar kaplanmamış alt tabakaların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatistiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir.

Katkılanmanın ve alt tabakanın yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak

- a. adacık (island) tipi
- b. tabaka (layer) tipi
- c. karışık (Stranski-Krastanov) tip

üç grupta toplanabilir. Bu evreler Şekil 2.7’ de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşur.



Şekil 2.7. Temel büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski –Krastanov) tip.

Özel durumların dışında kristolografik düzenlenim ve farklı adaların topografiksel ayrıntıları rasgele dağıtılmıştır. Böylece büyütme esnasında adaların birbirine temas etmesi, geometriksel şekillenimlerin ve kristolografik düzenlenimlerin yanlış eşlenmesinden dolayı tane sınırları, çeşitli nokta ve çizgi bozuklukları oluşur. Eğer taneler rasgele düzenlenirse, bir halka tipi kırınım örneği gösterir ve buna polikristal denir. Ancak, eğer tane genişliği ($20\text{\AA}$)’dan küçükse, bu filmlerin kırınım desenleri halo tipi (ışık halkası) olan çok fazla düzensiz yani amorf (kristal olmayan) yapıya benzer. Eğer farklı adaların düzenlenimleri uygun tek kristalli alt tabaka üzerinde özel katkılama içererek aynı devam ediyorsa, bu filmin bir tek kristali içermeyeceğine dikkat edilmelidir. Bunun yanında tek kristal filmini oluşturan taneler birbirlerine paralel olarak yerleşirler ve birbirlerine düşük açılı tane sınırlarıyla bağlanırlar. Bu filmlerin kırınım desenleri tek kristalin kırınım deseniyle benzerdir ve epitaxial / tek-kristal film olarak adlandırılır.

Tane sınırları yanında, epitaxial filmlerde ayrılma hattı, istifleme hatası, mikroçiftler ve çift sınırları, çoklu yer alan sınırlar (multiple-positioning boundaries) ve nokta hatalarının toplamından oluşmuş önemsiz hatalar (örneğin ayrılma hataları, istifleme hatası, tetrahedra ve küçük nokta hataları) gibi diğer yapısal bozuklukları içerir. İstifleme hatası ve çift sınırlar gibi bozukluklar aşağı yukarı polikristallerde de oluşmaktadır. 10^{10} ve 10^{11} çizgiler. cm^{-2} olan boşlukları yoğunluğu en çok

polikristallerde karşılaşılr ve boşlukların yoğunluğu çoğunlukla farklı adalar arasındaki uygun olmayan düzenlenişlerden (yerinden çıkmadan) dolayı boşluk ve ağlar boyunca bulunur.

İnce film boşlukların artmasına neden olabilecek diğer mekanizmalar;

1. Alt tabaka-film yapısının uygun olmaması
2. İnce film doğasında olan büyük gerilimler
3. Filmin alt tabaka yüzeyine kadar boşlukların devam etmesi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

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. 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, anodizasyon, piroliz püskürtme gibi yöntemleri içine alır.

In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerini 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

Geçtiğimiz son yirmi, otuz yıl süresinde sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu 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 oksidasyonu ve korozyonu da önlenir. SILAR yöntemiyle iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncüllerin konsantrasyonu, karmaşık araçların doğası, öncül çözeltilerin pH'sı ve adsorpsiyonu, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir.

İnce film çökeltmesi için en yeni çözüm metotlarından bir tanesi olan 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 çözeltinin 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 sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir. (v) Radyo frekansı manyetron püskürtme (RFMS) yöntemi gibi yüksek enerjili metotlardan farklı olarak çökeltilecek materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz ve (vi) altlık malzeme: boyutlar ve 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, en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir.

Kimyasal banyo çökeltmesi yönteminde, metal kalkojenit yarıiletken ince filmlerin çökeltilmesi, 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 çökeltmesi (CBD) yöntemi modifiye edilerek, sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu 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 çökeltmesinden bir başka deyişle malzeme kaybindan SILAR yöntemiyle kaçınılmış olur.

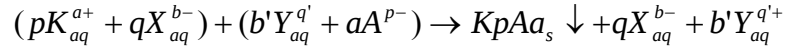
SILAR yöntemi, nispeten yeni ve üzerinde az çalışılmış bir yöntemdir. İlk defa 1985’de Risto *et al.* tarafından bildirilmiştir. Bu metoda SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında atfedilmiş, Nicolau *et al.* (1988) ve meslektaşları tarafından ZnS, CdZnS ve CdS ile alakalı olarak yapılan çalışmada tartışılmıştır. 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 sülfürlü ve muhtelif filmleri büyütme için kullanışlı bir yöntemdir.

SILAR yöntemi temel olarak çözeltideki iyonların adsorpsiyonu 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 adsorpsiyon olarak bilinir. Adsorpsiyon terimi bir sistemin iki fazı arasındaki ara yüzey tabakaları olarak tanımlanabilir. İki heterojen fazın birbirleriyle kontak haline getirilmesi sonucunda, adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi beklenebilir. Bu nedenden dolayı gaz-katı, sıvı-katı ve gaz-sıvı üç mümkün adsorpsiyon sistemidir. SILAR yönteminde biz yalnızca sıvı-katı sistem adsorptionuyla ilgileneceğiz. Adsorpsiyon, taban malzemenin yüzeyi ile iyonlar arasında gerçekleşen bir ekzotermik yüzey

işlemdir 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 adsorpsiyon 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.



ile birlikte

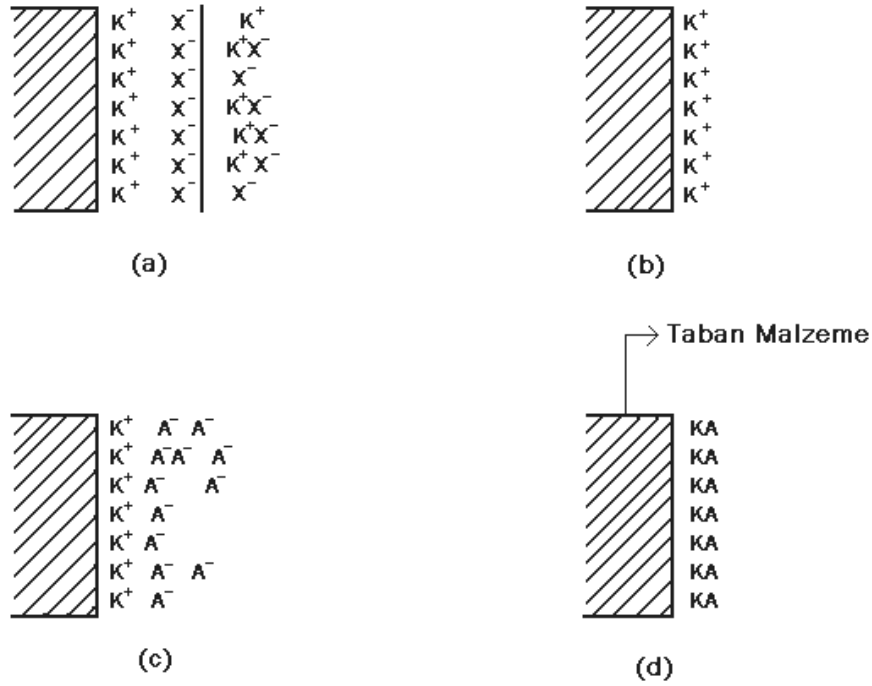
$$ap = bq = b'q', \quad (3.1)$$

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 iyonuna tutunan iyonu, A anyonu (O, S, Se ve Te), a' ise anyon sayısını gösterir. Kompleks terim kullanılarak yukarıdaki reaksiyon,



şeklinde yazılabilir. Burada C kompleks terimdir. Şekil 3.1, SILAR'ın temel basamaklarını gösterir. Bu da adsorpsiyon, durulama (I), reaksiyon ve durulama (II) şeklinde en az dört adımda gerçekleşir.



Şekil 3.1. SILAR yönteminin sistematik diyagramı: (a) K^+X^- adsorpsiyonu 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.

Adsorpsiyon: 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. SILAR Metodunda İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler

SILAR Metodunda ince film büyümesine etki eden parametreleri; kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları ve pH'ları, taban sıcaklığı ve SILAR döngü sayısı olarak sıralayabiliriz.

3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu

SILAR metodunda en etkili parametrelerden birisi kullanılan çözeltilerin konsantrasyonudur. Kullanılan anyonik ve katyonik çözeltilerin uygun konsantrasyonda olması çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerinden düşük olursa bu durumda filmler istenilen kalitede büyümebilirler. Bu da kristal yapıda film değil de amorf yapıda ince filmlerin elde edilmesi demektir. Çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça iyonlarında konsantrasyonu artmaktadır.

Böylece film büyümesi daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durumda daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri pek mümkün olamamaktadır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır böylece özdirencin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Ayrıca tanecik büyüklüğü arttığı için de optik saçılma artar ve filmlerin geçirgenliği azalır Çözelti konsantrasyonun çok yüksek olması da uygun olmamaktadır. Çözelti konsantrasyonunun aşırı olması durumunda da filmler aşırı büyüme ve yine kristal yapıda filmler yerine amorf yapıda filmler elde edilmektedir. Filmler taban malzeme üzerine aşırı birikmekte ve taban malzeme yüzeyinde tortu oluşturmaktadırlar. Rodriguez *et al.* (2006) yaptıkları çalışmada ZnO filmlerin çözelti konsantrasyonunu 0.05 M'dan 0.4 M'a 0.05 M adımlarla artırarak büyüttüler. 0.05 M çözeltiler kullanılarak büyütölen filmlerin X-Işını difraksiyonunda

görülen pikler oldukça yayvan olup (101), (102) ve (103) düzlemlerinden yansıma elde edilirken, yüksek konsantrasyonlarda asıl pikin (002) düzleminden olduğu ve oldukça şiddetli bir pik olduğu görülmüştür. Bu çalışmada en uygun konsantrasyonun 0.4 M olduğu tespit edilmiştir. Yine bu çalışmada konsantrasyon arttıkça SEM görüntülerinden filmlerin daha homojen bir yapıda oldukları, konsantrasyonun aşırı olması durumunda bu homojenliğin bozulduğu gözlenmiştir.

3.2.2. Çözeltilerin pH'sı

SILAR metodunda filmlerin büyümesinde etkili olan parametrelerden birisi de çözeltilerin pH'sıdır. Bilindiği gibi pH bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden bir ölçü birimidir. $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ olup çözelti içerisindeki hidrojen iyonun eksi logaritması olarak verilir. pH hidrojen iyonunun aktivitesi cinsinden bir asit veya bazın derecesini ifade etme yoluyla ihtiyaç duyulan niceliksel bilgiyi sağlar. pH $[\text{H}^+]$ iyonu ile $[\text{OH}^-]$ iyonlarının konsantrasyonlarının doğrudan oranına bağlıdır. Eğer H^+ konsantrasyonu OH^- konsantrasyonundan fazla ise çözelti asidik; yani pH değeri 7 den düşüktür. Eğer OH^- derişimi H^+ konsantrasyonundan fazla ise çözeltimiz bazik; yani pH değeri 7 den büyüktür. Eğer OH^- ve H^+ iyonlarından eşit miktarlarda mevcutsa, madde 7 pH değerine sahip olmak üzere nötrdür. Asit ve bazlar herbiri serbest hidrojen ve hidroksil iyonlarına sahiptirler. Belli koşullarda ve belli bir çözeltide hidrojen ve hidroksil iyonlarının ilişkileri sabit olduğu için, birini tesbit etmek diğerini bilmek ile mümkündür. Bu anlamda, pH, tanımsal açıdan hidrojen iyonu aktivitesinin seçici bir ölçümü olsa da, hem alkalinite hem de asitliğin bir ölçüsüdür. pH logaritmik bir fonksiyon olması açısından, pH değerindeki bir birimlik değişim hidrojen iyon derişimindeki on-katlık değişime karşılık gelir. SILAR metodundan kullanılan katyonik çözeltiler (CdCl_2 , InCl_3) asidik, anyonik çözeltide bazik özellik göstermek zorundadır. Çözeltileri hazırlanırken pH ları en uygun seviyesine ayarlanmalıdır, bu amaçla kullanılacak tampon çözeltiler pH nın sabit kalmasını sağlayacaktır. Asidik çözeltileri ayarlamak için asetik asit-sodyum asetat tampon çözeltisi, bazik çözeltileri ayarlamak içinde sodyum asetat-potasyum hidroksit çözeltileri kullanılabilir. Çözeltilerin pH sı ayarlanırken eklenen çözeltilerin özgün çözeltinin konsantrasyonunu değiştirmemesine

dikkat edilmelidir. Uygun pH seçimi film büyümesinde son derece önemlidir. Kadmiyum ve İndiyum metallerinde asidik pH önemlidir. Çünkü metallerin hidroksil iyonuna karşı ilgisi olup, pH arttıkça yani çözelti bazik özellik kazandıkça Kadmiyum ve İndiyum metallerinin hidroksil iyonuna karşı olan ilgileri artacak ve hidroksil iyonu ile birleşip çökelebilecektir. Kadmiyum ve İndiyum metallerinin hidroksil iyonuna karşı olan ilgileri artması bu iyonların taban malzemeye olan ilgilerinin azalması ve dolayısıyla taban malzeme üzerine tutunmamalarına neden olacaktır, bu da filmlerin büyümemesi anlamına gelecektir. Anyonik çözeltide yani Na_2S çözeltisinde bazik pH önemlidir, çünkü pH azaldıkça yani çözelti asidik özellik kazandıkça Na_2S çözeltisinde bulunan Sülfür iyonlarının H_2S şeklinde çözeltiden uzaklaşma ihtimali çok yüksektir. Bu durum da filmlerde sülfür eksikliğinden kaynaklanan kusurların olması mümkündür. CdCl_2 ve InCl_3 için en ideal pH=5.5, Na_2S için pH=12'dir. Eğer katyonik çözeltiler çok fazla asidik özellik gösterirlerse (yani pH=1,2 gibi) bu durumda her bir SILAR döngüsü tamamlandığı zaman büyüyen film bu aşırı asidik katyonik çözeltisi içerisine daldırıldığı zaman, film yüzeyinde bulunan sülfür atomları hidrojen ile birleşip H_2S şeklinde yapıdan uzaklaşacakları için bu defa da büyüyen ince filmin bozulmasına neden olacaktır. Anyonik çözeltiler çok fazla bazik özellik gösterirlerse (yani pH=13,14 gibi) bu durumda da yine SILAR döngüsü içerisinde filmler bu çözeltiye daldırıldıkları zaman bu defa da ince film de bulunan Kadmiyum veya İndiyum atomları hidroksil ile birleşip film yapısının bozulmasına neden olabilir. Literatürde SILAR metodu ile büyütülen filmler de pH'nın etkisini inceleyen bir çalışma bulunmamaktadır. Yapılan tüm çalışmalar en uygun pH değerleri kullanılarak yapılmıştır. Ancak literatürde Kimyasal Banyo Çökeltme tekniği ile büyütülen ZnS ve $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ince filmlerinde pH'nın etkisi incelenmiştir. Antony *et al.* (2005) yaptıkları çalışmada ZnS filmlerini kimyasal banyo çökeltme tekniği ile büyüttüler. Çözeltinin pH'sı 10'dan 10.6'ya artıyorken film kalınlığının 0.18 μm 'den 0.25 μm 'ye arttığını, öz direncin $10^6 \Omega\text{cm}$ 'den $10^4 \Omega\text{cm}$ 'ye azaldığını tespit ettiler. Nasr *et al.* (2006) ZnS ince filmlerinin kimyasal banyo çökeltme tekniği ile büyütülmesini çözelti pH'nın etkisine göre incelediler. pH=10'dan 11.5'e artıyorken film kalınlığının 600 nm'den 300 nm'ye azaldığını tespit ettiler. pH azaldıkça tanecik büyüklüklerin de çok küçük bir artış görülmektedir.

3.2.3 Taban sıcaklığı

SILAR metodunda kontrol edilebilir ve büyüme işleminde de son derece etkili olan parametrelerden birisi de taban sıcaklığıdır. SILAR metodunda çözeltiler bir sıcaklık kontrol ünitesinin üzerinde yer almaktadırlar, bu sayede taban sıcaklığı istenilen seviyeye ayarlanabilmektedir. Uygun taban sıcaklığının seçimi son derece önemlidir. Çözeltilere uygun bir taban sıcaklığı uygulanması sonucunda iyonlara belli bir kinetik enerji kazandırılmaktadır. Bu sayede iyonların difüzyon hızları arttığı için taban malzeme yüzeyine tutunmaları daha kolay olmakta ve daha az sürede ve daha düşük döngü sayılarıyla daha kaliteli ince filmler elde edilmektedir. Taban sıcaklığının fazla olması durumunda iyonların aşırı difüzyonu sonucunda taban yüzeyinde bir anda birikme olacağından dolayı film büyümeyecek yüzeyde tortu şeklinde birikecektir. Marotti *et al.* (2006) ZnO ince filmlerini farklı sıcaklıktaki taban malzemeler üzerine büyüttüler. Taban malzeme sıcaklığı 62⁰C'den 77.5⁰C'ye artıyorken filmlerin daha güzel bir kristal yapıya sahip olduklarını ve tanecik büyüklüğünün arttığını tespit ettiler.

3.2.4. SILAR döngü sayısı

SILAR metodunda kontrol edilebilen parametrelerden birisi de SILAR döngü sayısıdır. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Her döngü sayısı başına film kalınlığı daha da artmaktadır. Eğer döngü sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmelerine izin verilmez. Film kalınlığı arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır. Böylece özdirencin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Aşırı SILAR döngü sayısı da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşınca bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklardır, dolayısıyla filmlerin kalitesi bozulacaktır.

3.3. Taban Malzemelerinin Temizlenmesi

Taban malzemesi (substrate) olarak cam, pyrex cam, quartz, safir, GaAs vs. kullanılabilir. Taban malzemesi değişik şekillerde temizlenir. Taban malzemesi iyice

deterjanla yıkandıktan sonra aseton içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlenir. Daha sonra bire bir (1:1) etanol su karışımı içinde tekrar 10 dakika ultrasonik olarak temizlenir. Temizlenmiş taban malzemeleri kurutulduktan sonra desikatör içerisinde tutulur. Bir başka yöntem ise, taban malzeme kromik asit içinde 15 dakika kaynatılır. İyice yıkandıktan sonra aseton ile çalkalanır ve son olarak kullanmadan önce iki kez damıtılmış su ile ultrasonik olarak temizlenir.

3.4. CdCl_2 , InCl_3 ve Na_2S Çözeltilerinin Hazırlanması

Kadmiyum kaynağı olarak kullanılan saf CdCl_2 tuzu suda kolay çözünebilen ve formül ağırlığı 183,316 g/mol olan bileşiktir. Çözelti 0,1M konsantrasyonunda ve 100 ml deiyonize su içerisinde 1,83316 g CdCl_2 çözülecek şekilde hazırlanmıştır. Çözeltinin pH değeri ~5.5'tir.

İndiyum kaynağı olarak kullanılan saf InCl_3 tuzu suda kolay çözünebilen ve formül ağırlığı 221,176 g/mol olan bir bileşiktir. Çözelti 0.1 M konsantrasyonda ve 100 ml deiyonize su içerisinde 2,21176 g InCl_3 çözülecek şekilde hazırlanmıştır. Çözeltinin pH değeri ~5.5'tir.

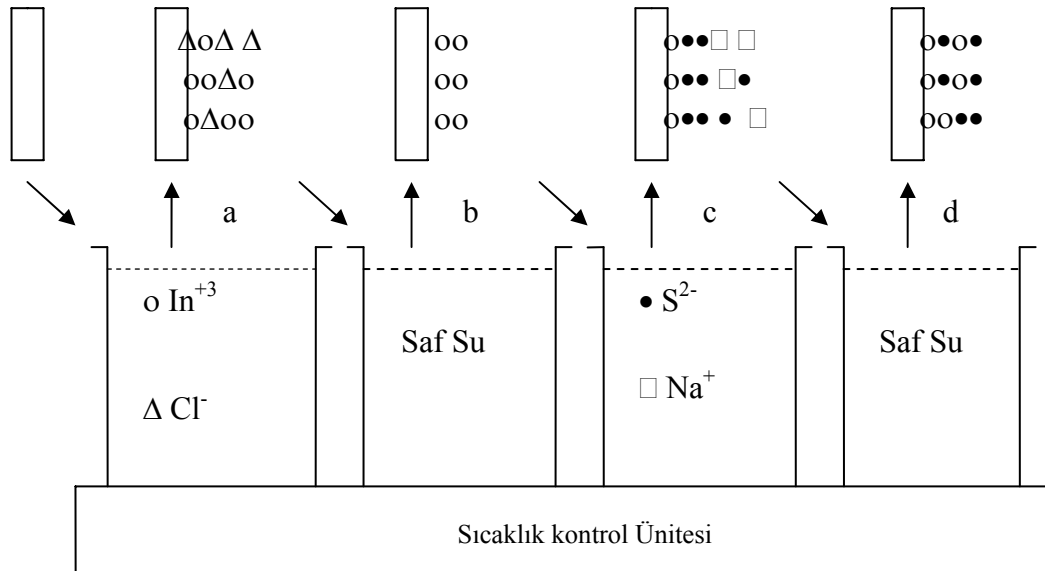
Sülfür kaynağı olarak katı haldeki Na_2S kullanılmış olup, 100 ml saf su içerisinde 0,39023 g çözülmesiyle molaritesi 0,05 ve pH sı 12 olan Na_2S çözeltisi hazırlanmıştır.

3.5. In_2S_3 İnce Filmlerinin Büyütülmesi

In_2S_3 ince filmlerinin büyütülmesi için, İndiyum (In^{3+}) iyonları için kaynak çözelti pH değeri 5.5 olan 0.1M InCl_3 ve sülfür (S^{2-}) iyonları için kaynak çözelti pH değeri 12 olan 0.05M Na_2S kullanılmıştır. Filmlerin oda sıcaklığında elde edilmesi için çözeltinin sıcaklığı $27 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulur. In_2S_3 ince filmlerinin çökmesi için kullanılan hazırlık parametreleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.1. In_2S_3 ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler

Parametreler	Başlangıç çözeltileri	
	İndiyum klorür(InCl_3)	Sodyum sülfür(Na_2S)
Konsantrasyon (M)	0,1	0,05
pH	~ 5,5	~12
Daldırma süresi (saniye)	25	25
SILAR döngü sayısı	50	50

**Şekil 3.2.** In_2S_3 ince filmlerinin SILAR yöntemi ile büyütülmesinin şematik gösterimi.

In_2S_3 ince filminin SILAR tekniği ile çökeltme mekanizması Şekil 3.2’de gösterilmektedir. In^{3+} ve Cl^- iyonlarını içeren beher şekil 3.2(a)’da görülmektedir. Taban malzeme InCl_3 çözeltisine batırılıp 25 saniye tutulur ve indiyum iyonları (In^{3+}) yüzeyde toplanmaya başlar (a). Sonra taban malzeme şekil 3.2(b)’deki saf su içerisinde 50 saniye tutularak zayıf bağlı In^{3+} ve Cl^- iyonlarının yüzeyden ayrılması sağlanır (b). Sonra taban malzeme, sodyum sülfür (Na_2S) içerisine batırılıp 25 saniye tutulur. Böylece sülfür iyonları (S^{2-}), yapışmış In^{3+} iyonları ile tepkimeye girer (c). Tepkimeye girmeyen zayıf bağlı sodyum (Na^+) iyonları ve sülfür (S^{2-}) iyonlarının saf su içerisinde taban malzeme 50 saniye tutularak yüzeyden ayrılmaları sağlanır (d). Böylece bir SILAR

döngüsü tamamlanmış olur. Bu şekildeki SILAR döngülerinden sonra taban malzeme üzerinde sadece In_2S_3 ince filmi oluşur. Döngü sayısını artırarak istenilen kalınlıkta filmler elde edilir.

3.6. CdS İnce Filmlerinin Büyütülmesi

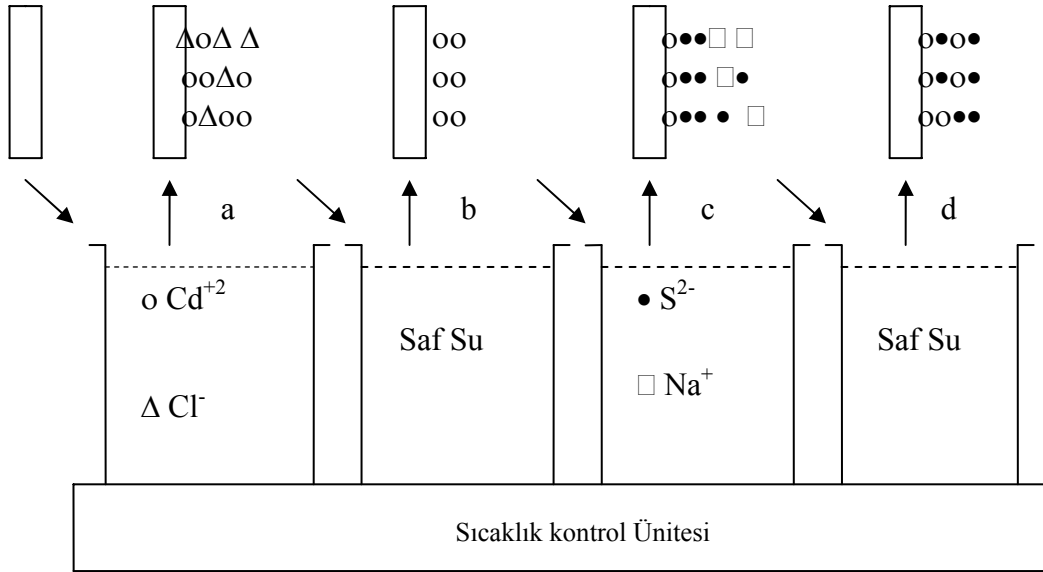
CdS ince filmlerinin büyütülmesi için, kadmiyum (Cd^{2+}) iyonları için kaynak çözelti pH değeri 5.5 olan 0.1M CdCl_2 ve sülfür (S^{2-}) iyonları için kaynak çözelti pH değeri 12 olan 0.05M Na_2S kullanılmaktadır. Filmlerin oda sıcaklığında elde edilmesi için çözeltinin sıcaklığı $27 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulur. CdS ince filmlerinin çökmesi için kullanılan hazırlık parametreleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.2. CdS ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler

Parametreler	Başlangıç çözeltileri	
	Kadmiyum klorür(CdCl_2)	Sodyum sülfür(Na_2S)
Konsantrasyon (M)	0,1	0,05
pH	~ 5,5	~12
Daldırma süresi (saniye)	25	25
SILAR döngü sayısı	50	50

CdS ince filminin SILAR tekniği ile çökme mekanizması Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Cd^{2+} ve Cl^- iyonlarını içeren beher şekil 3.3(a)'da görülmektedir. Taban malzeme CdCl_2 çözeltisine batırılıp 25 saniye tutulur ve çinko iyonları (Cd^{2+}) yüzeyde toplanmaya başlar (a). Sonra taban malzeme şekil 3.2(b)'deki saf su içerisinde 50 saniye tutularak zayıf bağlı Cd^{2+} ve Cl^- iyonlarının yüzeyden ayrılması sağlanır (b). Sonra taban malzeme, sodyum sülfür (Na_2S) içerisine batırılıp 25 saniye tutulur. Böylece sülfür iyonları (S^{2-}), yapışmış Cd^{2+} iyonları ile tepkimeye girer (c). Tepkimeye girmeyen zayıf bağlı sodyum (Na^+) iyonları ve sülfür (S^{2-}) iyonlarının saf su içerisinde taban malzeme 50 saniye tutularak yüzeyden ayrılmaları sağlanır (d). Böylece bir

SILAR döngüsü tamamlanmış olur. Bu şekildeki SILAR döngülerinden sonra taban malzeme üzerinde sadece CdS ince filmi oluşur. Döngü sayısını artırarak istenilen kalınlıkta filmler elde edilir.



Şekil 3. 3. CdS ince filmlerinin SILAR yöntemi ile büyütülmesinin şematik gösterimi

3.7. $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ İnce Filmlerinin Büyütülmesi

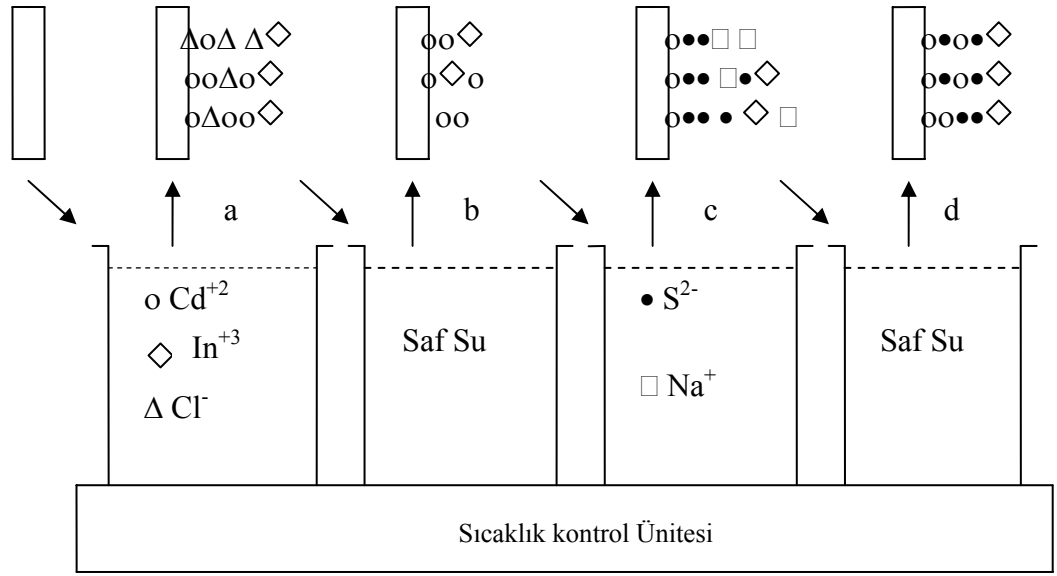
$\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin büyütülmesi için In ve Cd iyonları için pH değeri 5,5 olan 0,1 M CdCl_2 ve InCl_3 çözeltileri 100 ml deiyonize su içerisinde istenilen x oranında karıştırılarak hazırlandı ve sülfür (S^{2-}) iyonları için kaynak çözelti pH değeri 12 olan

0.05M Na₂S kullanılmaktadır. Filmlerin oda sıcaklığında elde edilmesi için çözeltinin sıcaklığı 27±1 °C’de sabit tutulur. In_{1-x}Cd_xS ince filmlerinin çökmesi için kullanılan hazırlık parametreleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.3. In_xCd_{1-x}S ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler

Parametreler	Başlangıç çözeltileri	
	(InCl ₃ +CdCl ₂)	Sodyum sülfür(Na ₂ S)
Konsantrasyon (M)	0,1	0,05
pH	~ 5,5	~12
Daldırma süresi (saniye)	25	25
SILAR döngü sayısı	50	50

In_xCd_{1-x}S ince filminin SILAR tekniği ile oluşma mekanizması Şekil 3.4’de gösterilmektedir. Taban malzeme, Şekil 3.4a’daki istenilen x oranında hazırlanmış kadmiyum indiyum karışımı çözeltisine batırılıp 25 saniye tutulur, kadmiyum(Cd²⁺), indiyum (In³⁺) ve az miktarda klorür (Cl⁻) iyonları yüzeyde toplanmaya başlar (a). Taban malzeme Şekil 3.4b’deki saf su içerisinde 50 saniye tutularak zayıf bağlı Cd²⁺, In³⁺ ve Cl⁻ iyonlarının yüzeyden ayrılması sağlanır (b). Sonra taban malzeme, sodyum sülfür çözeltisi içerisine batırılıp 25 saniye tutulur. Böylece sülfür iyonları (S²⁻), yapışmış Cd²⁺ ve In³⁺ iyonları ile reaksiyona girer (c). Reaksiyona girmeyen zayıf bağlı sodyum (Na⁺) ve sülfür (S²⁻) ve iyonlarının Şekil 3.4d’de deiyonize su içerisinde taban malzeme 50 saniye tutularak yüzeyden ayrılması sağlanır (d). Böylece bir SILAR döngüsü tamamlanmış olur. Bu şekildeki 50 SILAR döngüsünden sonra taban malzeme üzerinde In_xCd_{1-x}S ince filmi büyütülmüş olur.



Şekil 3. 4. $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin SILAR yöntemi ile büyütülmesinin şematik gösterimi

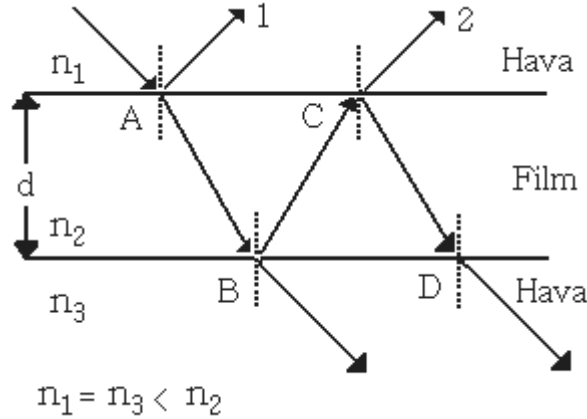
3.8. Film Kalınlıklarının Ölçümü

Büyütülen In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin kalınlıkları, hava kaması yöntemiyle belirlendi. Bu yöntemle kalınlık tayininin temelini girişim olayı oluşturmaktadır. Örneğin yağmurlu havadan sonra, yollara birikmiş sular üzerinde bazen renklenmeler görürüz. Bunun sebebi, yollara dökülen yağların su birikintisi üzerinde çok ince bir film oluşturarak, güneşten gelen ışınları yansıtmasıdır. Bütün bu renklenmelerin sebebi güneş ışınlarının, oluşan bu çok ince filmlerin üst ve alt yüzeylerinden yansıyarak girişim oluşturmalarıdır. Eğer ince yağ tabakalarını tek renkli bir ışıkla aydınlatırsak, renklenmeler yerine ardışık aydınlık ve karanlık bölgeler gözleriz. Kullanılan monokromatik ışığın rengi değiştikçe, aydınlık ve karanlık bölgelerin yerleri de değişir.

Şekil 3.5’de görüldüğü gibi, kalınlığı d , kırılma indisi n olan bir film ($n_{\text{film}} > n_{\text{hava}}$) ele alalım ve hava ortamında ilerleyen ışık ışınlarının film yüzeyine dik olarak 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 dalgaboyu (λ_n), $\lambda_n = \lambda / n$ ile verilir, buradaki λ , ışığın serbest uzaydaki dalgaboyudur.

A noktasına varan ışınların bir kısmı yansıyarak geldikleri ortama geri dönerken, bir kısmı da kırılarak alt yüzeyde bulunan B noktasına varacaktır. 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.



Şekil 3.5. Hava ortamında bulunan ince bir filmde girişim olayı

Sadece ortam değişikliğinden dolayı, yansıyan iki ışın arasında yarım dalga boyluk bir faz farkı vardır. Işınlar, 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) oluştururlar.

$$\begin{aligned}
 2nd + \lambda/2 &= k\lambda \\
 2nd &= k\lambda - \lambda/2 \\
 2nd &= (2k-1)\frac{\lambda}{2} \\
 d &= (2k-1)\frac{\lambda}{4n}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

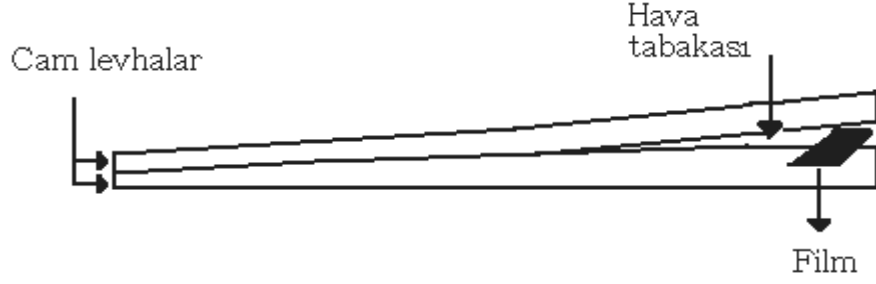
(3.3) formülünde yer alan k ; 1,2,3,..... Değerlerini alıp ilk karanlık bölgeden sonra oluşan kaçınıcı aydınlık saçak olduğunu gösterir.

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

$$\begin{aligned}
 2nd + \lambda/2 &= \left(k + \frac{1}{2}\right)\lambda \\
 2nd &= k\lambda + \lambda/2 - \lambda/2 \\
 d &= k\frac{\lambda}{2n}
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

$k = 0,1,2,3,.....$ 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.

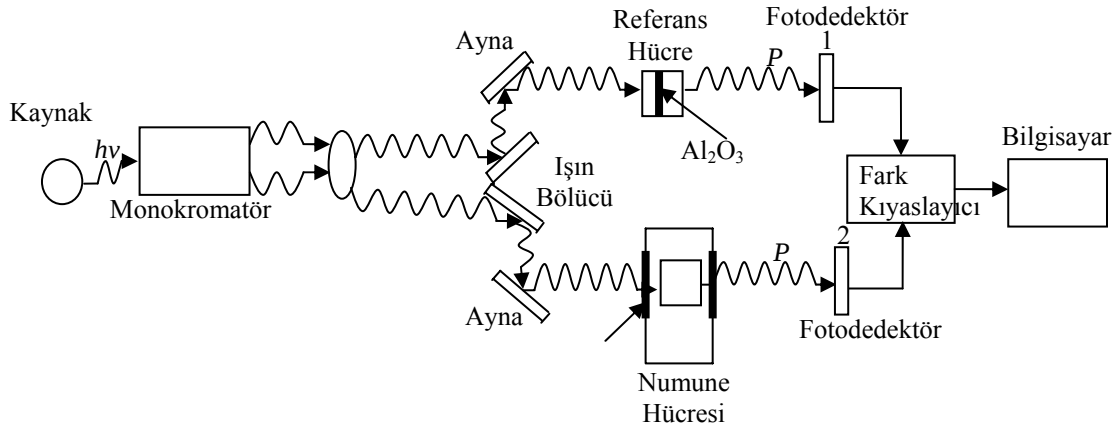


Şekil 3.6. Hava kaması

Şekil 3.6’da görüldüğü gibi, birer uçları üst üste olan iki cam levhanın diğer uçları arasına bir ince film koyarak, 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.

3.9. Soğurma Ölçümlerinin Alınması

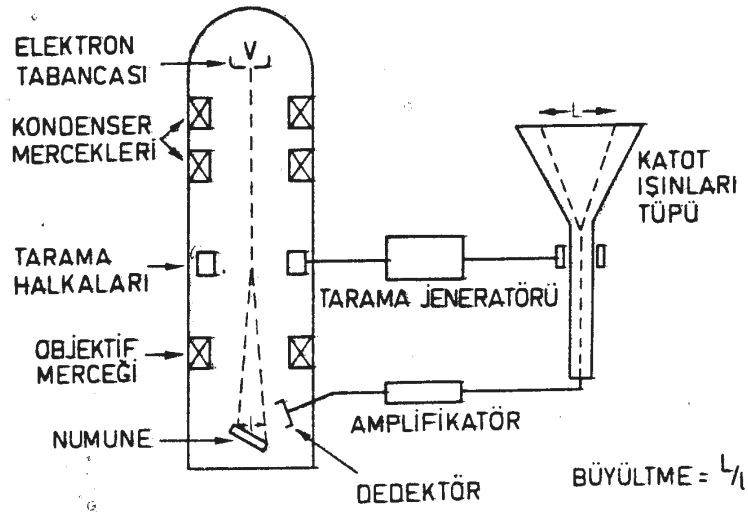
Soğurma ölçümleri bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için en kullanılan metotlardan birisidir. Yapılan bu ölçümler neticesinde numune zarar görmediği için oldukça tercih edilmektedir. Şekil 3.7 de soğurma ölçümünün blok şematik diyagramı verilmektedir. Kaynaktan gelen ışın monokromatörden geçerek ışın bölücüye gelmekte, ışın bölücü de birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderilmek üzere ikiye ayrılmakta ve aynalar vasıtasıyla bu hücrelere gönderilmektedir. İnce filmlerde tamamen filmde gelen soğurmayı ölçmek için spektrometrenin referans gözüne üzerine film büyütülen taban malzemenin konulması gerekir, böylece soğurulduktan sonra her iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltecinde kıyaslanarak bilgisayara gönderilir filmde gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür.



Şekil 3. 7. Soğurma ölçümünün blok şematik gösterimi (Gürbulak *et al.* 2007).

3.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunun yapısı şematik olarak Şekil 3.8 de gösterilmiştir. Elektron tabancasının V-şeklindeki tungsten filamanı vakum içerisinde yaklaşık 2800°C'lik sıcaklığa kadar ısıtılır. Termoiyonik olayla tungstenden elektronlar salınır ve bunlar ~ 30 kV'luk negatif bir potansiyel yardımıyla filamandan itilirler. Havası boşaltılmış tüp içerisinde geçen elektronlar, tüpün etrafına yerleştirilmiş olan elektromanyetik mercekler (2 veya 3 tane) yardımıyla numune üzerine odaklanırlar. Tarayıcı bobinler odaklanmış elektron demetinin, numuneyi bir baştan bir başa taramasını sağlar. Numuneden yayınlanan elektronlar detektörler tarafından toplanarak, gelen demet ile eş zamanlı olarak taranan, katot ışınları tüpü üzerinde görüntü oluştururlar. Görüntü kontrastı, elektronik kontrol düğmelerinin ayarlanması ile geniş ölçüde değiştirilebilir.

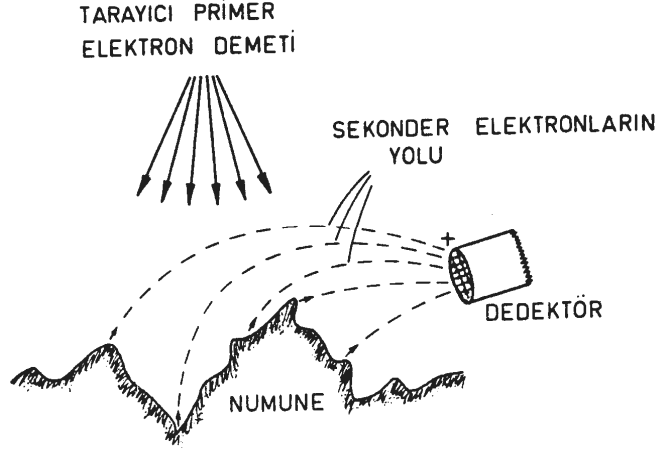


Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı

3.10.1. SEM'in uygulama esasları

3.10.1.1. İkincil elektron (SE) görüntüsü

SEM'in en genel uygulama metodu olan SE görüntü tekniği, daha çok pürüzlü yüzeylerin (kırılma, aşınma vb.) incelenmesinde uygulanır. Bu metot için bir sintilasyon sayıcısı ile birlikte +500 V'la yüklenmiş ince bir ızgara (grid) dedektör olarak kullanılır. Böylece oluşan elektrik alanı, Şekil 3.9 da görüldüğü gibi, numunenin derin çukurlarındaki alçak enerjili SE'ları dahi, dedektör içerisine çekilebilir.



Şekil 3.9. Yüzey pürüzlerinden yayınlanan ikincil elektronların (SE) dedektöre alınması

Yayınlanan SE miktarı, bir dereceye kadar malzeme yüzeyinin atom numarasına, fakat daha çok yüzey topografyasına bağlıdır. Çünkü, SE çok kolay absorbe edilirler ve ancak numune yüzeyine çok yakın bölgelerde üretilenler numuneden kaçabilirler. Bu sebeple SE görüntüleri yüksek ayırt etme gücü ve iyi kontrast gösterirler. Dedektör üzerindeki çekici kuvvet yardımıyla, hemen hemen bütün SE'lar, numune ile dedektör arasındaki engellerden etkilenmeden toplanabilirler. Bu da CRT üzerinde oluşan görüntünün, numuneyi, dedektörün gördüğü gibi değil, gelen primer elektron demetinin gördüğü gibi göstermesi anlamına gelir.

3.10.1.2. Geri saçılan elektron görüntüsü (BSE)

BSE yüksek enerjili (~ 30 keV) olmaları sebebiyle +500 V'luk potansiyelde tutulmuş ince ızgara (grid) yardımıyla dedektöre doğru çekilmeleri kolay değildir. Bu elektronlar düzgün doğrular boyunca yayıldıklarından, ya numune yüzeyinin sintilasyon sayıcısına bakacak şekilde eğilerek ayarlanması, ya da numune yüzeyinin hemen üzerinde ince bir katıhal dedektörünün yerleştirilmesi gerekir. Bu görüntü metoduyla yüzey topografyası hakkında faydalı bilgiler elde edilebilir; fakat malzemeci için bu metodun esas avantajı, onun farklı kimyasal elementlere karşı olan hassasiyetinde yatar. Düzgün bir yüzeyden

elde edilen geri saçılan elektron görüntüsünün aydınlığı, direkt olarak incelenen malzemenin atom numarasına (Z) bağlıdır. Şöyle ki; yüksek atom numaralı elementler, alçak atom numaralı elementlere nazaran, elektronları daha kuvvetli geri saçarlar. Alaşım veya bileşikler için görüntünün şiddeti, mevcut elementlerin oranlarına göre tayin edilen ortalama atom numarasına bağlıdır.

BSE metoduyla atom numarası kontrastından başka, bazen elektron difraksiyonu elde edilebilir. Bu teknik numune içerisindeki küçük tane ve kristallerin yönelimlerinin tayininde kullanılır. Fakat bu olay çok hassas olduğundan genellikle özel cihazlar gerektirir. BSE metoduyla, parlatılmış düzgün numunelerden elde edilen görüntüler, optik mikrograflarına çok benzer, fakat BSE görüntüsünün ayırma gücü çok daha üstündür. Uygun numuneler hazırlanmak suretiyle mineraller, curuf gibi metalik olmayan malzemelerde BSE metoduyla incelenebilir.

3.10.2 SEM İçin Numune Hazırlanması

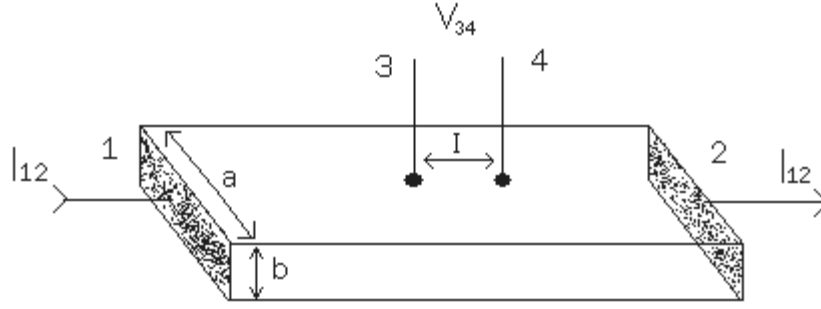
SEM'in kullanımında, numunenin elektriksel olarak yüklenmesini önlenmesi için, demet içerisindeki fazla elektronların toprağa akmasını sağlamak gerekir. Bunun için numunenin, numune tutucusu ile elektriksel temas halinde olması gerekir. Yalıtkan malzemelerde yüklenmenin eliminasyonu için numune yüzeyi çok ince bir iletken tabaka ile kaplanır. Bunun için karbon veya altın gibi elementler vakum içerisinde buharlaştırılarak numune üzerine püskürtülür. Enerji dispersif x- ışınları verileri veya BSE metoduyla atom numarası kontrastı elde etmek isteniyorsa, mutlaka karbon kullanılmalıdır. Altın kaplama, elektriksel iletkenlik sağladığı gibi ayrıca organik malzemelerin incelenmesinde SE verimini artırır. Metaller üzerindeki oksit film tabakaları bölgesel boşalma problemleri doğurarak ayırma gücünün azalmasına sebep olurlar. Numunenin uygun çözeltiler içerisinde temizlemek veya altınla kaplamak suretiyle bu problem önlenir.

BSE metoduyla düzgün yüzeylerin metalografik incelenmesi için, geleneksel metalografide olduğu gibi, numune mekanik metotlarla parlatılır ve yüzey dağlanır.

Özet olarak; kullanışlı ve değişik uygulama metot ve alanlarına sahip SEM, hasar ve malzeme problemlerinin incelenmesinde iyi bir başlangıç noktası teşkil eder. İyi ayırma gücü ve yüksek alan derinliğine sahip olması sebebiyle bu sistem, özellikle pürüzlü yüzeylerin incelenmesinde çok kullanışlıdır. Ayrıca SEM parlatılmış ve dağlanmış düzgün yüzeylerden yüksek büyütmelemlerle malzemelerin mikroyapılarını gösteren görüntüler verir. Bir enerji dispersif X-ışınları dedektörü ile birlikte kullanıldığında SEM, incelenen alan içerisindeki farklı elementlerin dağılımlarını veya belli bölgelerin yarı-kantitatif kimyasal analizlerini verir.

3.11. Yarıiletkenlerin Öz direncinin İki Nokta Uç Yöntemiyle Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin öz direnç ölçümleri için en çok iki uçlu, dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken belli bir bölgedeki elektriksel potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemin temelidir. İki uçlu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir. İki uçlu 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 3.10).



Şekil 3.10. 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.

$$\rho = \frac{S}{l} \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (3.5)$$

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 uçları arasındaki uzaklıktır.

Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman (3.5) formülüyle hesaplanan öz direncin birimi ohm-cm olur. Öz direnç ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli voltmetreler kullanılmaktadır.

3.12. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Tayin Edilmesi

Yarıiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için, birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri Hall olayı yardımıyla Hall sabitinin (R_H) işaretinin

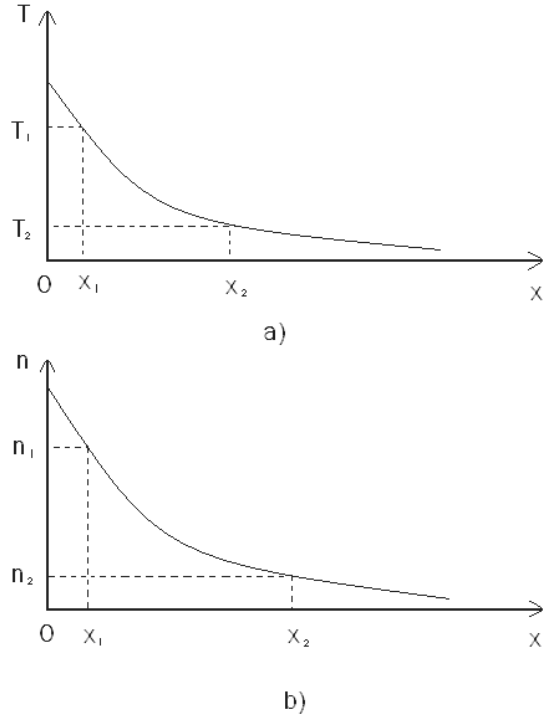
belirlenmesidir. Donor veya n-tipi yarıiletken için Hall sabitinin işareti negatiftir, akseptör veya p-tipi yarıiletken için Hall sabitinin işareti pozitifdir.

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 3.11.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 3.11.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 gradyenti 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.

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 uç kullanılır. Probun biri (T_1) ısıtılmakta (yaklaşık 200–300°C ye kadar) ikinci ucunun sıcaklığı (T_2) oda sıcaklığında tutulmaktadır. n-tipi yarıiletkende elektronlar daha sıcak (T_1) ucu

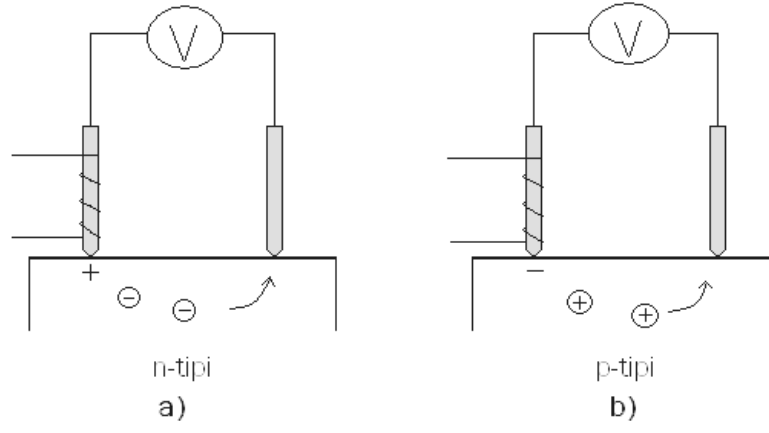
civarından, oda sıcaklığında (T_2) tutulan ucun yönünde hareketlenmektedirler. Neticede, daha sıcak ucun civarındaki yarıiletken bölgesinin elektrik kutbu pozitifdir ve bu işaret devredeki voltmetre ile kaydedilmektedir (Şekil 3.12a). p-tipi yarıiletkenlerde ise tersine, daha sıcak ucun elektrik kutbu negatif olmaktadır (Şekil 3.12b).



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

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.

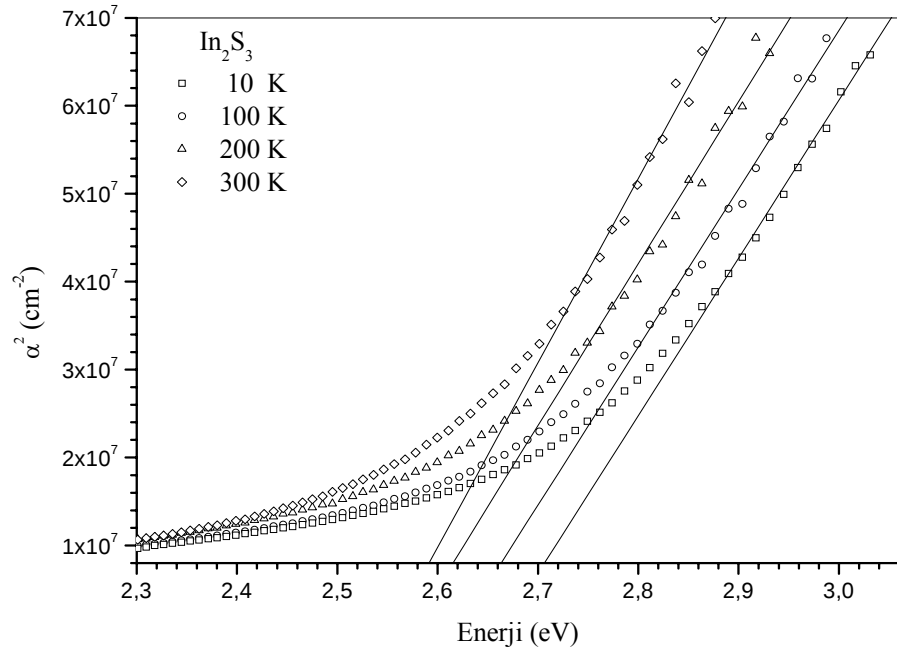


Şekil 3.12. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.

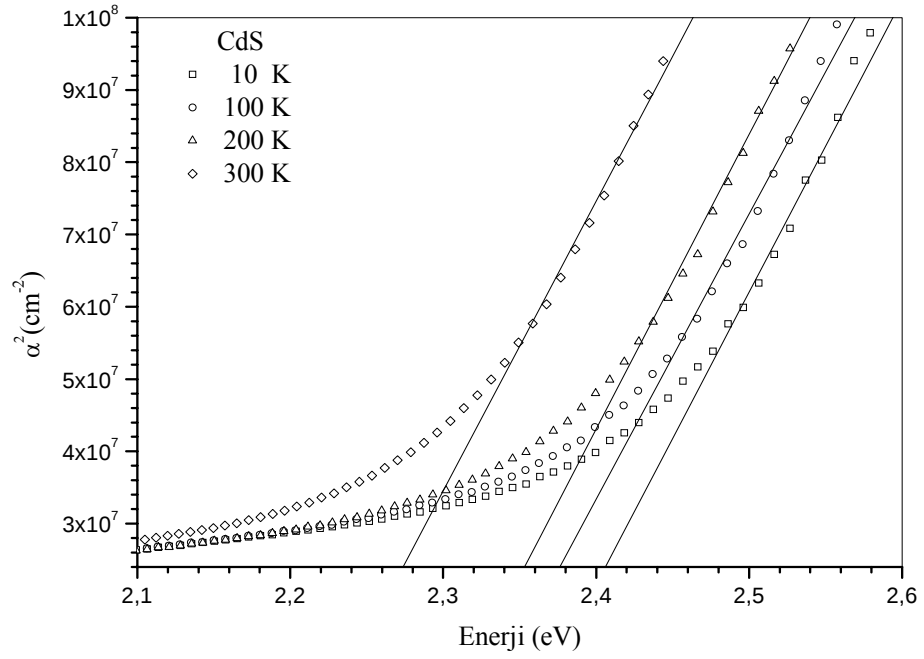
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Yarıiletken İnce Filmlerinin Soğurma Ölçüleri

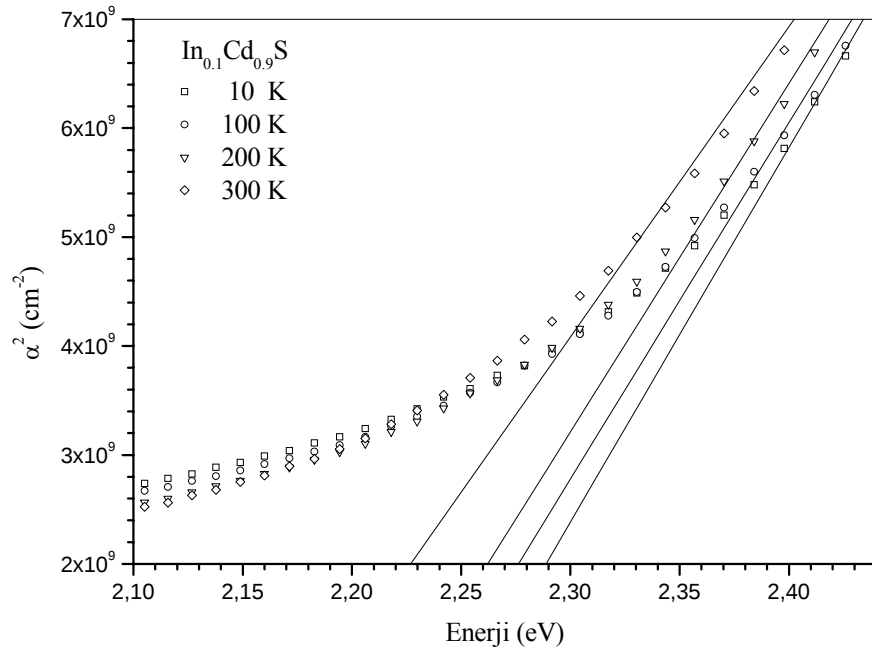
In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinin soğurma ölçüleri ± 0.3 nm hassasiyete sahip Perkin Elmer UV/VS Lambda 2S spektrometresi ile alındı. Sıcaklığa bağlı ölçümler için Edwards marka kapalı devre Helyum kroystat kullanıldı. Sıcaklık 10-320 K aralığında 10 K adımlarla Lake Shore marka sıcaklık kontrolü ünitesi sayesinde 0.05K hassasiyetle ayarlandı. Sıcaklığın filmler üzerinde hemen etkisini göstermesi amacıyla filmlerle tutucu arasına ışığı engellemeyecek şekilde ısı iletim yağı sürüldü ve sıcaklığın tam olarak dengeye gelebilmesi için her ölçüm sıcaklığında 10 dakika beklenildi. Şekil 4.1-15’de In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklarda $\alpha = [A(h\nu - E_g)^{1/2}] / h\nu$ denkleminde göre çizilmiş α^2 (cm^{-2})’ye karşı enerji (eV) grafikleri verilmiştir.



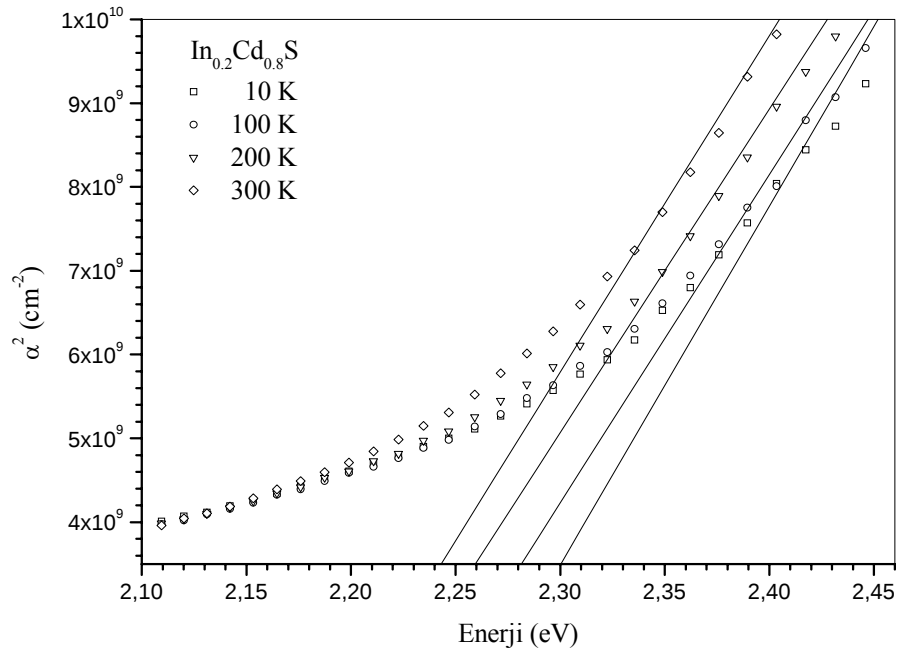
Şekil 4.1. In_2S_3 ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi



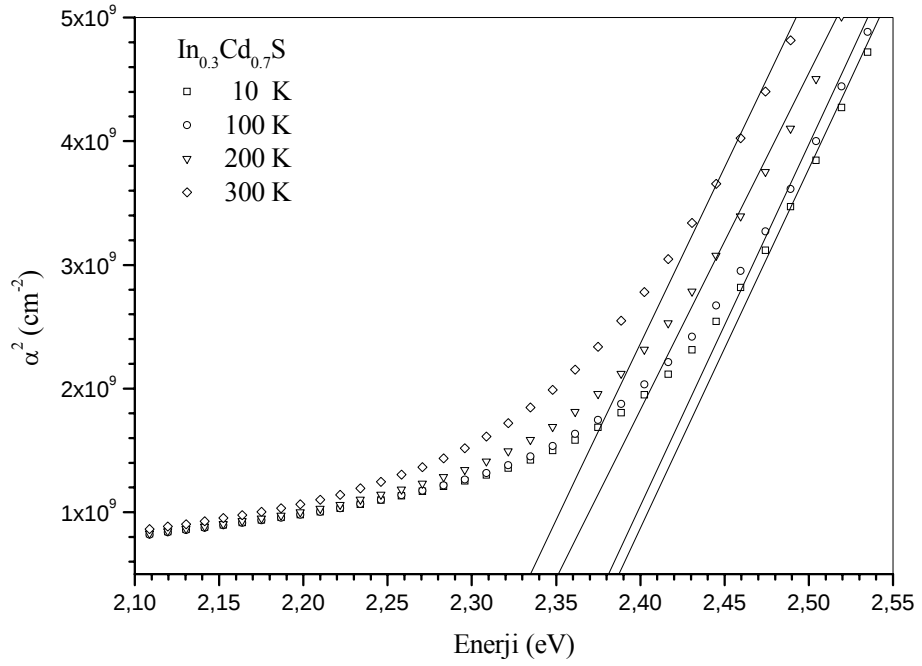
Şekil 4.2. CdS ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi



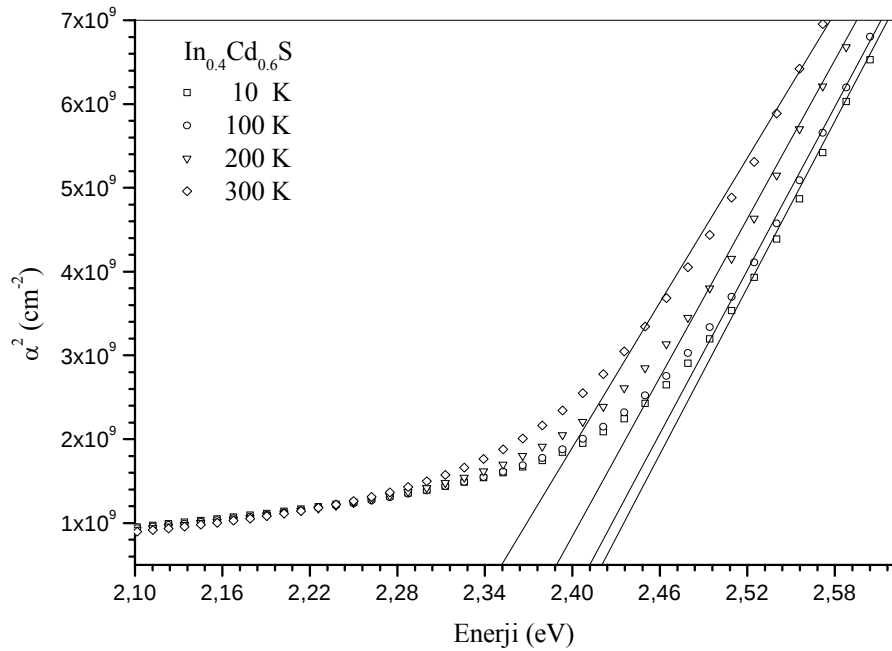
Şekil 4.3. $\text{In}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



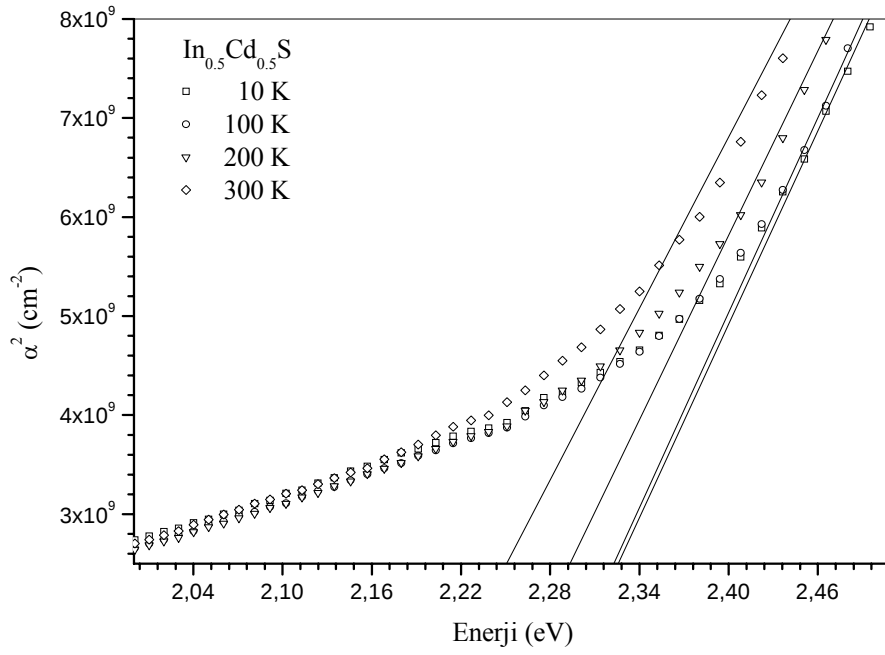
Şekil 4.4. $\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



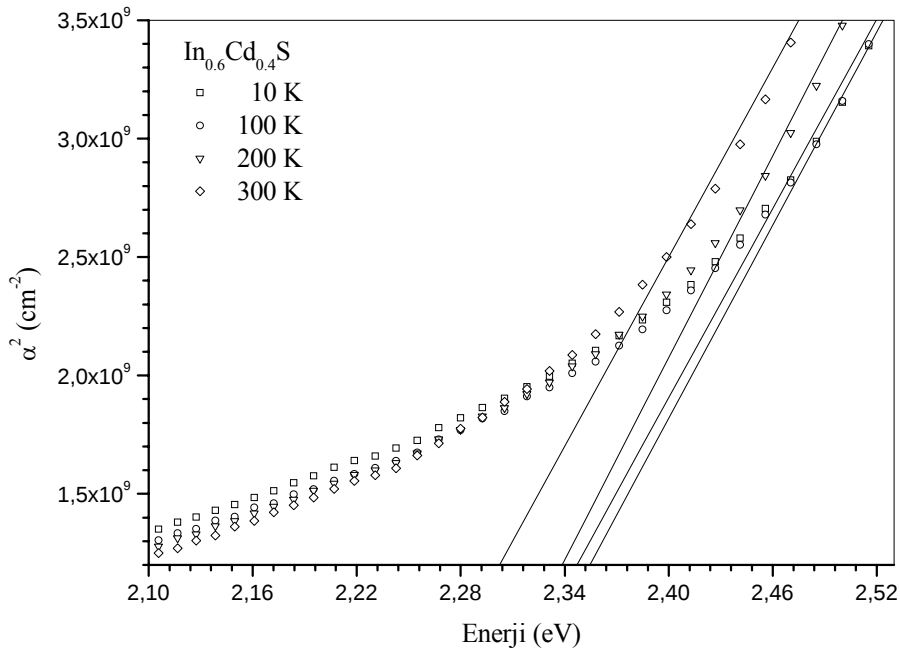
Şekil 4.5. $\text{In}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



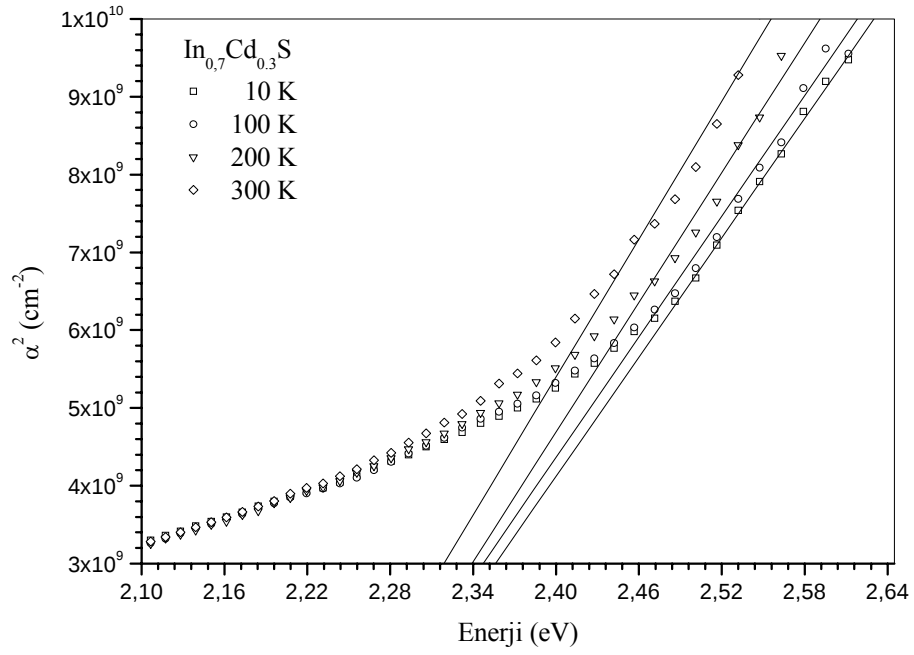
Şekil 4.6. $\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



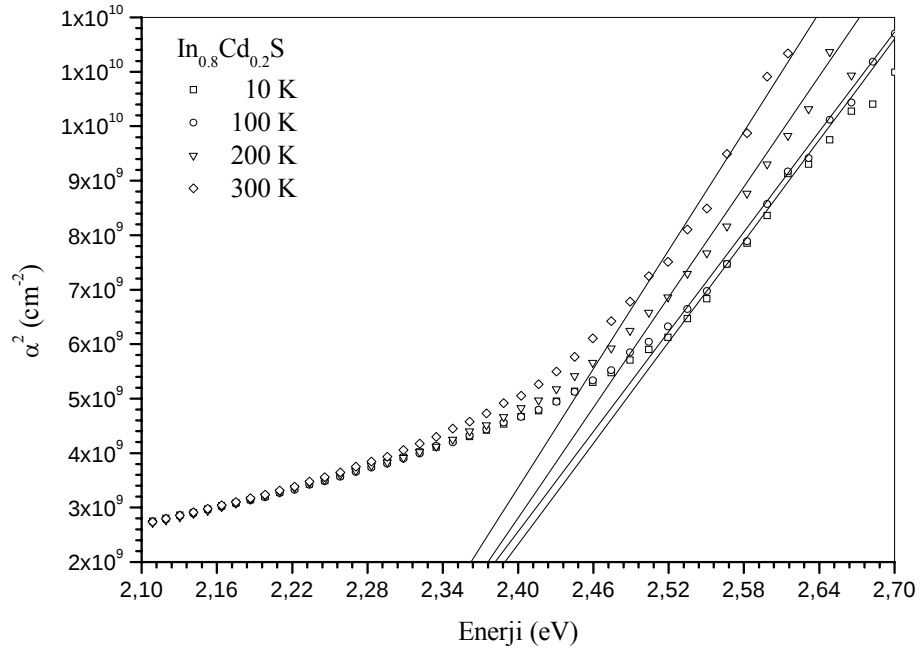
Şekil 4.7. $\text{In}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm⁻²) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



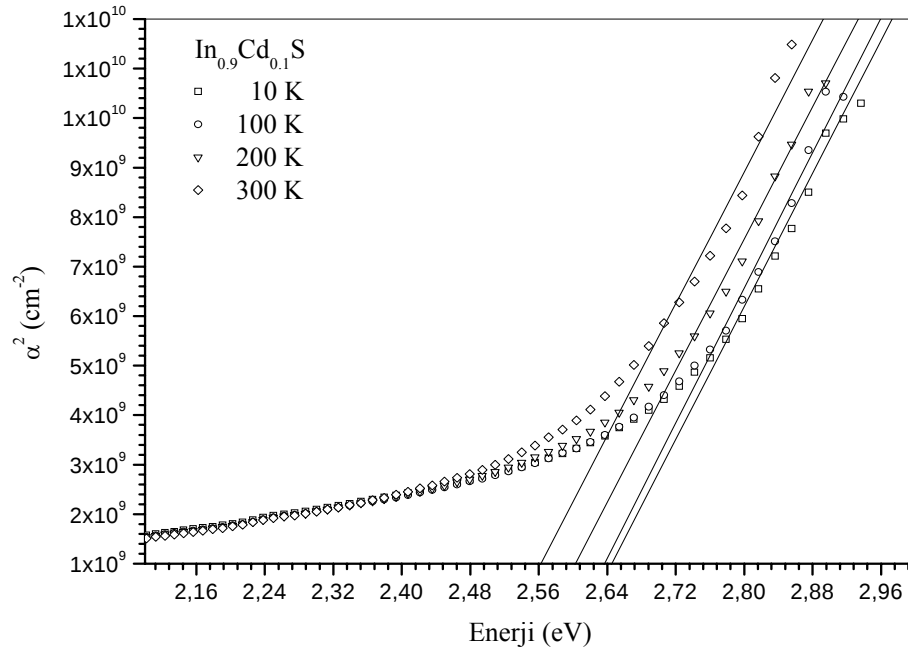
Şekil 4.8. $\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm⁻²) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



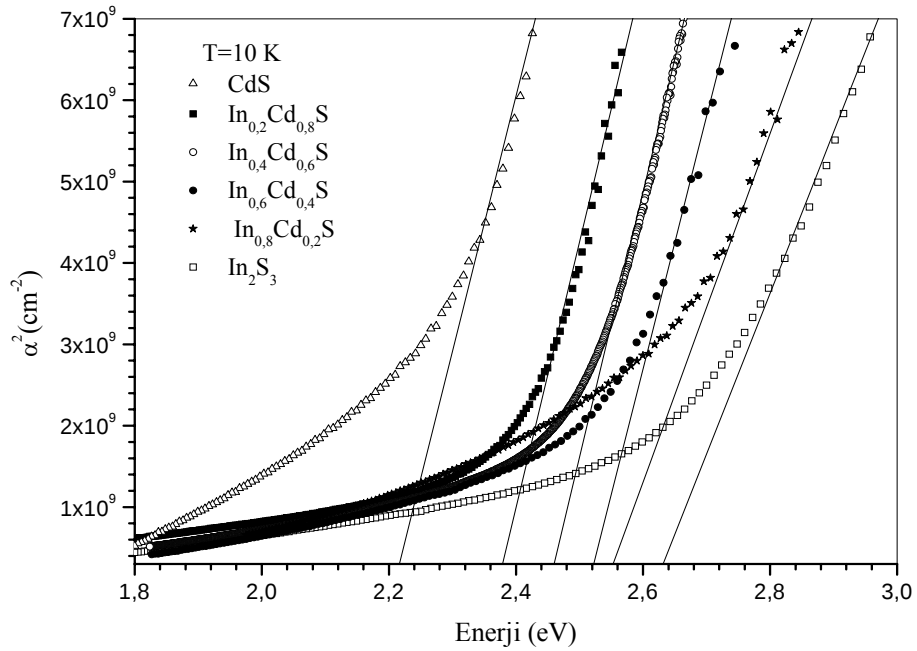
Şekil 4.9. $\text{In}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



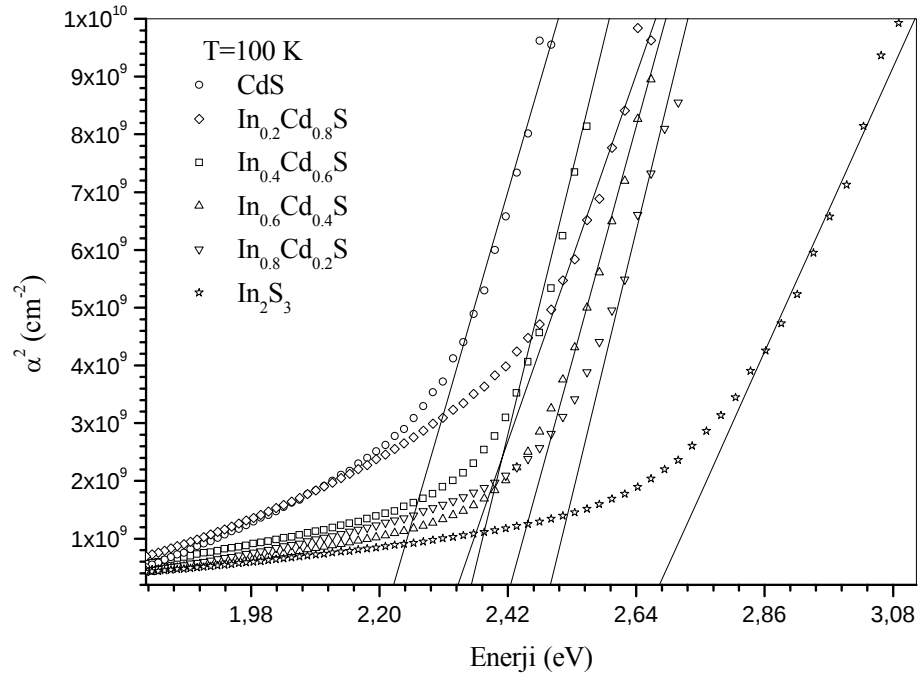
Şekil 4.10. $\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



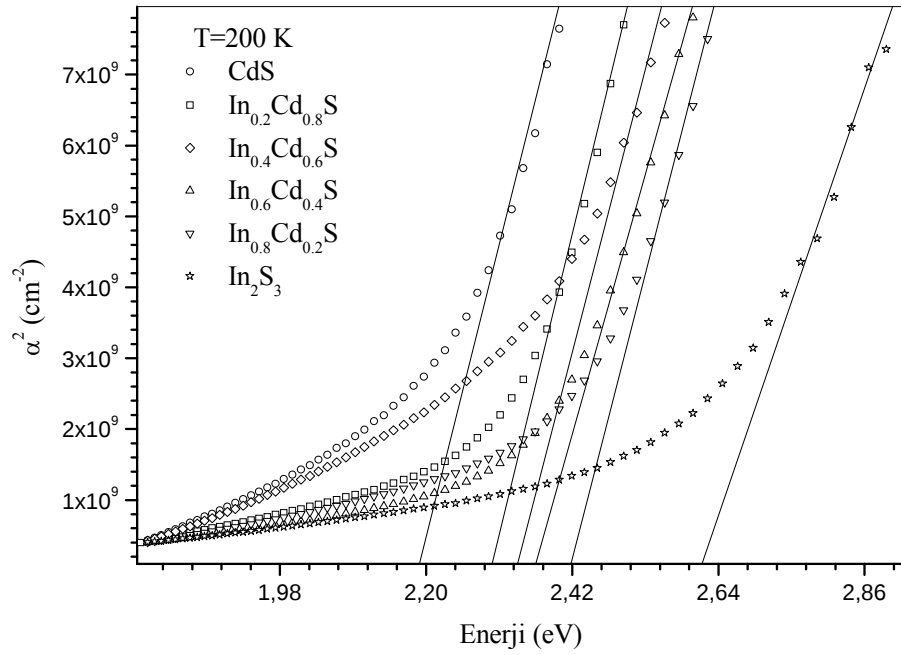
Şekil 4.11. $\text{In}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{S}$ ince filminin farklı sıcaklıklardaki α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



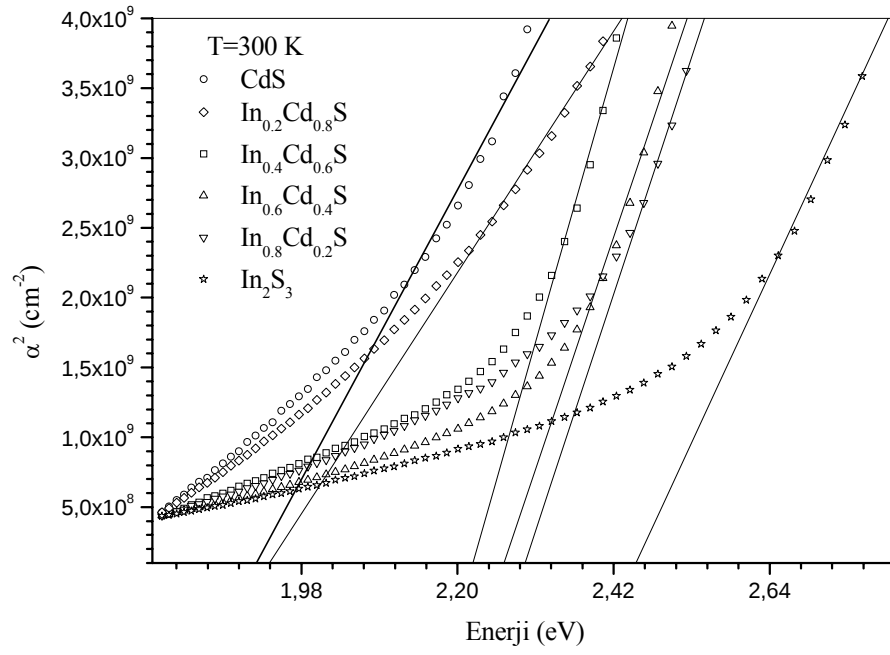
Şekil 4.12. 10 K sıcaklığında ki In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinde α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



Şekil 4.13. 100 K sıcaklığında ki In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinde α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



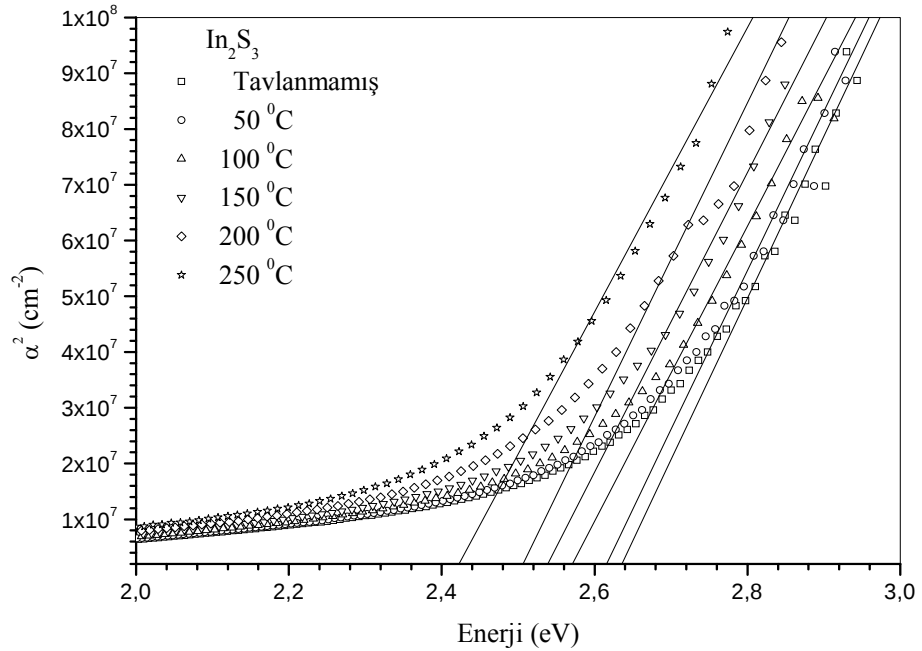
Şekil 4.14. 200 K sıcaklığında ki In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinde α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



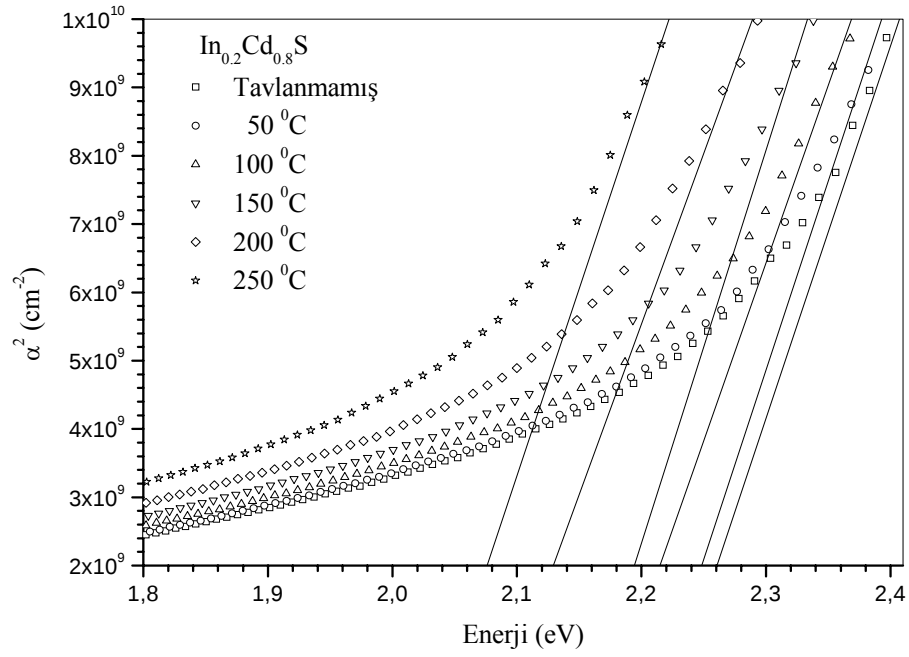
Şekil 4.15. 300 K sıcaklığında ki In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinde α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi

4.1.1. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinin soğurma ölçüleri üzerinde tavlamanın etkisi

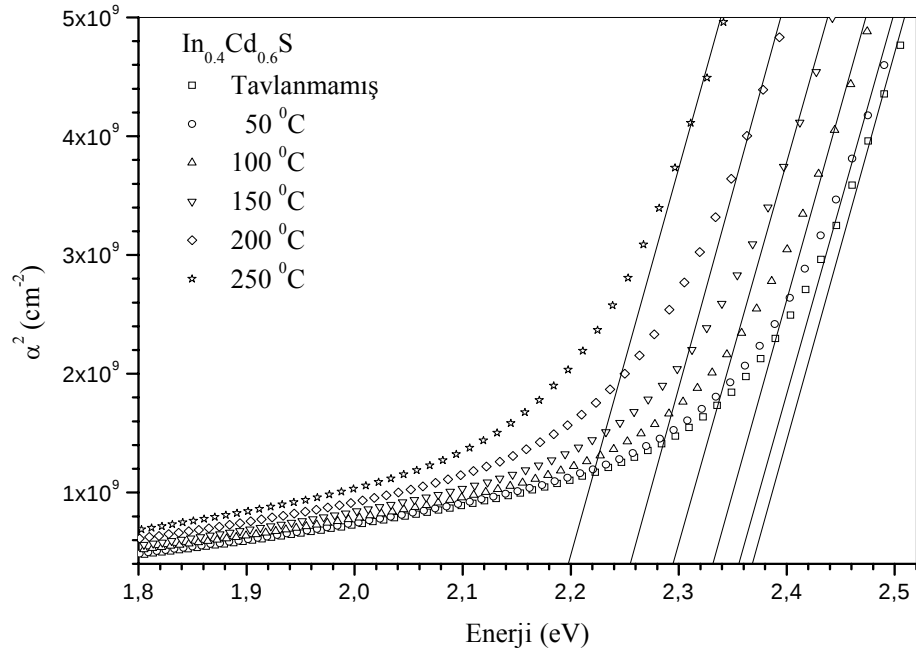
In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinden tavlama yapılmadan alınan soğurma ölçümlerinden sonra tavlama işlemi tüm filmlere uygulandı. Filmler cam üzerinde yapıştırılan bant üzerine en iyi şekilde büyüdüklerinden dolayı taban malzeme üzerindeki bant tavlama sıcaklığının en fazla 250°C de 5 dakika olarak alınabildi, yapılan deneylerde görüldü ki, bu sıcaklıktan fazla sıcaklık ve sürelerde yapılan tavlama işleminde filmler yanmaktadır. Şekil 4.16-21’de In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinde tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm^{-2})’ye karşı enerji (eV) grafikleri verilmiştir.



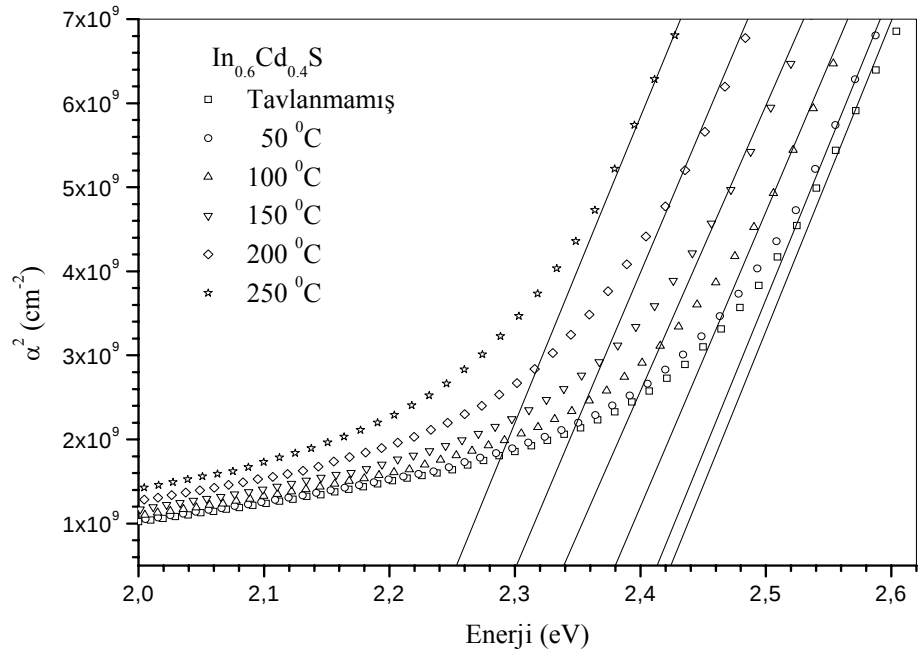
Şekil 4.16. In_2S_3 ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



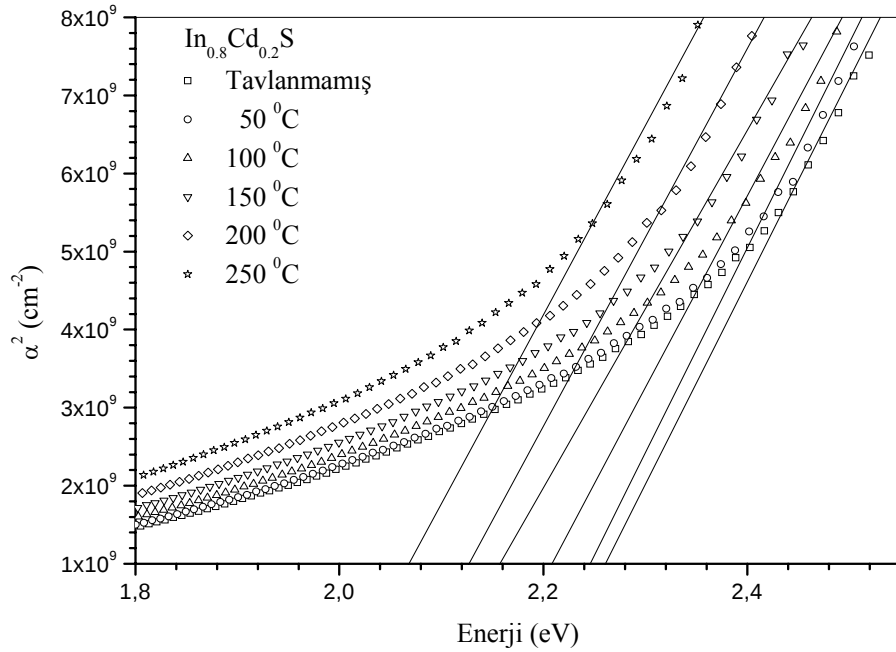
Şekil 4.17. $\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi



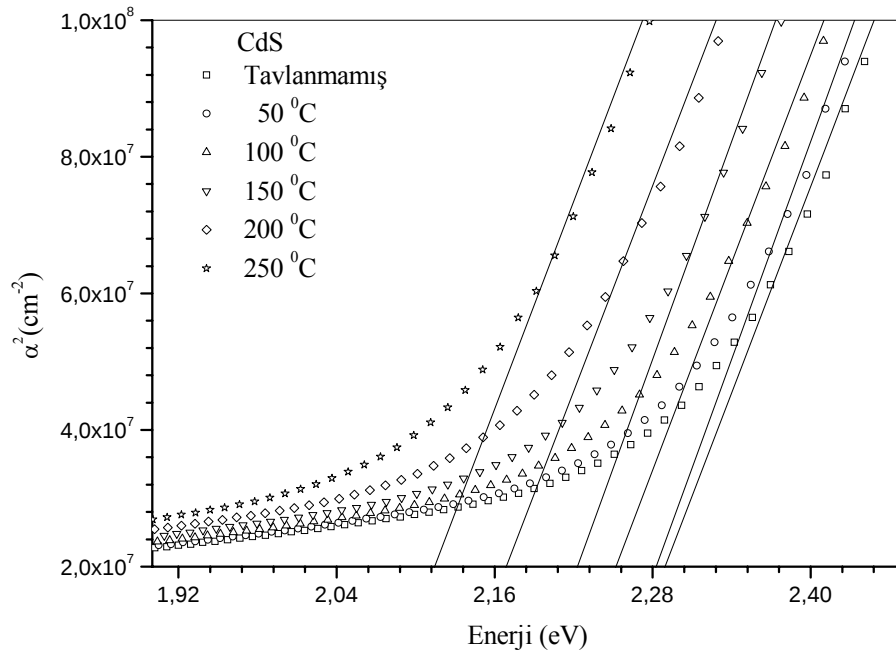
Şekil 4.18. $\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$ ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



Şekil 4.19. $\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm⁻²) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



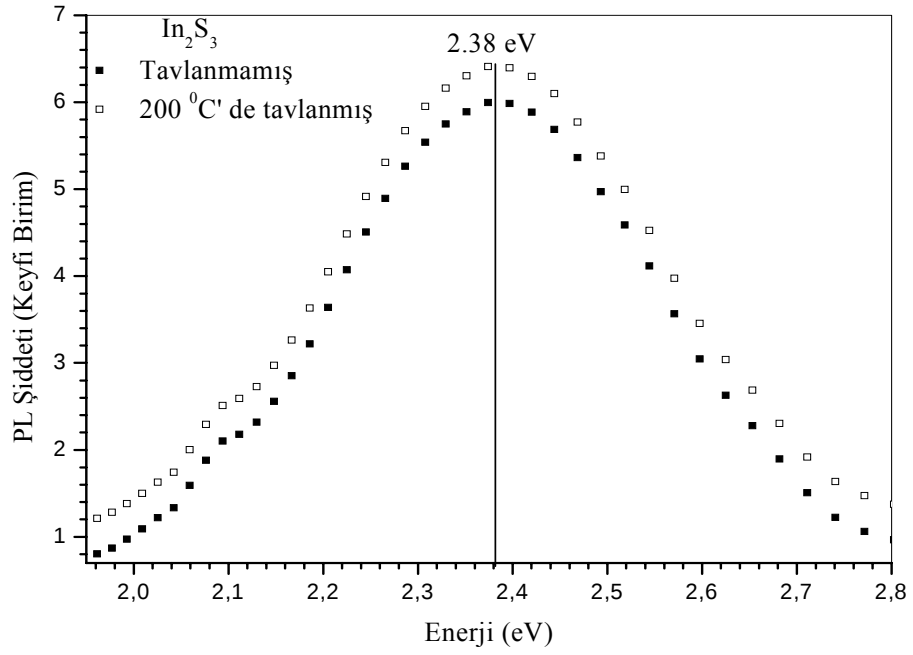
Şekil 4.20. $\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$ ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm⁻²) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.



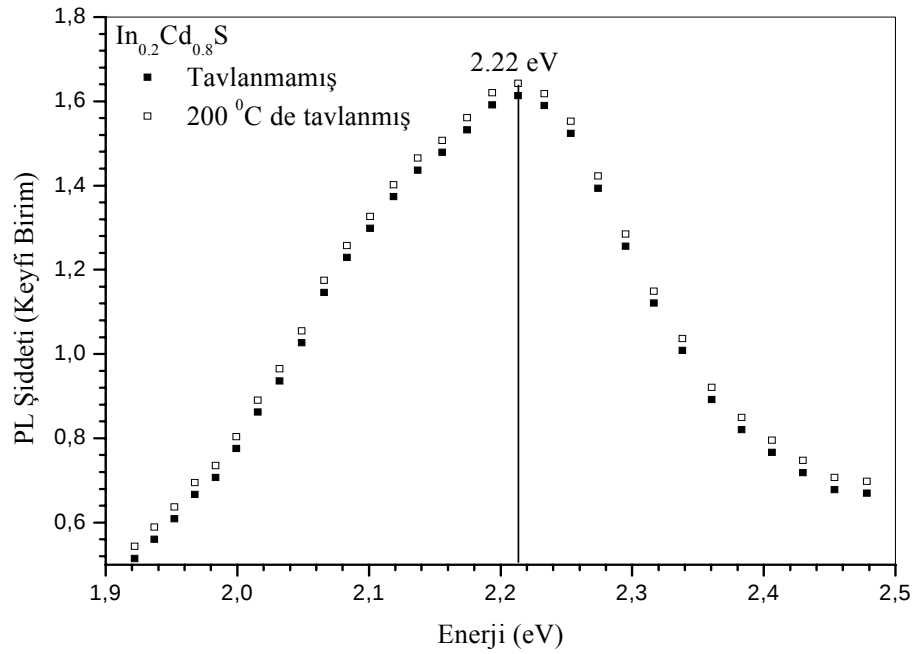
Şekil 4.21. CdS ince filminde değişik tavlama sıcaklığına bağlı olarak α^2 (cm^{-2}) nin enerjiye (eV) bağlı değişimi.

4.2. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Yarıiletken İnce Filmlerinin Fotolüminesans Ölçüleri

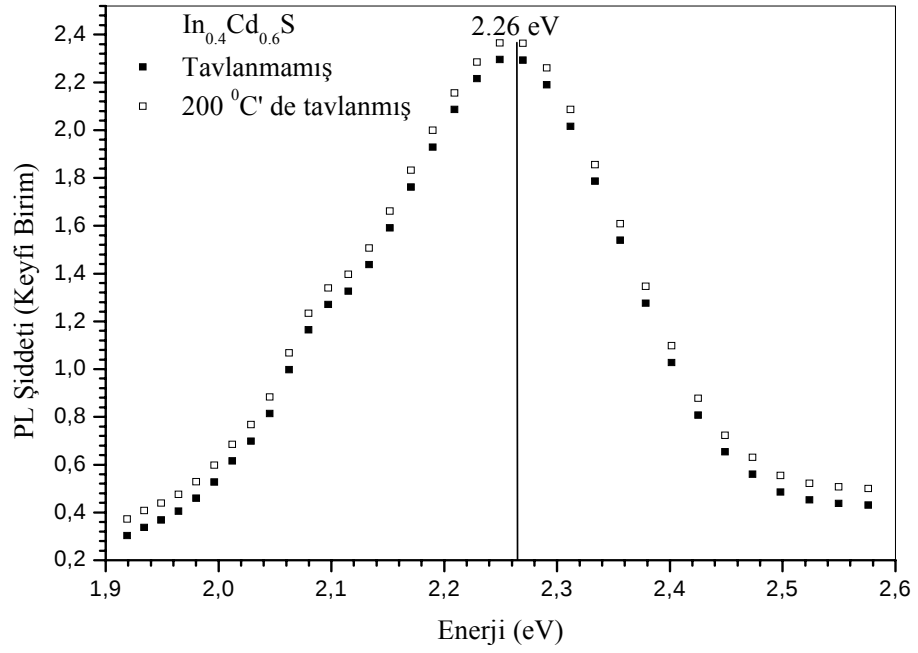
Fotolüminesans(PL) ölçümleri için Shimadzu RF-5301 PC Spektroflorofotometre cihazı kullanılmıştır. Kullanılan sistemin blok diyagramı Şekil 4.22’de verilmiştir. Lazer kaynağından gelen fotonlar ayna yardımıyla mekanik ışık kesiciye yansıtılır. Gelen lazer ışınının UV dalga boyunu geçiren ince kenarlı bir mercekle odaklanması gerekmektedir. Işık kesiciden çıkan ışık, kesicinin dönme hızına bağlı olarak belli frekanslarda ve kare dalga modülasyonunda oluşarak yarıiletken numunenin bulunduğu vakumlu bir optik hazne olan kryostata gelir. Kryostat pencereleri UV bölgesindeki ışınların geçebileceği safir camı gibi nitelikli camlardan yapılır. Sistem, AD/DA çeviri kartı ve uygun güç kaynağı kullanılarak spektrometredeki kırınma ağının açılma hız kontrolünde bilgisayar kontrollü step motoru kullanılıp 220-900nm arasındaki spektrum aralığı bilgisayar ekranından gözlenecek şekilde tasarlanmıştır. Deneyin yapılışında karanlık ortam sağlanmış ve spektrometre ortam ışığından yalıtılmıştır. Spektrometreye optik filtreden süzülerek gelen fotolüminesans yayını spektrometre içindeki çukur



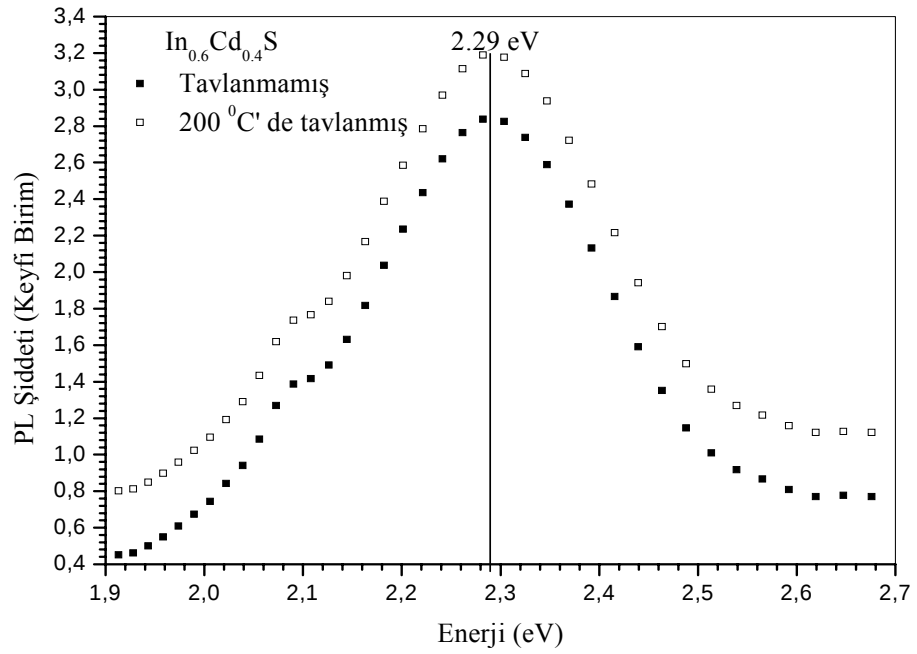
Şekil 4.23. Tavlanmamış ve tavlanmış In_2S_3 ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu



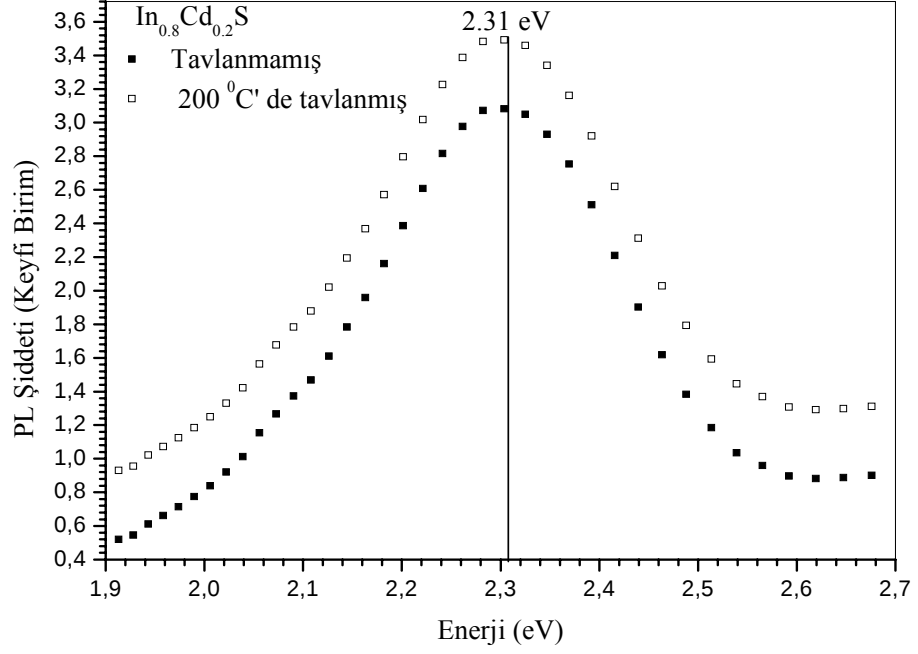
Şekil 4.24. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu.



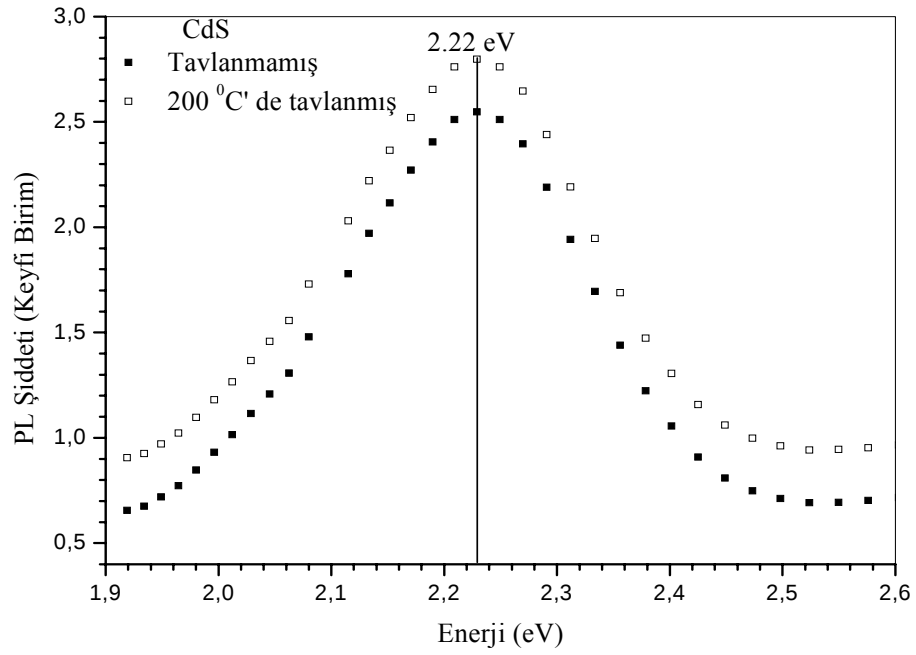
Şekil 4.25. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$ ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu.



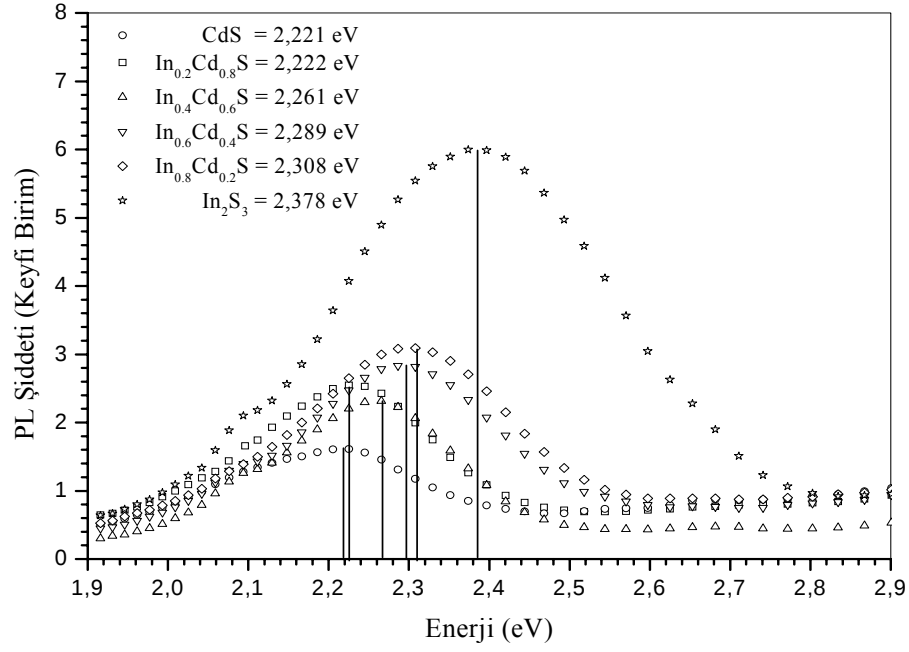
Şekil 4.26. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu.



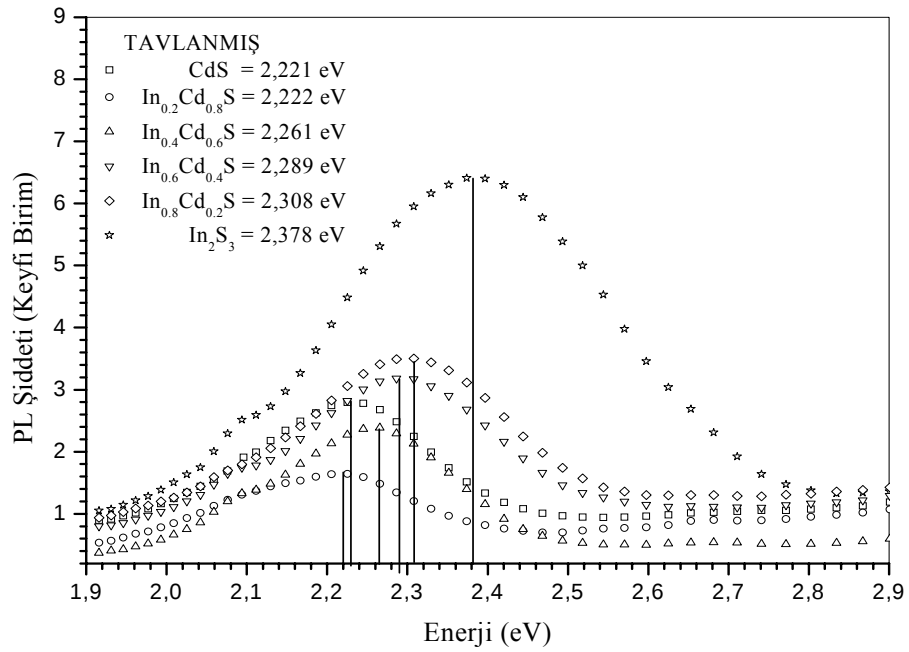
Şekil 4.27. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$ ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu.



Şekil 4.28. Tavlanmamış ve tavlanmış CdS ince filmlerinde fotolüminesans spektrumu



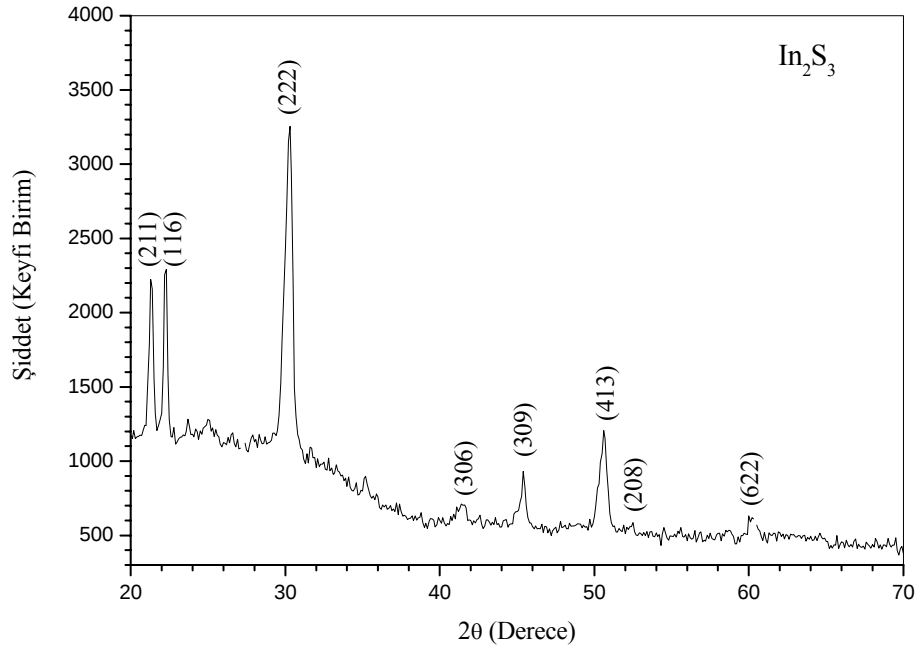
Şekil 4.29. Oda sıcaklığında tavlanmadan alınmış In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin fotolüminesans spektrumu.



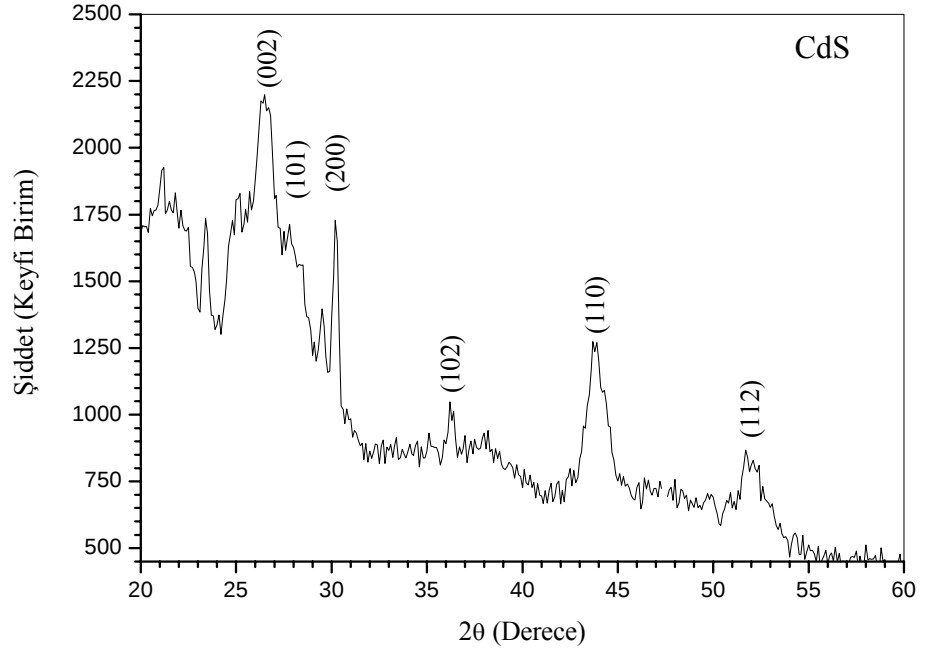
Şekil 4.30. Oda sıcaklığında 200°C 'de tavlandıktan sonra alınan In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin fotolüminesans spektrumu.

4.3. . In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Yarıiletken İnce Filmlerinin X-Işını Kırınım Ölçüleri

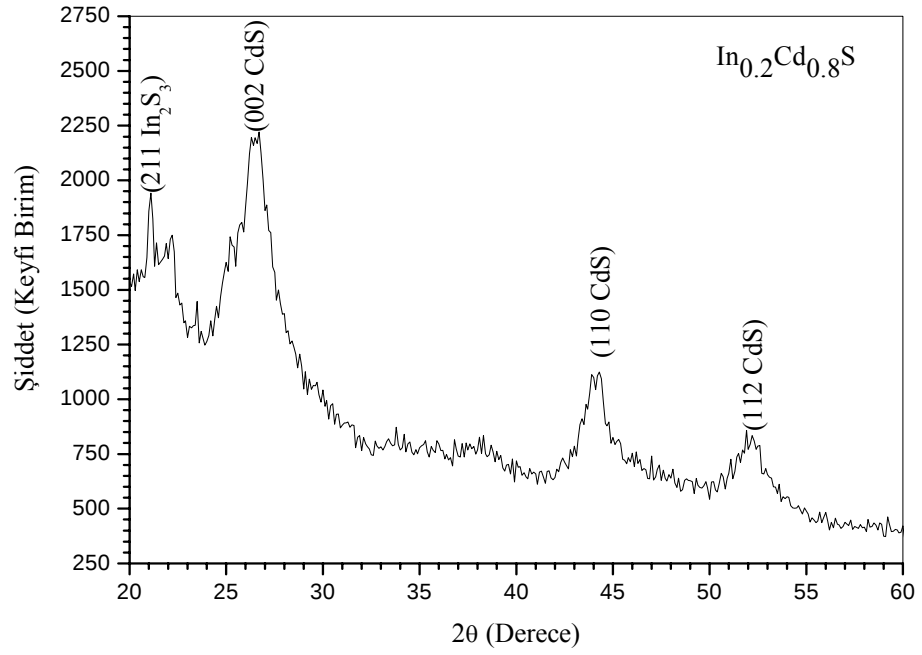
In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin kristal yapı tayinleri, Cu K α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) dalga boyuna sahip X-ışını kullanan Rigaku 2200D/Max marka X-ışını kırınım cihazıyla $2\theta=20\text{-}100^\circ$ aralığında 0.1° lik adımlarla alındı. Şekil 4.31-36'da In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ yarıiletken ince filmlerinin X-ışını kırınım verileri verilmektedir.



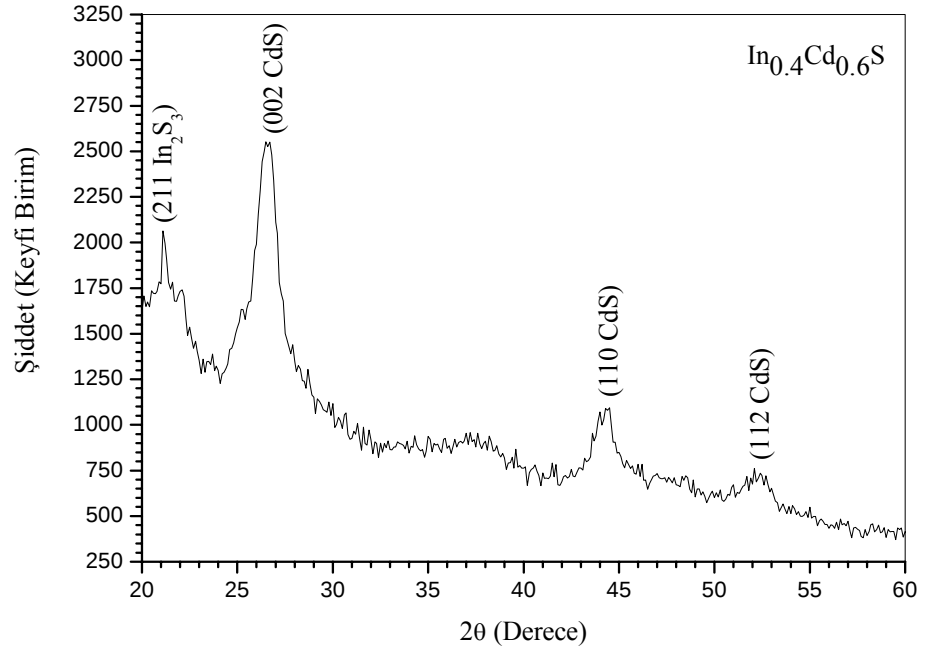
Şekil 4.31. In_2S_3 yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri.



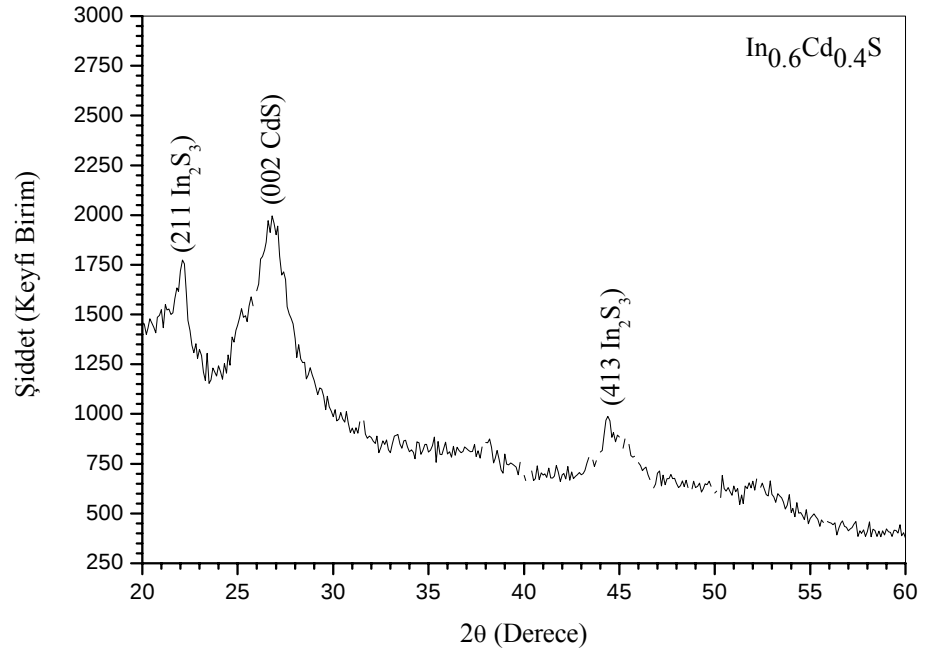
Şekil 4.32. CdS yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri



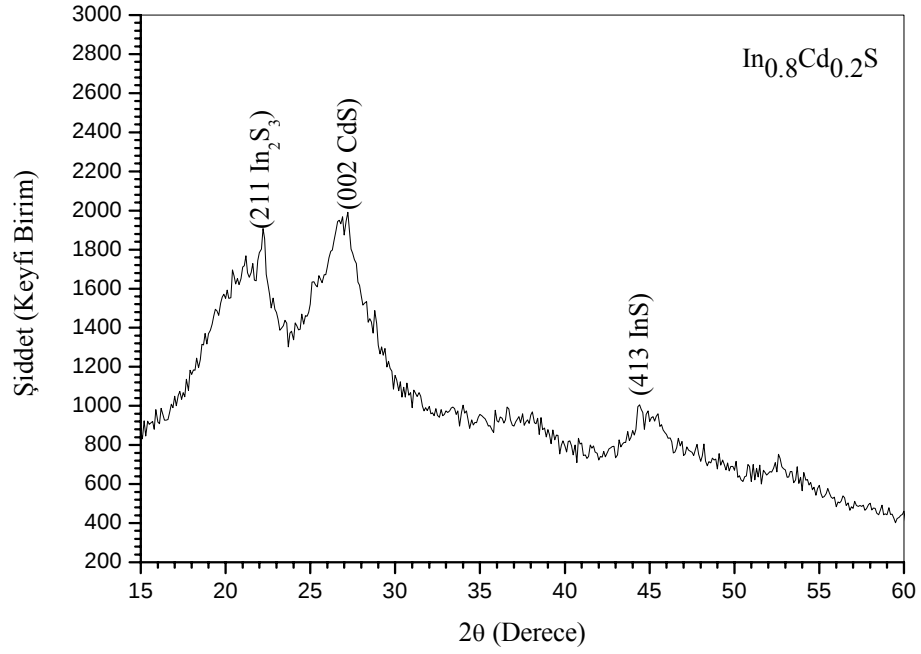
Şekil 4.33. $\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri



Şekil 4.34. $\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$ S yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri.



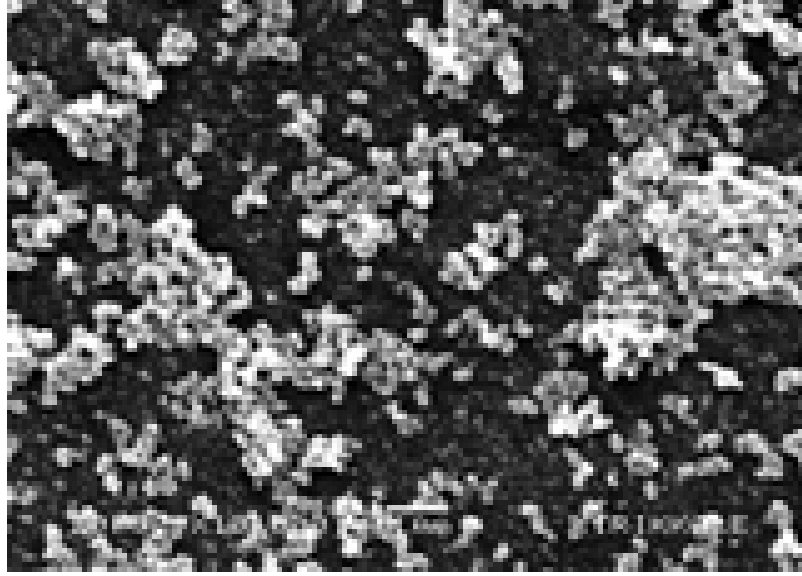
Şekil 4.35. $\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ S yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri



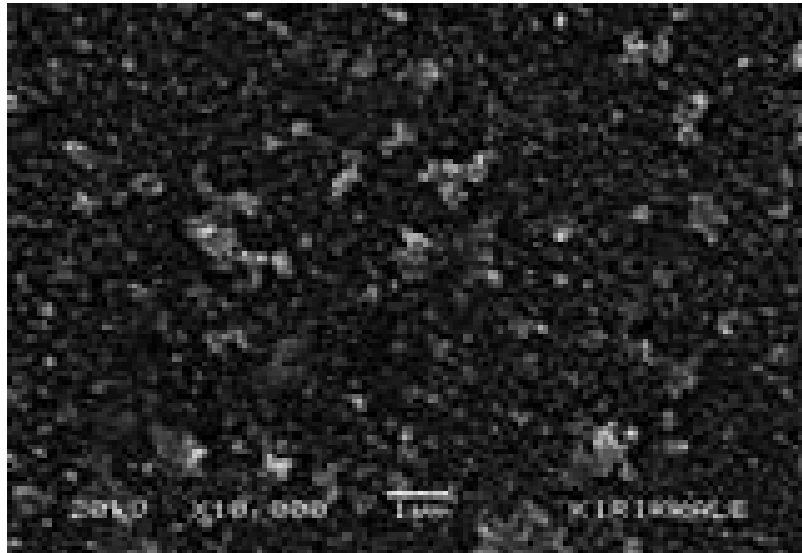
Şekil 4.36. $\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$ S yarıiletken ince filminin X-ışını kırınım verileri

4.4. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ İnce Filmlerinin Yüzey Görüntüleri

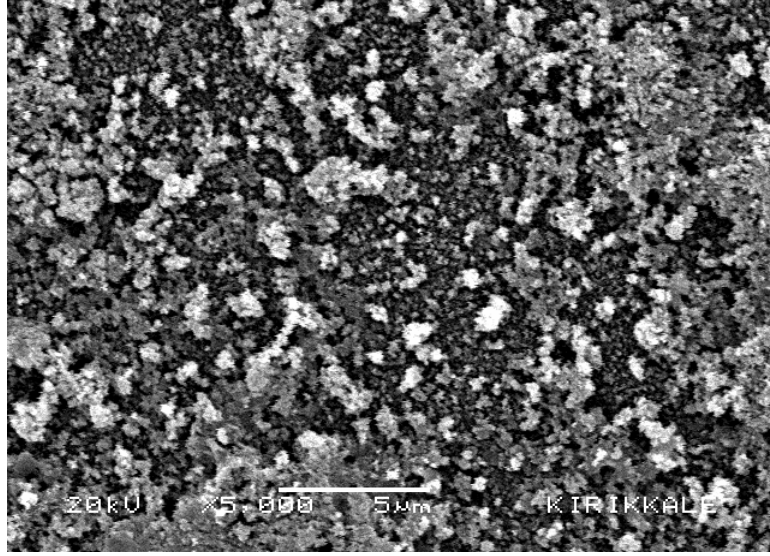
In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinde yüzey görüntüleri numune yüzeyleri altın-palladyum alaşımı ile kaplandıktan sonra ikincil elektron görüntüleri çekildi. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin yüzey görüntüleri Şekil 4.37-41’de verilmektedir.



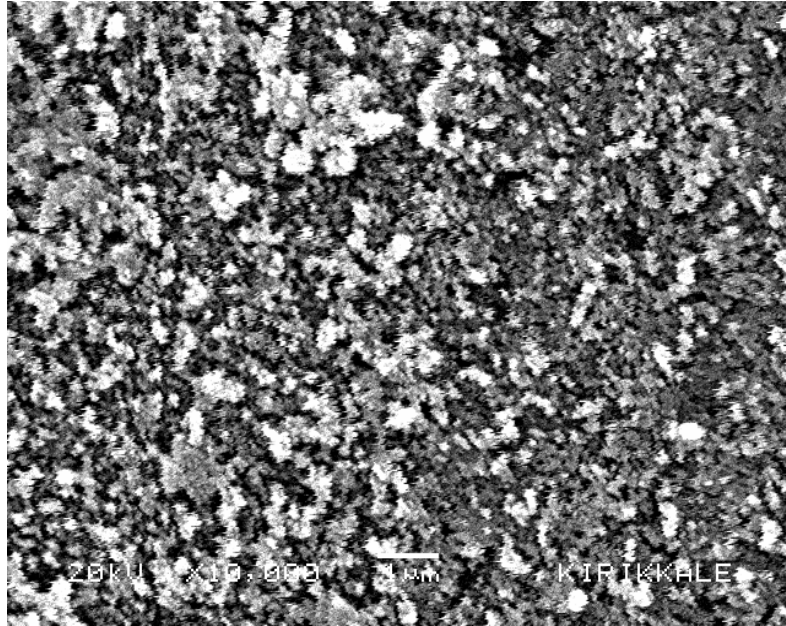
Şekil 4.37. 320 nm kalınlığındaki CdS filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü



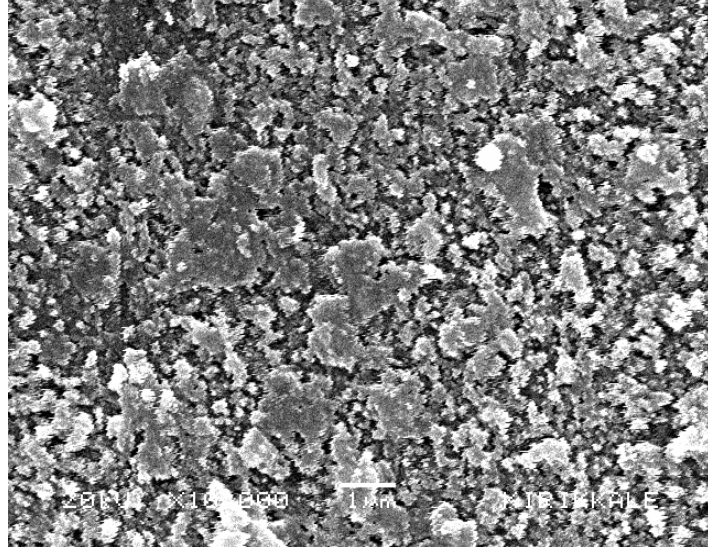
Şekil 4.38. 330 nm kalınlığındaki In₂S₃ filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 4.39. 325 nm kalınlığındaki In_{0.7}Cd_{0.3}S filminin 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü.



Şekil 4.40. 335 nm kalınlığındaki In_{0.5}Cd_{0.5}S filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.

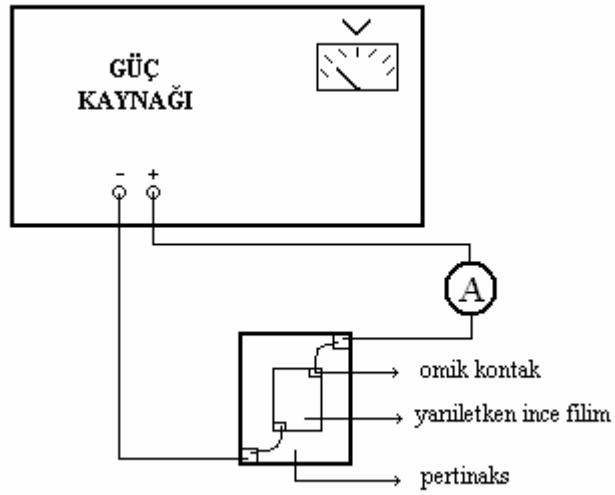


Şekil 4.41. 340 nm kalınlığındaki $\text{In}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.

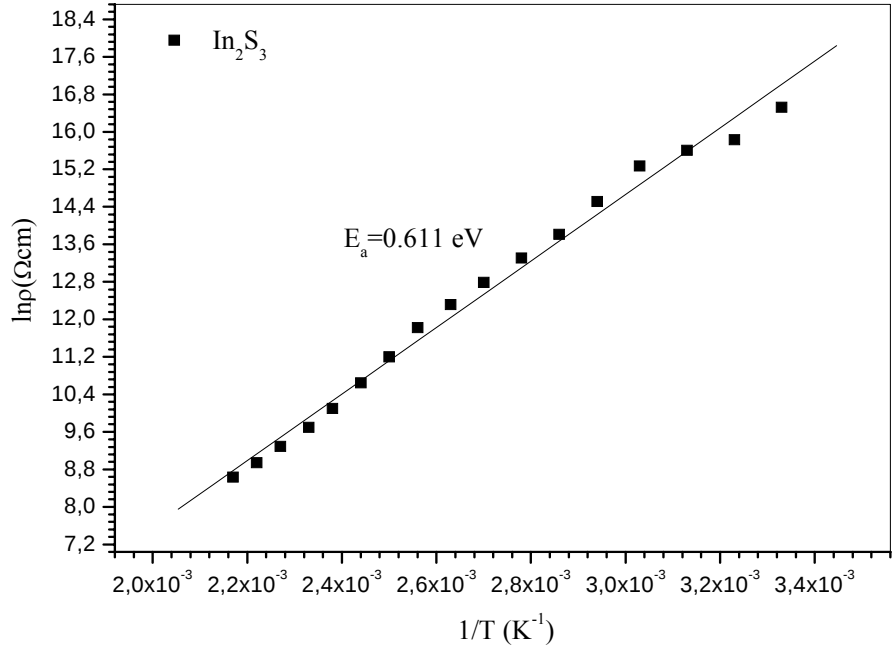
4.5. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ İnce Filmlerin Elektriksel Ölçümleri

Büyütülen In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerin öz direncini ölçmek için iki nokta uç yöntemi kullanıldı. Büyütülen filmler ilk olarak, belli bölgelerindeki bakır kısımları, hidroklorik asit (HCl) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) karışımı kullanılarak baskı devresi çıkarılan bakır pertinaks üzerine yapıştırıldı. Sonra numune ve pertinaks üzerine Şekil 4.42’de gösterildiği gibi kontaklar yapılarak kapalı devre soğutma sistemi içerisine yerleştirildi. Sistem 300K sıcaklığına getirildi ve 1 ve 2 numaralı kontaklardan numuneye 100V sabit gerilim uygulanarak numune üzerinden geçen akım ölçüldü. Akım ölçme işlemi $0,000001\mu\text{A}$ hassasiyetine sahip Keithley 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 bağlılığı incelendi. Ayrıca her bir film için gerilim

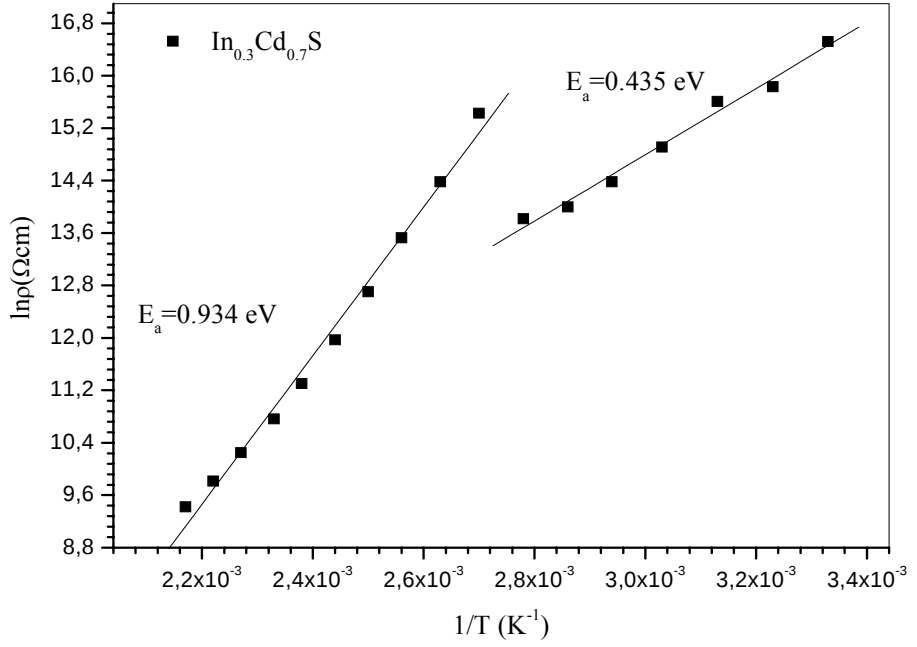
değeri 10 V'dan 100 V a kadar 10 V luk adımlarla artırılarak numune üzerinden geçen akım ölçüldü. Şekil 4.42'de öz direnç ölçümlerinin yapıldığı deney düzeneği görülmektedir. Tavlama işleminin öz direnç üzerindeki etkisini incelemek için 200⁰C'de tavlanan numunelerde aynı işlem tekrarlandı. Şekil 4.43-53'de In₂S₃, CdS ve In_{1-x}Cd_xS yarıiletken ince filmlerinde denklem 2.27'ye göre sıcaklığa bağlı öz direnç ve oda sıcaklığındaki akım voltaj değişimleri verilmektedir.



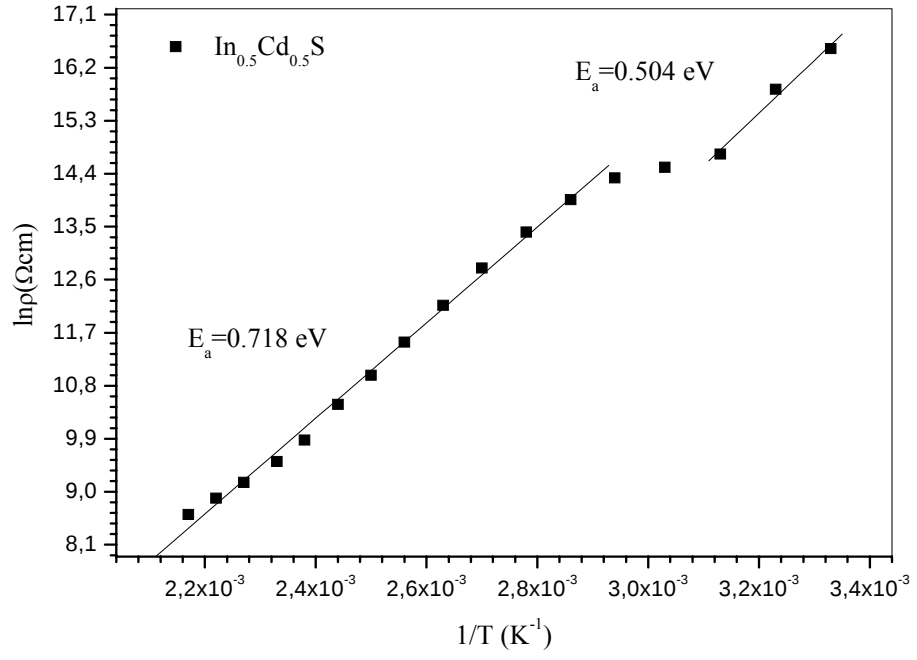
Şekil 4.42. İki uçlu yöntemle öz direnç ölçümü için kurulan deney düzeneği



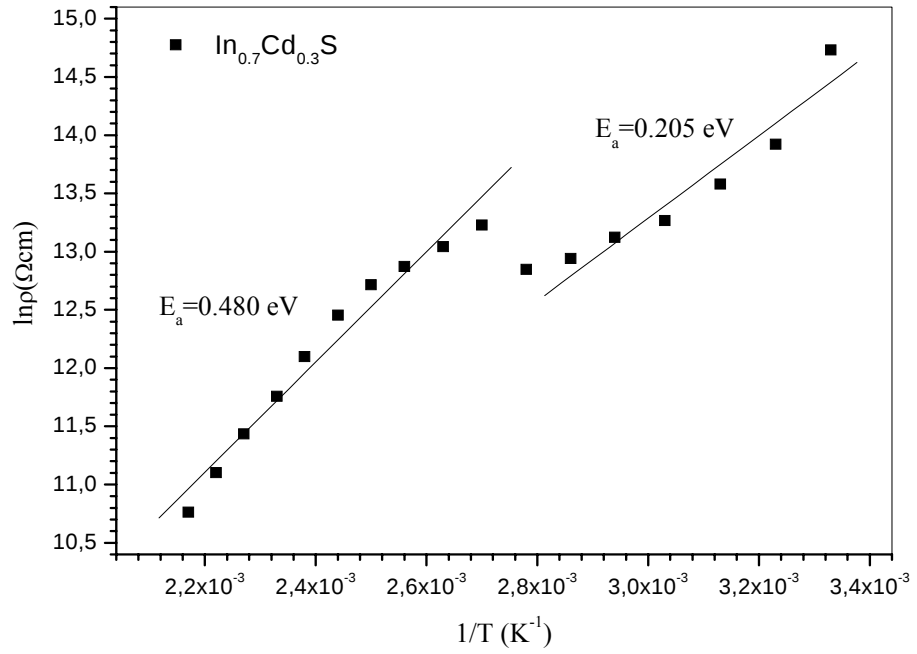
Şekil 4.43. In_2S_3 ince filminin sıcaklığa bağlı özdirenç değişimi.



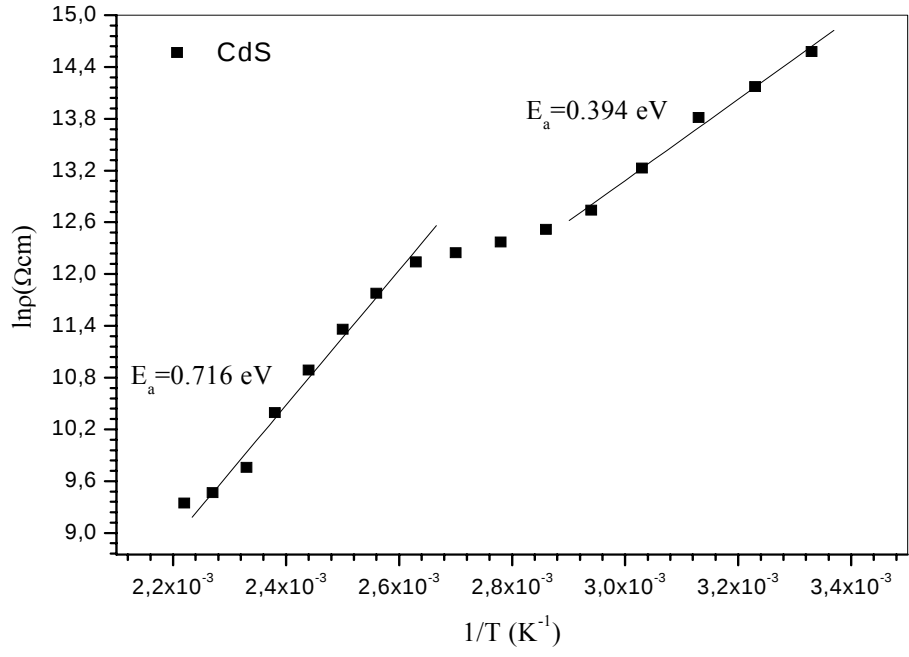
Şekil 4.44. $\text{In}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ ince filminin sıcaklığa bağlı özdirenç değişimi



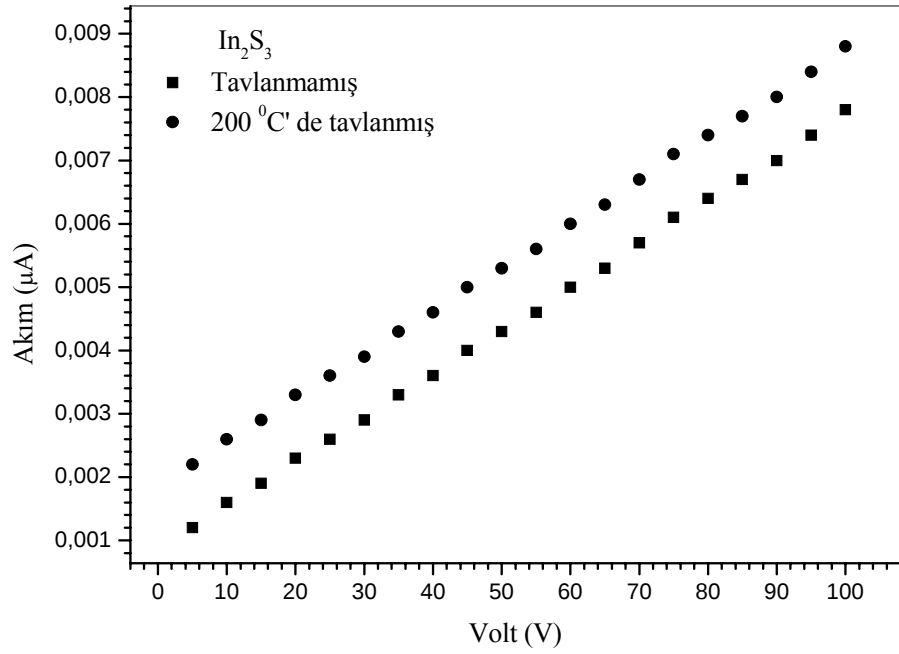
Şekil 4.45. $\text{In}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ince filminin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi.



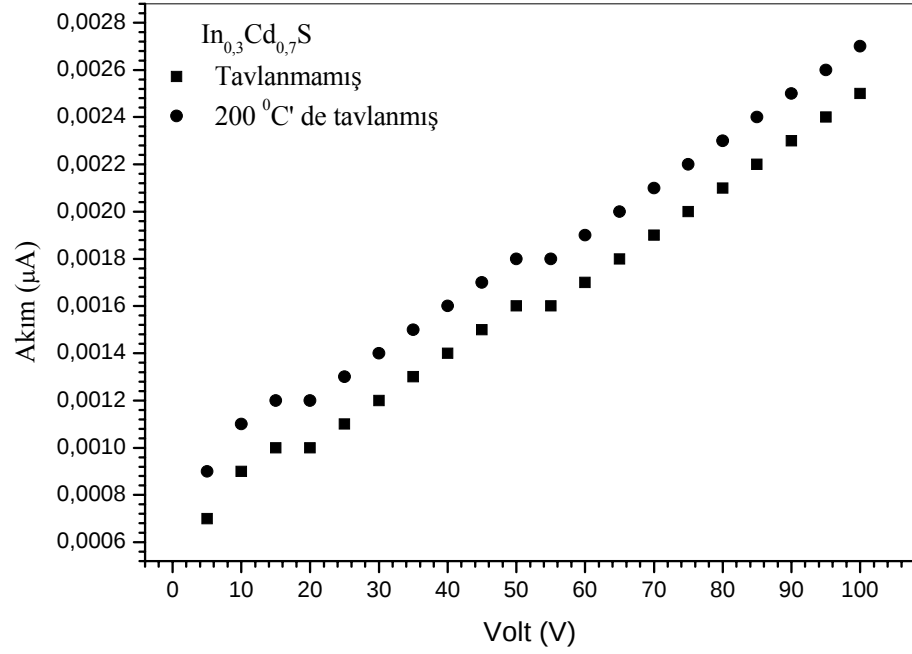
Şekil 4.46. $\text{In}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$ ince filminin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi.



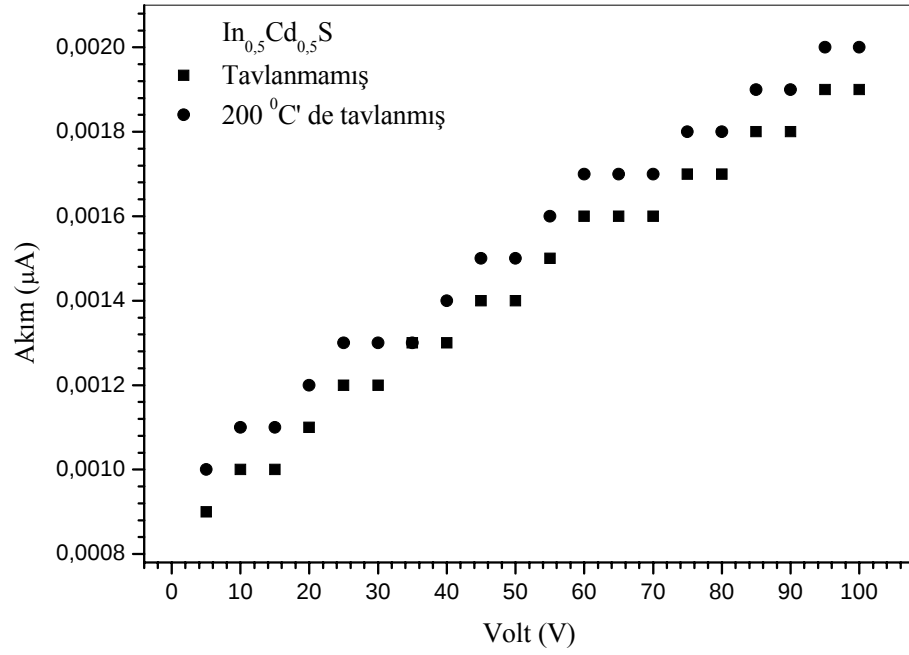
Şekil 4.47. CdS ince filminin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi.



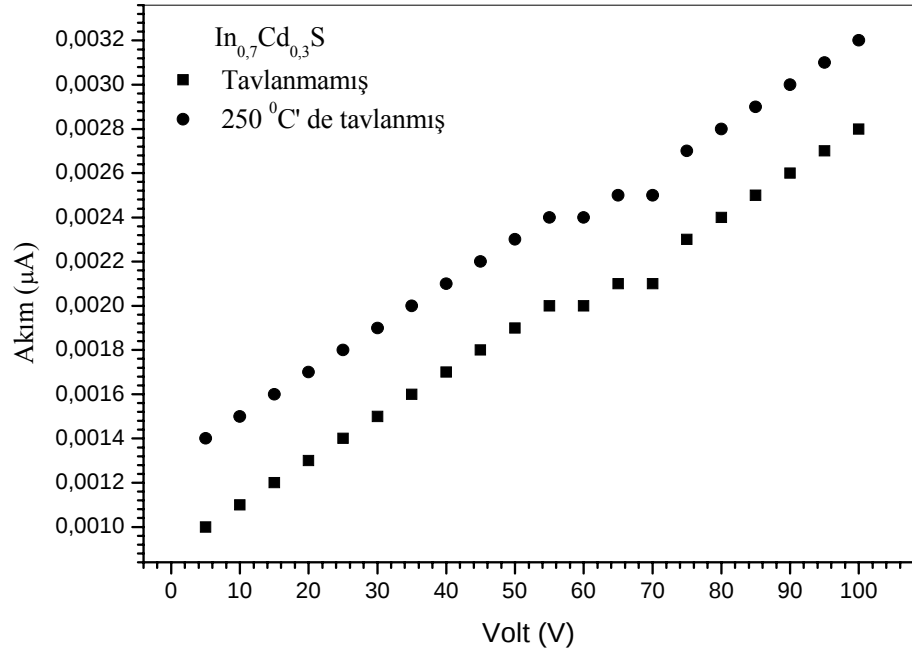
Şekil 4.48. Tavlanmamış ve tavlanmış In_2S_3 ince filminde akım voltaj değişimi



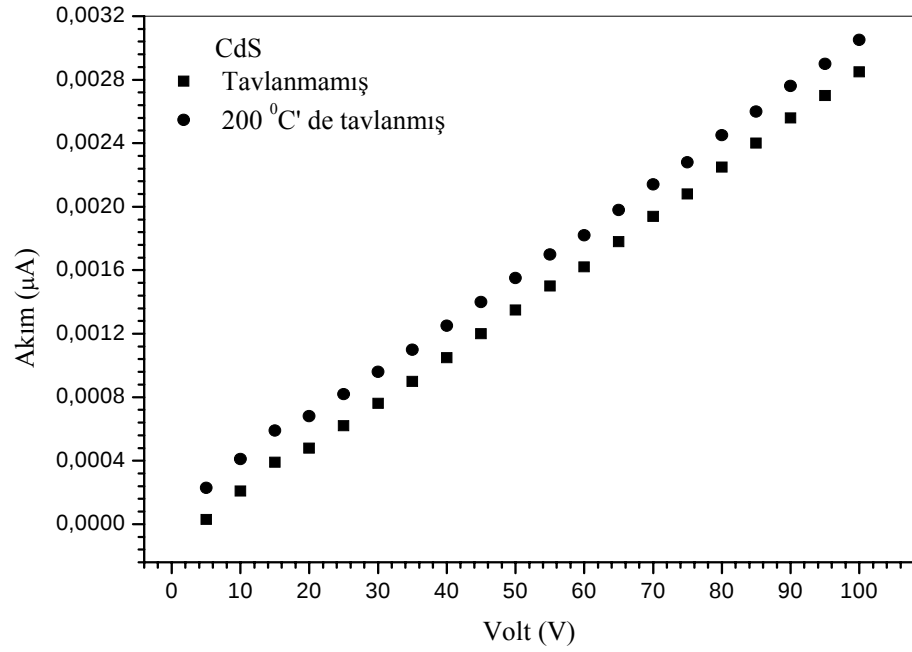
Şekil 4.49. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ ince filminde akım voltaj değişimi



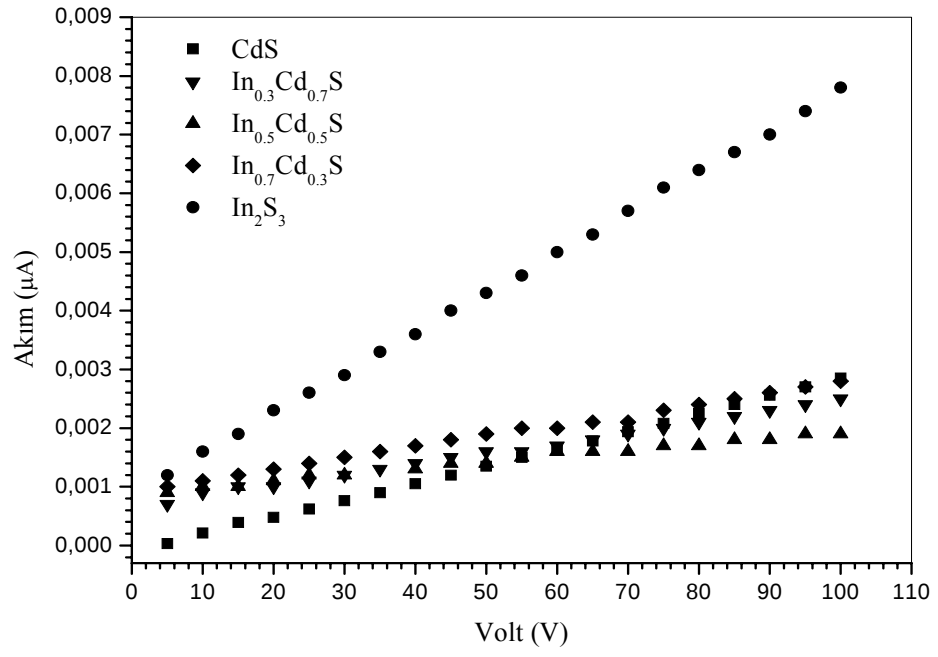
Şekil 4.50. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ince filminde akım voltaj değişimi.



Şekil 4.51. Tavlanmamış ve tavlanmış $\text{In}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$ ince filminde akım voltaj değişimi.



Şekil 4.52. Tavlanmamış ve tavlanmış CdS ince filminde akım voltaj değişimi



Şekil 4.53. In₂S₃, CdS ve In_{1-x}Cd_xS ince filmlerinde akım voltaj değişimi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada; In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS yarıiletken ince filmleri, uygulanabilirliği ve kontrol edilebilen parametreleri açısından, ucuz ve basit olması nedeniyle SILAR tekniği ile büyütüldü. Büyütme esnasında kullanılacak çözeltilerin molaritesinin ve pH'sının en uygun değeri için öncelikle SILAR metodu olmak üzere bu konu ve bu ince filmler hakkındaki tüm literatür çalışmaları en iyi şekilde incelendi ve yapılan pek çok deney sonucunda en uygun değerler belirlendi. Hazırlanan çözeltilere daldırma süreleri ve döngü sayılarına birçok deney sonucunda karar verildi. In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler Çizelge 3.1-3'de verilmektedir. 0.5cmx0.5cm boyutlarında hazırlanan cam, safir, quartz, pyrex gibi taban malzemeler üzerine doğrudan oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda bu filmler büyütülmeye çalışıldı ancak yapılan pek çok deney başarısızlıkla sonuçlandı. Bunun üzerine camların bir yüzeyi bantla kaplandı ve en uygun filmlerin bu yüzeye büyüdüğü görüldü. Bunun nedeni, bir yüzeyi bant ile kaplanmış cam taban malzemeler diğer tüm taban malzemelere göre daha çok elektronegatif özellik göstermesidir. Büyütülecek olan tüm filmlerde bir yüzeyi bantlı taban malzemeler ilk olarak katyonik çözeltiler içerisine daldırıldıkları için buradan gelen (+) yüklü iyonların yüzeye tutunması elektrostatik çekim kuvveti sayesinde çok daha fazla olmaktadır ve filmler çok kaliteli olarak büyümektedirler. In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS yarıiletken ince filmlerinin büyütülmesi işlemi sırasında tüm filmler için pek çok taban sıcaklığı uygulandı. Kristal numunelerde tanecik büyüklüğünün küçük olması nokta kusurlar gibi çeşitli kusurların varlığına neden olmaktadır. Bu kusurların varlığı XRD, öz direnç, fotoluminesans ve soğurma ölçümlerinden görülebilir. XRD ve fotoluminesans piklerinin oldukça yayvan olması, öz direncin normal değerinden yüksek olması ve yasak enerji aralığının olması gereken değerinden farklı olması bu kusurların varlığını göstermektedir. Normal olarak, yüzey atomlarının mobilitesi yüksek taban sıcaklığı ile artırılabilir ve termodinamik olarak kararlı filmler elde edilebilir. Yüksek taban sıcaklığında büyütülen bu filmlerin kristalleşmesinde ki artış uygun bir kristal yönelimine izin veren etkili mobilite artışı nedeniyledir. Aşırı yüksek taban sıcaklığının uygulanması termodinamik olarak kararsız

filmlerin büyümesine neden olmaktadır. Aşırı taban sıcaklığında filmler aşırı büyürler ve yüksek taban sıcaklığı nedeniyle film yüzeyinden atomların yeniden buharlaşabilmektedir. Bu da yeni kusurların oluşması anlamına gelmektedir. Artan taban sıcaklığı ile yüzey pürüzlülüğü, tanecik büyüklüğü ve moleküllerin hidrodinamik hareketi artmaktadır. Aşırı taban sıcaklığı tanecik büyüklüğünü iyice artırır ve tanecikler birleşerek yığınları oluştururlar. Bu yüzden artan taban sıcaklığı ile yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Düşük taban sıcaklığı taneciklerin oluşumuna yol açan moleküllerin difüzyonunu ve mobilitelerini azaltır. Filmlerin büyütme işlemi sırasında uygulanan daha yüksek taban sıcaklıklarında filmlerin büyüme süreleri çok kısalmış ancak bu hızlı büyüme taban malzeme üzerine kristalleşme şeklinde değil de tortu halde birikme şeklinde olmaktadır. Bu yüzden taban sıcaklığı sıcaklık kontrol ünitesi sayesinde $27\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutuldu. Hava kaması metoduyla bu filmlerin kalınlıkları hesaplandı. Bu işlem sırasında bir yüzeyi bant kaplı cam taban malzemesi referans olarak kullanıldı ve kırmızı, sarı ve yeşil ışık altında öncelikle bu taban malzemeden kaynaklanan aydınlık saçaklar pek çok kez sayılarak ortalaması alındı. Daha sonra üzerinde film bulunan malzemenin aydınlık saçakları yine aynı ışıklar altında pek çok kez sayılarak ortalaması alındıktan sonra referans malzemenin aydınlık saçak sayısı ortalamasından çıkarılarak gerçek aydınlık saçak sayısı bulundu. Bulunan aydınlık saçak sayısı formül 3.4'te yerine yazılarak film kalınlıkları ve standart sapma hata hesabı yapıldı. Film kalınlıkları çizelge 5.1 de verilmektedir. Çizelgede verilen kalınlık değerlerine göre SILAR döngü sayısı 50 olduğundan döngü sayısı başına yaklaşık ortalama olarak 6,58 nm kalınlığında büyümektedirler. Büyüme hızı oranı 0.044 nm/sn'dir. Bu sonuç Ranjith *et al.* ve Mane *et al.* tarafından elde edilen değer ile uyum içerisindedir. SILAR döngü sayısı kaliteli film büyütülmesi için son derece önemlidir. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Her döngü sayısı başına film kalınlığı daha da artmaktadır. Eğer döngü sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri oldukça zordur. Film kalınlığı arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır. Böylece öz direncin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Aşırı SILAR döngü sayısı da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşınca bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye

başlayacaklardır, dolayısıyla filmlerin kalitesi bozulacaktır. Bu çalışmada büyütülen tüm filmler için en uygun döngü sayısının yapılan birçok deney sonucunda yaklaşık olarak 50 olduğu bulundu.

Çizelge 5.1. In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS ince filmlerinin kalınlık değerleri

İnce Film	Kalınlık (nm)
In_2S_3	330 ± 14
$\text{In}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{S}$	325 ± 13
$\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$	330 ± 13
$\text{In}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$	340 ± 15
$\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$	328 ± 14
$\text{In}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$	335 ± 15
$\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$	330 ± 13
$\text{In}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$	325 ± 13
$\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$	320 ± 15
$\text{In}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{S}$	335 ± 14
CdS	320 ± 15

Yarıiletken ince filmlerinde optik soğurma deneyleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak soğurma katsayısı ve yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimleri incelendi. 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 belirlendi (Şekil 4.1–21). In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS yarıiletken ince filmleri için bulunan yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla değişik sıcaklıklar için çizelge 5.2’de verilmektedir. Bu verilere bakıldığında artan sıcaklıkla birlikte In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS yarıiletken ince filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri azalmaktadır. Artan sıcaklıkla örgü titreşimlerinin artması, dolayısıyla kristal örgüsünün genişlemesi, yasak enerji aralığında bir daralmaya sebep olmaktadır (Blakemore, (1985)). $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinde x oranı 0.9’dan 0.1’e azalırken artan İndiyum katkısı nedeniyle yasak enerji aralığı genişlemektedir. İndiyum (+3) iyonunun atomik yarıçapı (81 pm), Kadmiyum (+2) iyonunun atomik yarıçapından (97 pm) küçük

olduğundan dolayı İndiyum kristal örgüsü içerisine yerleştiği zaman yasak enerji aralığında genişlemeye sebep olmaktadır. Dolayısıyla Çizelge 5.2’den de görüleceği gibi 300 K sıcaklığında yasak enerji aralığı CdS İnce filminde yasak enerji aralığı 1.92 eV iken artan İndiyum katkısı nedeniyle yasak enerji aralığı genişlemekte ve In_2S_3 ince filminde 2.45 eV olmaktadır. Bulunan bu değerler Kundakçı *et al.* (2007), Ateş *et al.* (2007), Pahtan *et al.* (2005); Barreau *et al.* (2000); Rodriguez *et al.* (2005); Theresa *et al.* (2003); Barreau *et al.* (2001); Cortes *et al.* (2004); Enriquez *et al.* (2003); Aboul *et al.* (1998) tarafından elde edilen değerler ile uyum içerisinde.

Çizelge 5.2. T=10, 100, 200 ve 300 K’de In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS yarıiletken ince filmlerinin sıcaklık ile yasak enerji aralıklarının değişimi

Yasak Enerji Aralığı (eV)				
Numune	10 K	100 K	200 K	300 K
CdS	2.22	2.21	2.19	1.92
$\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$	2.38	2.33	2.30	1.94
$\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$	2.46	2.36	2.34	2.22
$\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$	2.52	2.43	2.37	2.27
$\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$	2.56	2.50	2.42	2.30
In_2S_3	2.72	2.68	2.62	2.45

Tavlamanın filmler üzerindeki etkisini araştırmak için 50, 100, 150 ve 200°C’de filmler azot gazı altında tavlama oda sıcaklığında soğurma ölçümleri alındı (Şekil 4.16–21). Çizelge 5.3’de In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS yarıiletken ince filmlerinin tavlama sıcaklığı ile yasak enerji aralığının değişimi verilmektedir. Büyütülen tüm filmlerin tavlama sıcaklığı arttıkça yasak enerji aralığı azalmakta ve soğurma şiddeti daha artmaktadır. Bunu üç şekilde açıklayabiliriz;

1. Büyütülen In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS yarıiletken ince filmleri oksijen ortamında büyütüldükleri için yapı içerisine oksijen yerleşmekte ve bu yasak enerji aralığının olması gerekenden daha büyük olmasına sebep olmaktadır. Bu durumu destekleyecek

bir çalışma Barreau *et al.* (2000) tarafından yapılmıştır. Barreau *et al.* (2000) In_2S_3 yarıiletken ince filmlerini fiziksel buharlaştırma metoduyla cam, SnO_2 , In_2O_3 ve ZnO taban malzemeler üzerine büyüttüler. Bu filmlerin yasak enerji aralığını 2.8 eV olarak buldular ve oksijen gazı altında 673 K de yapılan tavlama sonucunda yasak enerji aralığının oksijenin varlığından dolayı 2.9 eV a arttığını belirttiler. Yaptığımız tavlama işlemi azot gazı ortamında olduğundan tavlama sonucu yapıdaki kusurlar da azalma gösterdiğinden ve oksijen yapıdan uzaklaştığından dolayı yasak enerji aralığı azalmakta ve soğurma şiddeti artmaktadır.

Çizelge 5.3. In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS yarıiletken ince filmlerinin tavlama sıcaklığı ile yasak enerji aralığının değişimi.

Tavlama Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Yasak Enerji Aralığı (eV)					
	In_2S_3	$\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$	$\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$	$\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$	$\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$	CdS
Tavlanmamış	2.64	2.26	2.37	2.42	2.44	2.29
50	2.61	2.25	2.35	2.41	2.42	2.28
100	2.57	2.22	2.33	2.38	2.39	2.25
150	2.54	2.19	2.30	2.34	2.32	2.22
200	2.50	2.13	2.26	2.30	2.31	2.17
250	2.42	2.08	2.20	2.25	2.27	2.11

2. Sankapal *et al.* (2000); Barreau *et al.* (2001); Cortes *et al.* (2004) ve Tong (2006) yaptıkları çalışma da tavlama sonucunda ya da büyütme esnasında yapıda meydana gelebilecek sülfür atomlarının eksilmesi yasak enerji aralığının azalmasına neden olmaktadır. Yapıdaki sülfür atom fazlalığı daima yasak enerji aralığının olması gereken değerinden yüksek olmasına neden olmaktadır. In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS ince filmlerinde de tavlama sıcaklığı arttıkça yasak enerji aralığını azalmasını sülfür atomlarının eksilmesiyle açıklayabiliriz. Tavlama sıcaklığı arttıkça sülfür atomları dışarıya doğru difüzyona uğrarlar ve buharlaşma sonucunda yapıdan uzaklaşırlar, bunun sonucunda da yasak enerji aralığı azalır.

3. Tavlama sıcaklığı arttıkça tanecik büyüklüğü arttığı için yasak enerji aralığı azalır. Benzer bir çalışma Nahass *et al.*, tarafından yapılmış ve In_2S_3 ince filmlerinde tavlama sonucu tanecik büyüklüğünün arttığı görülmüştür. Soğurma pik şiddeti artan tavlama sıcaklığı ile artmaktadır, bunun nedeni tanecik büyüklüğünün artması, kusurların azalması ve filmlerin renginin kahverengimsiye dönüşmesi olarak açıklanabilir. Renkte bir kayma olduğu için yasak enerji aralığı da değişecektir.

Şekil 4.23-30'da In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS yarıiletken ince filmlerinin fotolüminesans grafikleri verilmektedir. Bütün grafiklerden görüleceği gibi fotolüminesans piklerinin yarı genişlikleri oldukça yayvandır, bu ise tüm numunelerin kusurlu olduğunu göstermektedir. Şekil 4.23 In_2S_3 yarıiletken ince filminin oda sıcaklığında alınan fotolüminesans spektrumunu göstermektedir. 2.38 eV ta bulunan pik oldukça yayvan bir pik olup In_2S_3 yarıiletken ince filminin yasak enerji aralığından küçüktür. Bu pikin yasak enerji aralığında yer alan donor-akseptör kusur seviyeleri arasındaki bir geçişe atfedebiliriz, bu sonuç Jayakrishnan *et al.* (2005) ve Sharma *et al* (2005) tarafından da desteklenmektedir. Bu kusur seviyelerine indiyum fazlalığının neden olduğu Jayakrishnan *et al.* (2005) tarafından da belirtilmektedir. Şekil 4.24-27'den görülebileceği gibi $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinde indiyum katkısı arttıkça pikin enerji seviyesi de artmaktadır, bu da literatür ile uyumluluğu ispatlamaktadır. Bu filmler üzerinde yapılan tavlama işlemi sadece pikin enerji değerini değiştirmemekte pikin şiddetini artırmaktadır. Buradan da bu donor-akseptör tipi kusur seviyelerinin ortadan kaldırılabilmesi için 200°C tavlama sıcaklığının yeterli olmadığını söyleyebiliriz. Şekil 4.28, CdS yarıiletken ince filminin oda sıcaklığında alınan fotolüminesans spektrumunu göstermektedir. CdS fotolüminesans pik genişliği, tanecik büyüklüğü, dağılımı ve yüzeyde yer alan doğal taşıyıcı tuzakları ile ilgilidir. Tipik olarak CdS yarıiletkenin yasak enerji aralığı 2.48 eV olup daha düşük enerjide, 2.22 eV'da görülen ve yayvan PL piki literatürde valans bandındaki sülfür eksikliği nedeniyle donor-akseptör rekombinasyon geçişine atfedilmektedir. Bu sonuçlar Tong (2006) ve Sankapal *et al.* (2000) tarafından elde edilen değerler ile uyum içindedir.

In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS yarıiletken ince filmlerinde X-Işını kırınım verileri $2\theta=20^0-70^0$ aralığında 0.1^0 hassasiyetle alındı. Şekil 4.31, In_2S_3 ince filminin X-ışını kırınım verilerini göstermektedir. In_2S_3 ince filminin (211), (116), (222), (306), (309) ve (413) düzlemlerinde yansıma verdiği görülmektedir, bu da In_2S_3 ince filmlerinin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. Bu düzlemlerde In_2S_3 filmlerinin kübik ve tetragonal yapıda kristalleştiğini göstermektedir (Kundakçı *et al.* (2007), Timoumini *et al.* (2005), Chen *et al.* (2005), Shazly *et al.* (1998), JCPDS Kart no:190588). Şekil 4.32, CdS ince filminin X-ışını kırınım verilerini göstermektedir. (002), (101), (200), (102), (110) ve (112) düzlemlerinden yansıma elde edilmiştir. Bu da yapının polikristal hegzagonal yapıda olduğunu göstermektedir (Ateş *et al.* (2007), Lokhande *et al.* (2001); Prabahar S. and Dhanam M. (2005), Quiebras *et al.* (2004), Enriquez *et al.* (2003), Cha *et al.* (2004), JCPDS Kart No:430985, 411049, 100454, 210829). Özellikle $2\theta=26.5^0$ deki XRD piki CdS için temel karakteristik pik olup hegzagonal yapıyı göstermektedir. Şekil 4.33-36 da, $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerine ait X-ışını kırınım verileri görülmektedir. Şekillerden de görüleceği gibi bu filmlerde polikristal yapıda olup hem In_2S_3 hem de CdS yarıiletken ince filmlerinin karakteristik piklerini vermektedirler. $\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$ ince filminde yalnızca (211) düzleminde In_2S_3 ince filmine ait XRD piki varken indiyum oranı arttıkça, $\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ ince filminde (413) düzleminde de In_2S_3 ince filmine ait XRD piki elde edilmekte ve (112) CdS piki kaybolmaktadır. Böylece bu filmlerin hem kübik hem de hegzagonal yapıyı beraber ihtiva ettiklerini söyleyebiliriz. Çizelge 5.4’de In_2S_3 ince filmlerine ait X-ışını kırınım verileri, orijinal JCPDS kart no: 190588’ya göre 2θ açıları, düzlemler arası mesafe, hkl yansıma düzlemleri, pik şiddetleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Çizelge 5.4’den görüleceği gibi düzlemler arası mesafelerde çok küçük farklılıklar vardır. Buna büyütme esnasında meydana gelen kusurların neden olduğunu söyleyebiliriz. Aynı şekilde Çizelge 5.4’de CdS ince filmine ait X-ışını kırınım verileri JCPDS Kart No:430985, 411049, 100454, 210829’ya göre karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Yine düzlemler arası mesafelerdeki farklılıklar yapıda bulunan kusurlara atfedilmektedir. Çizelge 5.4’de $\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ince filmlerine ait X-ışını kırınım verileri verilmektedir. Burada da standart düzlemler arası mesafe ile gözlenen düzlemler arasındaki mesafe arasında farklılıklar bulunmaktadır. Bu üçlü yarıiletken ince filmlerde gerek kübik ve hegzagonal yapıyı beraber göstermeleri

gerekse büyütme esnasında meydana gelen kusurlar düzlemler arasında farklılığa yol açmaktadır (Kashiwaba *et al* (2002); Pahtan *et al* (2005)).

Çizelge 5.4. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ince filmlerine ait X-ışını kırınım verileri.

Numune	2θ (Ölçülen)	d ($\text{\AA}$) Standart	d ($\text{\AA}$) Gözlenen	hkl	I/I_0 (Standart)	I/I_0 (Gözlenen)
In_2S_3	21.30	4.1680	4.2680	211	25	68
	22.30	4.0368	3.9833	116	55	70
	30.30	2.9510	2.9474	222	100	100
	41.50	2.2018	2.1741	306	38	24
	45.40	1.9750	1.9960	309	65	29
	50.60	1.8220	1.8024	413	35	37
CdS	26.50	3.3599	3.3607	002	91	100
	28.30	3.1600	3.1509	101	100	71
	30.20	2.9000	2.9569	200	40	79
	36.20	2.4519	2.4794	102	29	48
	43.90	2.0580	2.0607	110	80	58
	52.10	1.7530	1.7540	112	38	60
$\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$	21.10	4.1680	4.2070	211 (In_2S_3)	25	87
	26.70	3.3599	3.3360	002 (CdS)	91	100
	43.90	2.0580	2.0607	110 (CdS)	80	50
	51.90	1.7530	1.7603	112 (CdS)	38	39
$\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$	21.10	4.1680	4.2070	211 (In_2S_3)	25	81
	26.70	3.3599	3.3360	002 (CdS)	91	100
	44.30	2.0580	2.0430	110 (CdS)	80	43
	52.10	1.7530	1.7540	112 (CdS)	38	30
$\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$	22.20	4.1680	4.0010	211 (In_2S_3)	25	88
	26.80	3.3599	3.3238	002 (CdS)	91	100
	44.40	2.0580	2.0386	413 (In_2S_3)	80	49
$\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$	22.20	4.1680	4.0010	211 (In_2S_3)	25	96
	26.60	3.3599	3.3483	002 (CdS)	91	98
	44.40	2.0580	2.0386	413 (In_2S_3)	80	51

XRD metodu kullanılarak ince filmlerin tanecik büyüklükleri (2.25) Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Tanecik büyüklüğü hesaplanırken şiddeti en yüksek olan XRD pikinin, şiddetin yarı yüksekliğinin açısal genişliği ve kullanılan X-ışını dalga boyu dikkate alınarak hesaplanmaktadır. Buna göre hesaplanan tanecik büyüklükleri çizelge 5.5 ve 5.6’da verilmektedir.

Çizelge 5.5. In_2S_3 ve CdS ince filmlerinin tanecik büyüklükleri

Numune	2θ	hkl	Tanecik Büyüklüğü (nm)
In_2S_3	21.30	211	34.40
	22.30	116	34.45
	30.30	222	23.31
	41.50	306	36.15
	45.40	309	36.64
	50.60	413	37.40
CdS	26.50	002	69.16
	28.30	101	69.43
	30.20	200	35.01
	36.20	102	35.56
	43.90	110	36.45
	52.10	112	37.63

Çizelge 5.6. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ince filmlerinin tanecik büyüklükleri

2θ	hkl	Tanecik Büyüklüğü (nm)					
		In_2S_3	CdS	$\text{In}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$	$\text{In}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}$	$\text{In}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$	$\text{In}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$
21.10	211	34.40	—	23.52	25.40	22.51	22.93
26.70	002	—	69.16	24.20	27.30	21.18	20.78
43.90	110	—	36.45	28.30	28.12	—	—
51.90	112	—	37.63	26.54	25.51	—	—
44.40	413	36.64	—	—	—	18.2	19.92

Tanecik büyüklükleri doğrudan kristalin kalitesi hakkında bilgi verir ve XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır. Kırınım pikinin oldukça dar olması tanecik büyüklüğünün büyük olmasını sağlayacaktır ve bu durumda kristalin kaliteli bir yapıya sahip olduğunu gösterecektir. Tanecik büyüklüklerinin oldukça küçük olduğu gözükmemektedir ve bu sonuç filmlerin tüm yüzeye homojen olarak yayılmasını aksi yönde etkilemektedir. Çizelge 5.6'dan görülebileceği gibi In_2S_3 ve CdS ince filmlerinde tanecik büyüklüğü daha büyükken, $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinde tanecik büyüklüğü daha azdır. Bu sonuç bize In_2S_3 ve CdS ince filmlerindeki kristal yapının $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ filmlerine göre daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu da beklenen bir sonuçtur. Çünkü In_2S_3 ve CdS gibi ikili yarıiletken ince filmlerden $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ üçlü

yarıiletken ince filmlere geçince yapı hem kübik hem de hegzagonal yapıyı beraberinde ihtiva ettiği için kristalleşme ikili yarıiletken ince filmlere göre daha az olmaktadır.

In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin yüzey görüntüleri Şekil 4.36–40’da görülmektedir. Tüm SEM görüntülerinden filmlerin taban malzeme yüzeyini tüm olarak kapladıkları görülmektedir. Burada numunelerde geri saçılan elektron görüntüleri elde edilmiştir. Düzgün bir yüzeyden elde edilen geri saçılan elektron görüntüsünün aydınlığı, direkt olarak incelenen malzemenin atom numarasına (Z) bağlıdır. Şöyle ki; yüksek atom numaralı elementler, düşük atom numaralı elementlere nazaran, elektronları daha kuvvetli geri saçaraklar. Yüksek atom numaralı elementler daha düşük, düşük atom numaralı elementler daha yüksek 1. iyonlaşma enerjisine sahip olduklarından dolayı, düşük iyonlaşma enerjisine sahip elementler gelen elektronlarla hemen etkileşip iyonlaşacaklarından dolayı daha aydınlık olarak gözükceklerdir. Alaşım veya bileşikler için görüntünün şiddeti, mevcut elementlerin oranlarına göre tayin edilen ortalama atom numarasına bağlıdır. Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de sırasıyla 10000 büyütmedeki CdS ve In_2S_3 ince filmlerinin SEM görüntüsü görülmektedir. Kadmiyumun atom numarası 48, 1. iyonlaşma enerjisi 867,8 kJoule/mol, İndiyumun atom numarası 49, 1. iyonlaşma enerjisi 558,3 kJoule/mol’dür. Buna göre geri saçılan elektron görüntüsünde indiyum daha düşük 1. iyonlaşma enerjisine sahip olduğundan dolayı SEM görüntüsünde daha aydınlık olarak gözükcektir. Sülfürün atom numarası 16 olup 1. iyonlaşma enerjisi 999,6 kJoule/mol dür. İndiyum, kadmiyum ve sülfür elementleri içerisinde en yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olan sülfürdür. Dolayısıyla gerek CdS , gerekse In_2S_3 bileşiklerinde, kadmiyum ve indiyum SEM görüntülerinde sülfür den daha aydınlık olarak gözükceklerdir. CdS ve In_2S_3 bileşiklerinde mevcut elementlerin oranlarına göre tayin edilen ortalama atom numarasına bakıldığında In_2S_3 bileşiğinin atom numarası (325,834) CdS bileşiğinin atom numarasından (144,477) büyük olduğundan göre SEM görüntüsünde daha aydınlık olacaktır. Bu fark Şekil 4.36 ve 4.37 den açıkça görülmektedir. $\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ince filmlerinden alınan SEM görüntülerine bakıldığında aydınlık noktaların indiyumdan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Ancak kesin sonuç için SEM görüntüsü alındığı anda farklı aydınlığa sahip noktalara daha da

ayrıntılı bağıl elementsel analizin yapılması gerekir. Ayrıca Şekil 4.37 ve Şekil 4.40'dan tanelerinin birleşerek yığınları oluşturduğu görülmektedir.

In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ince filmlerinin termal elektromotor kuvveti ölçümü metoduyla n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip oldukları tespit edildi. Daha sonra iki nokta prob yöntemi kullanılarak sıcaklığa bağlı öz direnç ölçümleri yapıldı. Şekil 4.42-52'de sırasıyla In_2S_3 , $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ve CdS yarıiletken filmlerinin 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 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ince filmlerinin yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerindeki aktivasyon enerjileri

Numune	Aktivasyon Enerjisi (eV)	
	Yüksek sıcaklık bölgesi (400-500 K)	Düşük sıcaklık bölgesi (300-400 K)
In_2S_3	0.611±0.00093	
CdS	0.716±0.003	0.394±0.002
$\text{In}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$	0.934±0.003	0.435±0.002
$\text{In}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$	0.718±0.002	0.504±0.009
$\text{In}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$	0.480±0.002	0.205±0.002

Grafiklerden, yarıiletken karaktere uygun olarak, öz direncin artan sıcaklıkla beraber azaldığı görülmüştür. Numunelerde kusur seviyelerinin bulunduğu fotoluminesans ölçümleri sayesinde tespit edilmişti ve buna tartışma ve sonuç bölümünün fotoluminesans ile ilgili kısmında yer verilmişti. Bunlar indiyum fazlalığından ve sülfür eksikliğinden kaynaklanan donör ve akseptör tipi tuzak seviyeleri idi. Sıcaklığa bağlı alınan öz direnç ölçümlerinden de bu seviyelerin varlığını görmekteyiz. Şekil 42-46'dan da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça öz direnç azalmakta belli bir sıcaklık seviyesinde bir plato bölgesi oluşturup doyuma ulaşmakta iken sıcaklık artırılmaya devam ettikçe

özdirencin tekrardan azalmaya devam ettiğini görmekteyiz. Öncelikle sıcaklık artırıldığında iletkenlik bandının altında bulunan donör tipi tuzak seviyeleri iyonlaşmaktadır. Bu sayede iletkenlik bandında ki elektron sayısı arttığı için özdirenç azalmaktadır (düşük sıcaklık bölgesi). Sıcaklık artırılmaya devam edildikçe tüm donör enerji seviyeleri uyarılıp uyarılma son bulunca özdirençte bir doyum bölgesi (plato) oluşur. Sıcaklık arttırılırsa bu defa da akseptör tipi tuza seviyeleri iyonlaşmaya başlar. Sıcaklık daha da arttırıldığında iyonlaşan akseptör tipi tuzaklara valans 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 dolayısıyla da özdirencin azalmasına neden olur (yüksek sıcaklık bölgesi). Aktivasyon enerjilerine baktığımız zaman bunu destekleyebiliriz. Düşük sıcaklık bölgesindeki kusur seviyeleri donör tipi kusur seviyeleri olup bunları küçük aktivasyon enerjileri ile uyarabiliriz. Yüksek sıcaklık bölgesinde ki akseptör tipi kusur seviyelerini uyarmak daha zordur, bunlar için daha yüksek aktivasyon enerjileri gerekmektedir (Blakemore (1985), Solymar and Walsh (2004)).

Tavlamanın özdirenç üzerindeki etkisini araştırmak için, iki nokta prob metoduyla numunelere 10-100 V arasında 10 V'luk adımlarla gerilim uygulanmış buna karşılık geçen akım değerleri okunmuştur. Tavlama sıcaklığı her numune için 200°C olarak belirlenmiştir. Tavlama sonucunda her numunede akım değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bilindiği gibi tavlama işlemi her numune için kritik bir sıcaklık değeri oluşturup numunede ki kusur seviyelerinin artmasında ya da tam tersi olarak azalmasına neden olabilir. Tavlamanın yasak enerji aralığı üzerinde ki etkisini incelendiğinde yasak enerji aralığının azaldığını görülmektedir (Çizelge 5.3). Tavlama işlemi sonucunda yasak enerji aralığı içerisinde bulunan kusur seviyeleri azalmaktadır. Ayrıca SEM görüntülerinde de görülebileceği gibi filmlerin sürekli olmayan kümelerden meydana gelmiş olması özdirencin lineer olmayan davranışına bir etkidir. Tavlama sonucunda bu kümelenmelerin ortadan kaldırıldığını ve özdirenci artıran farklı saçılma

mekanizmalarının bertaraf edildiğini düşünebiliriz. Böylece tavlama sonucunda öz direnç azalmaktadır. Şekil 4.52’de görüleceği gibi en yüksek akım değeri In_2S_3 numunesinde olup, CdS numunesindeki akım değeri bundan biraz daha düşük olup, en düşük akım değerleri $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ filmlerindedir. $\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ filmlerinin daha kusurlu olduğundan bu beklenen bir sonuçtur.

Bu çalışmada basit, kolay uygulanabilmesi ve büyütme parametrelerinin kolaylıkla kontrol edilebilmesi nedeniyle SILAR metoduyla In_2S_3 , CdS ve $\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ince filmleri başarılı bir şekilde büyütülmüş, bu filmlerin optik, yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar literatürle çoğunlukla uyuşmaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda SILAR metodu kullanılarak bu ince filmlerin büyütülmesine devam edilecek ve büyütülen bu filmlerle güneş pili, Schottky diyot gibi devre elamanlarının üretilmesine çalışılacaktır.

KAYNAKLAR

- Aboul, S., Badawi, M.H., Ghali, M., Hassan, G., 1998. Preparation and Properties of CdS Thin Films Prepared on Cold Substrate as A Window Layer for Solar Cells, Renewable Energy. 14, Nos. 1–4, pp. 113–118.
- Akaltun Y., 2006. CdSe, ZnSe ve $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ Yarıiletken İnce Filmlerinin SILAR Tekniği ile Büyütülmesi, Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Antony A., Murali K.V., Manoj R., Jayaraj M.K., 2005. The effect of the pH value on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films. Materials Chem. Physics. 90, 106–110.
- Asenjo B., Chaparro A. M., Gutierrez M. T., Herrero J., Maffiotte C., 2005. Study of electrodeposition of In_2S_3 thin films. Thin Solid Films 480–481, 151–156.
- Atay F., Köse S., Bilgin V., Akyüz İ., 2003. CdS:Ni films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effect of the Ni concentration. Materials Letters 57, 3461–3472.
- Ateş A., Yıldırım A., Kundakçı M. And Yıldırım M., 2007. Investigation of Optical and Structural Properties of CdS Thin Films. Chinese Journal of Physics 45, 182–188.
- Barreau N., Marsillac S., Bernede J.C., Nasrallah T., Belgacem S., 2001. Optical properties of wide band gap indium sulphide thin films obtained by physical vapor deposition. Phys. Stat. Sol. (a) 1, 179–186.
- Barreau N., Marsillac S., Bernede J.C., Barreau A., 2000. Investigation of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ growth on different transparent conductive oxides. Applied Surface Science 161, 120–126.
- Bhira L., Essaidi H., Belgacem S., Couturier G., Salardenne J., Barreaux N. and Bernede J.C., 2000. Structural and photoelectrical properties of sprayed $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films. Phys. Stat. Sol. (a) 181, 427–435.
- Blakemore J.S., 1985. Band Shapes in Real Semiconductors. Solid State Physics, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 362–377.
- Burstein E, 1954. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. Phys. Rev. 93, 632.
- Calixto-Rodriguez M., Tiburcio-Silver A., Ortiz A., Sanchez-Juarez A., 2005. Optoelectronic properties of indium sulfide thin films prepared by spray pyrolysis for photovoltaic applications. Thin Solid Films 480–481, 133–137.
- Cha, D., Kim, S., Huang, N.K., 2004. Study on Electrical Properties of CdS Films Prepared by Chemical Pyrolysis Deposition. Materials Science and Engineering, B106, 63–68.
- Chen X., Zhang Z., Zhang X., Liu J., and Qian Y., 2005. Single-source approach to the synthesis of In_2S_3 and In_2O_3 crystallites and their optical properties. Chemical Physics Letters 407, 482–486.
- Contreras, H.H., Puente, G.C., Hernandez, J.A., Acevedo, A.M., Larramendi, J.V., Galan, O.V., 2002. CdS and CdTe Large Thin Films Processed by Radio Frequency Planar-Magnetron Sputtering. Thin Solid Films, 403–404, 148–152.
- Enriquez J., Mathew X., 2003. Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. Solar Energy Materials&Solar Cells 76, 313– 322.

- G. Laukaitis, S. Lindroos, S. Tamulevicius, M. Leskela, M. Rackaitis, 2000. SILAR deposition of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ thin films. *Appl. Surf. Sci.* 161, 396–405.
- Ghosh P.K., Maiti U.N., Ahmed F., Chattopadhyay K., 2006. Highly conducting transparent nanocrystalline $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ thin film synthesized by RF magnetron sputtering and studies on its optical, electrical and field emission properties. *Solar Energy Materials&Solar Cells* 90, 2616–2629.
- Giedrius L., Lindroos S., Tamulevicius S., Leskela M., 2001. Stres and morphological development of CdS and ZnS thin films during the SILAR growth on (100) GaAs. *Applied Surface Science* 185, 134–139.
- Gürbulak B., Kundakçı M., Ateş A. And Yıldırım M., 2007. Electric Field Influence on Exciton Absorption of Er Doped and Undoped InSe Single Crystals, *Physica Scripta* 75, 424-430.
- Hernandez J., Hernandez S., Perez R., Puente G., Garcia M., Lopez J., 2006. Photoluminescence studies of CdS thin films annealed in CdCl_2 atmosphere. *Solar Energy Materials&Solar Cells* 90, 704–712.
- Jayakrishan R., John T., Kartha S., Vijayakumar K.P., Abe T., Kashiwaba Y., 2005. Defect analysis of sprayed $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin film using photoluminescence studies. *Semicond. Sci. Technol.* 20, 1162–1167.
- Kashiwaba Y., Nishikawa M., Ishikawa Y., Segawa K., Hayasi Y., 2002. X-Ray diffraction studies of p-CdS:Cu thin films. *Thin Solid Films* 408, 43-50.
- Kumar, V., Singh, V., Sharma, S.K., Sharma, T.P., 1998. Structural and Optical Properties of Sintered $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ Films. *Optical Materials*, 11, 29-34.
- Kundakçı M., Ateş A., Astam A. and Yıldırım M., 2007. Structural, Optical and Electrical Properties of CdS, $\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{S}$ and In_2S_3 Thin Films Grown By Silar Method. *Physica E*, in press.
- Lee J., 2004. Raman scattering and photoluminescence analysis of B-doped CdS thin films. *Thin Solid Films* 451–452, 170-174.
- Lee, J.H., Song, W.C., Yi, J.S., Han, W.D., Hwang, J., 2003. Growth and Properties of the $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ Thin Films for Solar Cell Applications. *Thin Solid Films*, 431–432, 349-353.
- Lee, J.H., Song, W.C., Yi, J.S., Yoo, Y.S., 2003. Characteristic Of the CdZnS Thin Film Doped by Thermal Diffusion of Vacuum Evaporated Indium Films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 75, 227–234.
- Lee, J.H., Yi, J.S., Yang, K.J., Park, J.H., Oh, R.D., 2003. Electrical and Optical Properties of Boron Doped CdS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition. *Thin solid Films*, 431–432, 344–348.
- Lokhande C. D., Sankapal B. R., Pathan H. M., Muller M., Giersig M., Tributsch H. 2001. Some structural studies on successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)-deposited CdS thin films. , *Appl. Surf. Sci.* 181, 277–282.
- Mane R.S., Lokhande C.D. 2002. Studies on structural, optical and electrical properties of indium sulfide thin films. *Material Chemistry Physics*, 78, 15–23.
- Marotti R.E., Giorgi P., Machado G., Dalchiele E.A., 2006. Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures. *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 90, 2356–2361.
- Metin, H., Esen, R., 2003. Annealing Studies on CBD Growth CdS Thin Films. *Journal of Crystal Growth*, 258, 141–148.

- Moss T. S., 1954 The Breakdown of the band-gap-common-cation rule: origin of the small band gap of InN Proc. Phys. Soc. London, Sect. B **67**, 775
- Nahass M.M, Khalifa B.A., Soliman H.S., Seyam M.A.M, 2006. Crystal structure and optical absorption investigations on β -In₂S₃ thin films. Thin Solid Films, 515, 1796- 1801.
- Nasr Ben T., Kamoun N., Kanzari M., Bennaceur R., 2006. Effect on the pH on the properties of ZnS films grown by chemical bath deposition. Thin Solid Films 500, 4–8.
- Nicolau, Y.F., 1985. Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process. Applied Surface Science 23, 1061-1074.
- Nicolau, Y.F., and Menard J.C., 1988. Solution growth of ZnS, CdS and Zn_{1-x}Cd_xS thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism journal of crystal growth 92, 128-142.
- Oumous, H., Hadiri, H., 2001. Optical and Electrical Properties of Annealed CdS thin Films Obtained From a Chemical Solution. Thin Solid Films, 386, 87-90.
- Pahtan H.M., Lokhande C.D., Kulkarni S.S., Amalnerkar D.P., Seth T., Han Sung-Hwan., 2005. Some studies on successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) grown indium sulphide thin films. Materials Research Bulletin 40, 1018-1023.
- Petre, D., Pintilie, I., Pentia, E., Pintilie, I., Botila, T., 1999. The Influence of Cu Doping on Opto-Electronic Properties of Chemically Deposited CdS. Materials Science and Engineering, B58, 238–243.
- Prabahar S., Dhanam M., 2005. CdS thin films from two different chemical baths structural and optical analysis. Journal of Crystal Growth 285, 41–48.
- Quiebras J. N., Puente C., Hernandez J., Rodriguez G., Readigos A., 2004. Physical properties of chemical bath deposited CdS thin films. Solar Energy Materials & Solar Cells 82, 263–268.
- Ranjith R., John T., Kartha C., Vijayakumar K.P., Abe T., Kashiwaba Y. 2007. Post deposition annealing effect on In₂S₃ thin films deposited using SILAR technique. Materials Science in Semiconductor Processing, 10, 49–55.
- Rodriguez J., Maldonado A., Delgado G., Perez R., Olvera L., 2006. Influence of the molar concentration and substrate temperature on fluorine-doped zinc oxide films chemically sprayed. Materials Letters 60, 1594–1598.
- Ramaiah S., 1999. Electrical properties of In doped CdS thin films. Journal of materials Science: Materials in Electronics 10, 291-294.
- Ray, S.C., Karanjia, M.K., Dasgupta, D., 1998. Deposition and Characterization of Zn_xCd_{1-x}S Thin Films Prepared by the Dip Technique. Thin Solid Films, 332, 117–122.
- Sankapal B.R., Mane R.S., Lokhande C.D., 2000. Deposition of CdS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Materials Research Bulletin 35, 177–184.
- Seyam M.A.M., 2001. Optical and electrical properties of indium monosulfide (InS) thin films. Vacuum 63, 441–447.
- Shahane, G.S., More, B.M., Rotti, C.B., Deshmukh, L.P., 1997. Studies on Chemically Deposited CdS_{1-x}Se_x Mixed Thin Films. Materials Chemistry and Physics, 47, 263–267.

- Sharma R. K., Lakshmikumar S. T., Singh G., Rastogi A. C., 2005. Photoluminescence in manganese indium sulphide thin films deposited by chemical spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics* 92, 240–244.
- Shazly A., Elhady D., Metwally S. and Seyam M., 1998. Electrical properties of β - In_2S_3 thin films. *J. Phys. Condens. Matter* 10, 5943–5954.
- Solymar L. And Walsh D., Measurement of semiconductor properties. *Electrical properties of materials*, 7th ed. Oxford University Press, New York, 139-146.
- Su, B., Choy, K.L., 2000. Microstructure and Properties of the CdS Thin Films Prepared By Electrostatic Spray Assisted Vapour Deposition (ESAVD) Method. *Thin Solid Films*, 359, 160–164.
- Su, B., Choy, K.L., 2000. Microstructure and Properties of the CdS Thin Films Prepared the Optical Constants and Thicknesses of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ Thin Films. *Thin Solid Films*, 289, 238–241.
- Theresa J., Bini S., Kashiwaba Y., Abe T., Yasuhiro Y., Kartha Sudha C. And Vijayakumar K. P., 2003. Characterization of spray pyrolysed indium sulfide thin films. *Semicond. Science and Technol.* 18, 491–500
- Timoumi A., Bouzouita H., Kanzari M., Rezig B., 2005. Fabrication and characterization of In_2S_3 thin films deposited by thermal evaporation technique. *Thin Solid Films* 480–481, 124–128.
- Tong X.L., Jiang D.S., Li Y., Liu Z.M., Luo M.Z., 2006. The influence of the silicon substrate temperature on structural and optical properties of thin-film cadmium sulfide formed with femtosecond laser deposition. *Physica B* 382, 105–109.
- Torres, J., Cisneros, J.I., Gordillo, G., Alvarez, F., 1996. A Simple Method to Determine the Optical Constants and Thicknesses of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ Thin Films. *Thin Solid Films*, 289, 238–241.
- Valkonen M., Lindroos S., Leskela M., 1998. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ solid solution thin films, CdS thin films and CdS/ZnS multilayer thin films grown by SILAR technique. *Applied Surface Science* 134, 283–291.
- Yamaguchi, T., Yamamoto, Y., Tanaka, T., Demizu, Y., Yoshida, A., 1996. (Cd, Zn)S Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition for Photovoltaic Devices. *Thin Solid Films*, 281–282, 375– 378.
- Yoosuf R., Jayaraj M.K., 2005. Optical and photoelectrical properties of β - In_2S_3 thin films prepared by two-stage process. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 89, 85–94.

ÖZGEÇMİŞ

1977 Yılında Erzurum’ da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Erzurum’ da tamamladı. 1996 yılında 19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 1997 yılında Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne yatay geçiş yaptı ve aynı bölümden 2000 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu. 2000 yılında Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yüksek lisansı kazandı ve 2001 yılında araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Yüksek lisansını Katıhal Fiziği Bilim dalında 2003 yılında tamamladı ve aynı yıl doktora başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.

