

**T.C.**  
**RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI ORANLARDA Pb KATKILI CdPbS İNCE**  
**FİLMLEİN BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Elif ÇINKAYA**

**TEZ DANIŞMANI**

**Doç. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER**

**JÜRİ ÜYELERİ**

**Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU**

**Doç. Dr. İsmail POLAT**


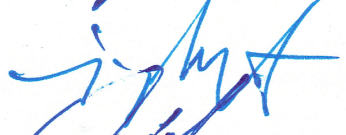

**RİZE-2020**

**Her Hakkı Saklıdır**

T.C.  
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI ORANLARDA Pb KATKILI CdPbS İNCE FİLMLERİN  
BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Doç. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER danışmanlığında, Elif ÇİNKAYA tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararı ile oluşturulan jüri tarafından 26/03/2020 tarihinde Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı	İmza
Başkan	: Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU	
Üye	: Doç. Dr. İsmail POLAT	
Üye	: Doç. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER	

  
Doç. Dr. Ferhat KALAYCI  
ENSTİTÜ MÜDÜRÜ



## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, eğitimim boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, bütün sorularımı sabırla cevaplayan ve kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam; Doç. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER'e ve desteklerinden dolayı Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim. Bu süreçte benden bir an olsun yardımını esirgemeyen değerli eşim Şener ÇİNKAYA'ya ve daha sonra hayatıma giren, motivasyon kaynağım olan biricik oğlum Emir ÇİNKAYA'ya teşekkür ederim. Hayatımın her evresinde benden desteklerini esirgemeyen annem Ayşe KARAL ve babam İsmet KARAL'a teşekkür ederim.

Elif ÇİNKAYA

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Farklı Oranlarda Pb Katkılı CdPbS İnce Filmlerin Büyütülmesi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu tezi, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 27/12/2019

E. Çinkaya  
Elif ÇİNKAYA

*Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*

## ÖZET

### FARKLI ORANLARDA Pb KATKILI CdPbS İNCE FİLMLERİN BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Elif ÇİNKAYA

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Danışmanı: Doç. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER

Bu tez çalışmasında kimyasal püskürtme yöntemi ile elde edilen,  $Cd_{1-x}Pb_xS$  ( $0 \leq x \leq 0,175$ ) filmlerinin bazı karakteristik özellikleri incelendi.  $Cd_{1-x}Pb_xS$  filmleri,  $450\text{ }^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında  $CdCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$  ve  $CS(NH_2)_2$  tuzları kullanılarak kimyasal püskürtme yöntemiyle cam altlıklar üzerine üretildi.  $Cd_{1-x}Pb_xS$  filmlerinin, yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Yasak enerji aralık değerleri optik ölçümler yardımıyla  $2,38\text{-}2,44\text{ eV}$  aralığında bulundu. CdS yapısına farklı yoğunlukta Pb atomları eklenmesiyle, filmlerin yasak enerji aralıklarında azalmalar gözlemlendi. Aynı zamanda yapıdaki Pb oranı arttıkça malzemenin optik şeffaflığı artan x değerlerine bağlı olarak azalma gösterdi. Filmlerin kristal yapıları X ışınları yardımıyla incelendi. XRD sonuçlarından filmlerin hekzagonal yapıda oldukları tespit edildi. Elde edilen ince filmlerin özdirenç değerleri dört nokta yöntemi ile aydınlıkta ve karanlıkta ölçüldü. Işık altında özdirenç değerleri  $0,37 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$  ile  $16,87 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$  aralığında, karanlık özdirenç değerleri  $0,72 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$  ile  $22,2 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$  aralığında değişim gösterdi. Elektriksel ölçümlere dayanarak malzemenin ışığa duyarlı olduğu görüldü. Kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilen  $Cd_{1-x}Pb_xS$  ince filmler 90 dakika ultraviyole ışınlar maruz bırakıldı ve daha sonra deneyler tekrarlanarak filmlerin yasak enerji aralıklarındaki ve özdirenç değerlerindeki değişimler incelendi. Güneş pili malzemesi olarak kullanılan CdS filmlerinin özelliklerinin Pb katkısıyla değiştiği görülmektedir.

2020, 55 sayfa

**Anahtar kelimeler:** CdS, CdPbS, Kimyasal Püskürtme Yöntemi, İnce Film.

**ABSTRACT**  
**DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF CdPbS THIN FILMS DOPING**  
**WITH DIFFERENT Pb RATIOS**

**Elif ÇINKAYA**

**Recep Tayyip Erdogan University**  
**Graduate School of Natural and Applied Sciences**  
**Department of Energy Systems Engineering**  
**Master Thesis**  
**Supervisor: Assoc. Prof. Dr Eyüp Fahri KESKENLER**

In this thesis, some characteristic properties of  $Cd_{1-x}Pb_xS$  ( $0 \leq x \leq 0,175$ ) films obtained by chemical spraying method were examined.  $Cd_{1-x}Pb_xS$  films were produced on glass substrates by chemical spraying using  $CdCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$  and  $CS(NH_2)_2$  salts at  $450^\circ C$  substrate temperature. Structural, optical and electrical properties of  $Cd_{1-x}Pb_xS$  films were investigated. The band gap energy values were found in the range of 2,38-2,44 eV with the help of optical measurements. By adding different density Pb atoms to the CdS structure, reductions in the band gap energy ranges of the films were observed. At the same time, as the Pb ratio in the structure increased, the optical transparency of the material decreased due to increasing x values. The crystal structures of the films were examined with the help of X-rays. It was determined from the XRD results that the films have hexagonal structure. The resistivity values of the thin films were measured in light and dark by the four-point method. The resistivity values under the light ranged from  $0,37 \times 10^6 \Omega \cdot cm$  to  $16,87 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ , and the dark resistivity values ranged from  $0,72 \times 10^6 \Omega \cdot cm$  to  $22,2 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ . Based on electrical measurements, the material was found to be sensitive to light.  $Cd_{1-x}Pb_xS$  thin films produced by chemical spraying were exposed to ultraviolet rays for 90 minutes, and then the experiments were repeated and changes in the band gap energy and resistivity values of the films were investigated. It is seen that the properties of CdS films used as solar cell material change with Pb doping.

**2020, 55 pages**

**Keywords:** CdS, CdPbS, Chemical Spraying Method, Thin Film.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ .....	II
ÖZET .....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VII
TABLolar DİZİNİ .....	IX
SEMBOLLER ve KISALTMALAR .....	X
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Literatür Özeti .....	1
1.3. Yarıiletkenler .....	5
1.3.1. Yarıiletkenler Hakkında Temel Bilgiler .....	6
1.3.2. Bant Yapısı .....	7
1.3.3. Yarıiletken Malzemelerin Sınıflandırılması .....	8
1.3.3.1. Özgün (Asal) Yarıiletkenler.....	9
1.3.3.2. Katkılı Yarıiletkenler .....	10
1.3.3.2.1. N Tipi Yarıiletkenler.....	10
1.3.3.2.2. P Tipi Yarıiletkenler .....	11
1.3.4. Elektriksel İletkenlik.....	12
1.3.5. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri .....	12
1.3.6. Yarıiletkenlerde Soğurma Olayları .....	13
1.3.6.1. Temel Soğurma.....	13
1.3.6.2. Eksitonlarda Soğurma.....	15
1.3.6.3. Serbest Yük Taşıyıcılarının Soğurulması .....	15
1.3.6.4. Katkı Atomlarının Soğurulması.....	16
1.4. İnce Film Üretim Yöntemleri .....	16
1.4.1. Fiziksel Buharda Çökeltme Yöntemi.....	16
1.4.2. Kapalı Hacimde Çökeltme Yöntemi.....	17
1.4.3. Lazerle Buharlaştırma Yöntemi.....	17
1.4.4. Kimyasal Banyo Yöntemi.....	18
1.4.5. Kimyasal Püskürtme Yöntemi .....	19

1.5.	Özdirenç Ölçüm Yöntemleri.....	20
1.5.1.	İki Probu Ölçüm Yöntemi .....	20
1.5.2.	Dört Probu Ölçüm Yöntemi.....	21
1.5.3.	Van Der Pauw Yöntemi .....	22
1.6.	Yüzey Yapısı Ve Elementel Analiz .....	23
1.6.1.	X-Işını Kırınımı Analizi (XRD) .....	23
1.6.2.	Ultraviyole ve Görünür Bölge (Uv-Vis) Spektroskopisi .....	24
1.7.	II – VI Yarıiletken Bileşiklerinin Doğal Yapısı.....	25
1.7.1.	II – VI Yarıiletken Bileşiklerinin Örgü Konumları .....	26
1.7.2.	II – VI Yarıiletken Bileşiklerinin Kristal Yapılar .....	26
1.7.2.1.	Wurtzite .....	27
1.7.2.2.	Çinko–Blende .....	27
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	28
2.1.	Materyal .....	28
2.2.	Yöntem.....	29
3.	BULGULAR.....	30
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	49
5.	ÖNERİLER.....	50
	KAYNAKLAR .....	51
	ÖZGEÇMİŞ .....	55



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Bir yarıiletkenin (a) Mutlak sıfırda ( $T=0$ K) ve (b) Oda sıcaklığında ( $T=300$ K) elektronların ve boşlukların ısı hareketi.....	7
Şekil 2.	Katı cisimlerin Band Teorisine göre elektriksel iletkenliklerinin değerlendirilmesi.....	8
Şekil 3.	Yarıiletkenlerin periyodik tabloda gösterilişi.....	9
Şekil 4.	N-tipi yarıiletkende kovalent bağ örgüsü ve donör seviyesi.....	11
Şekil 5.	P-tipi yarıiletkende kovalent bağ örgüsü ve akseptör seviyesi.....	11
Şekil 6.	Elektriksel alanın etkisi altında elektron ve boşlukların sürüklenişi.....	12
Şekil 7.	(a) Enerjisi bant aralığının altında olan fotonlar için (b) Enerjisi bant aralığının üstünde olan fotonlar için soğurma olayı.....	13
Şekil 8.	Direkt bant geçişi.....	14
Şekil 9.	İndirekt bant geçişi.....	15
Şekil 10.	Fiziksel buharda çökeltme yöntemi şematik diyagramı.....	16
Şekil 11.	Kapalı hacimde çökeltme yöntemi şematik diyagramı.....	17
Şekil 12.	Lazerle buharlaştırma yöntemi şematik diyagramı.....	18
Şekil 13.	Kimyasal banyo yöntemi şematik diyagramı.....	18
Şekil 14.	Kimyasal püskürtme yöntemi şematik diyagramı.....	19
Şekil 15.	İki problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.....	21
Şekil 16.	Dörtlü Prob Yöntemi için şematik gösterim.....	21
Şekil 17.	Van Der Pauw yöntemi ile ölçme şekilleri.....	22
Şekil 18.	Bragg yasasının şematik hali.....	23
Şekil 19.	Bir spektrometrenin temel bileşenleri.....	25
Şekil 20.	Tetrahedral örgü konumları.....	26
Şekil 21.	a) Wurtzite yapısı, b) Çinko-blende yapısı.....	27
Şekil 22.	CdS XRD grafiği.....	31
Şekil 23.	$Cd_{0,95}Pb_{0,05}S$ ince filmin XRD grafiği.....	31
Şekil 24.	$Cd_{0,875}Pb_{0,125}S$ ince filmin XRD grafiği.....	32
Şekil 25.	$Cd_{0,825}Pb_{0,175}S$ ince filmin XRD grafiği.....	32
Şekil 26.	Katkısız CdS ve farklı oranlardaki CdPbS ince filmlerin XRD grafiği.....	33
Şekil 27.	X değerlerine bağlı olarak pH değişimi.....	36
Şekil 28.	CdS ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.....	37
Şekil 29.	$Cd_{0,95}Pb_{0,05}S$ ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.....	38

<b>Şekil 30.</b> Cd <sub>0,875</sub> Pb <sub>0,125</sub> S ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği .....	38
<b>Şekil 31.</b> Cd <sub>0,825</sub> Pb <sub>0,175</sub> S ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği .....	39
<b>Şekil 32.</b> E <sub>g</sub> ~x değişim grafiği .....	40
<b>Şekil 33.</b> Optik geçirgenlik grafiği .....	41
<b>Şekil 34.</b> Özdirencin x ile değişim grafiği .....	42
<b>Şekil 35.</b> ρ(k)/ρ(a) oranının x ile değişim grafiği .....	43
<b>Şekil 36.</b> CdS ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği .....	44
<b>Şekil 37.</b> Cd <sub>0,95</sub> Pb <sub>0,05</sub> S ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.....	44
<b>Şekil 38.</b> Cd <sub>0,875</sub> Pb <sub>0,125</sub> S ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.....	45
<b>Şekil 39.</b> Cd <sub>0,825</sub> Pb <sub>0,175</sub> S ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.....	45
<b>Şekil 40.</b> Optik geçirgenlik spektrumları.....	46
<b>Şekil 41.</b> ρ (özdirenç) ~ x değişim grafiği .....	47
<b>Şekil 42.</b> ρ(k)/ρ(a) oranının x ile değişim grafiği.....	48

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> 250 ml için kullanılan tuzların miktarları. ....	28
<b>Tablo 2.</b> Katkısız CdS ve CdPbS ince filmlerinin temel pikleri (100), (002) ve (101) için standart ve hesaplanan düzlemler arası (d)mesafesi değerleri. ....	34
<b>Tablo 3.</b> Katkısız CdS ve CdPbS ince filmleri için X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı veriler. ....	35
<b>Tablo 4.</b> Özdirencin x değeri ile değişimi. ....	41
<b>Tablo 5.</b> $\rho(k)/\rho(a)$ oranının x değerlerine bağlı değişimi. ....	42
<b>Tablo 6.</b> X değerlerine bağlı değişen Eg değerleri. ....	43
<b>Tablo 7.</b> Özdirencin x değeri ile değişimi. ....	47
<b>Tablo 8.</b> $\rho(k)/\rho(a)$ oranının x değerlerine bağlı değişimi. ....	47

## SEMBOLLER ve KISALTMALAR

A	Akım
Å	Angstrom
Ar	Argon
$\mu_p$	Artı Yük Taşıyıcıların Mobilitesi
N <sub>2</sub>	Azot
$\theta$	Bragg Açısı
ZnSe	Çinko Selenit
$\lambda$	Dalga Boyu
D	Düzlemler Arası Mesafe
(hkl)	Düzlem İndisleri
$\mu_n$	Eksi Yük Taşıyıcıların Mobilitesi
E <sub>f</sub>	Fermi Seviyesi
V	Gerilim
Ge	Germanyum
h $\nu$	Foton Enerjisi
E <sub>c</sub>	İletim Bandı
CdS	Kadmiyum Kükürt
K	Kelvin
CBD	Kimyasal Banyo Yöntemi
CVD	Kimyasal Püskürtme Yöntemi
Pb	Kurşun
m	Metre
$\Omega$	Ohm
T	Sıcaklık
Si	Silisyum
$\alpha$	Soğurtma Katsayısı
Uv-Vis	Ultraviyole – Görünür (mor ötesi görünür bölge)
E <sub>v</sub>	Valans Bandı
%	Yüzde
XRD	X Işını Kırınımı

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Artan dünya nüfusu ve enerjiye bağlı elektronik cihazlar nedeniyle, enerjiye olan talep her zaman artma eğilimindedir. Fosil yakıtların giderek tükenmesi, çevre kirliliğine ve küresel ısınmaya sağladığı olumsuz katkılar yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasını ve üretilmesini zorunlu hale getirmiştir. Bu yüzden bilim adamları ve mühendisler rüzgâr enerjisi, nükleer enerji, güneş enerjisi, jeotermal enerji ve güneş pilleri gibi alternatif enerji kaynakları üzerinde çalışmalar yapmaya yönelmişlerdir. Alternatif enerji kaynağı olarak kullanılan güneş pilleri daha çok yarıiletken malzemelerden oluşmaktadır. Yarıiletken ilk fotovoltaiik hücre, Shockley, Bardeen ve Brattain tarafından 1954'lerde elde edilmiştir.

### 1.2. Literatür Özeti

Nagarethinam ve arkadaşları bir sprej tekniği kullandıkları çalışmada cam substratların üzerine katkısız ve Pb (ağırlıkça% 0, 2, 4, 6 ve 8) katkılı CdS ince filmleri hazırladılar. Filmleri XRD, SEM, EDX, optik ve elektriksel çalışmalar ile karakterize ettiler. Bütün filmler altıgen kristal yapı sergilediklerini tespit ettiler. Scherrer formülünden tahmin edilen kristal boyutu, Pb miktarındaki artışlarla 18.42 nm'den 34.76 nm'ye yükseldiğini hesapladılar. XRD sonucuna göre Pb katkısındaki artışla azalan güçlü (0 0 2) tercihli bir yönelim sergilemiş ve yüzey morfolojisinde eşit olmayan büyüklükteki tanelerden eşit büyüklükteki nano tanelere değiştiğini incelediler. EDX spektrumları, katkılı filmlerde Pb varlığını doğruladı. Filmlerin elektriksel direnç değerleri  $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  mertebesinde buldular. Ağırlıkça% 6 Pb katkılama konsantrasyonu ile kaplanan CdS: Pb filmi, yaklaşık % 90'a eşit bir maksimum şeffaflık sergilediğini gözlemlədiler (Nagarethinam, 2016).

Kundu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada 300 °C alt tabaka sıcaklığında sprej piroliz tekniği kullanarak katkısız ve Pb katkılı CdS ince filmleri hazırladılar ve yapısal, optik ve elektriksel çalışmalar üzerinde deneysel araştırmalar ve analizler gözlemlədiler. Hazırlanan filmlerin yapısal ve optik özellikleri XRD ve UV-VIS spektroskopisinden yararlanarak karakterize ettiler. X ışını kırınımı (XRD) piklerinin sonucuna göre,

numunelerin altıgen kristal yapıya sahip olduğunu gördüler. Hesaplanan tanecik boyutunun, CdS filmi için 20 nm - 62 nm aralığında olduğunu buldular. Pb katkılı CdS ince filmlerinin optik özellikleri, 400 nm ila 1100 nm dalga boyu aralığında oda sıcaklığında incelediler ve yasak enerji aralıklarını 2,36 eV ila 2,42 eV arasında değiştiği gözlemlenildi (Kundu, 2018).

Chaure ve arkadaşları Cd<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>S'nin ince filmlerini inceledi. Filmler, cam altlıklar üzerine spreyle piroliz yoluyla ürettiler ve daha sonra 450 °C' de tavladılar. Filmlerin yapısal ve optik özelliklerini incelediler. Kristal yapı X ışını kırınımı (XRD) ile incelenmiş ve CdS piklerinin varlığını tespit etmişler. Tüm numunelerin kristalliliği termal tavlama ile geliştirdiler. Optik bant aralığı da optik geçirgenlik spektrumlarından inceleme yapılmış ve elde edilen değer 2.27-2.42 eV aralığında bulunmuştur (Chaure vd., 2004).

Onyia yaptığı çalışmada kimyasal banyo yöntemi kullanarak kurşun katkılı kadmiyum sülfür ince filmleri hazırladı. Farklı pH' a sahip kimyasal banyolarda ve büyüme ortamının kontrollü asitliğinin film morfolojisi ve öz direncine etkileri üzerine çalışma yaptı. Film yapısını elde etmek için X-ışını kırınımını kullandı. Filmlerin elektriksel öz direncini ölçmek için dört nokta prob yöntemini kullanarak öz dirençlerini 64 Ω·m - 105 Ω·m ölçtü. Yüzey morfolojisinde pH artışı ile düzenliliğin arttığı iyi bir film gözlemlendi. Film üzerinde yapılan Rutherford geri saçılması, yüzey morfolojisini geliştirdiğini gözlemlendi (Onyia, 2018).

Dutta'nın yaptığı çalışmada farklı x değerleri (x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) için kurşun katkılı Kadmiyum Sülfür (Cd<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>S) ince filmleri, 300 °C sıcaklığında cam tabanların üzerine spreyle piroliz tekniği kullanılarak hazırladı. Cd<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>S filmlerinin 300 °C' de taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri aldı ve daha sonra bir saat boyunca 450 °C' de tavlanan filmlerin görüntüleri alıp inceledi. Tavlama sonrası yüzey pürüzlülüğünün arttığını gözlemlendi. Cd<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>S ince filmlerinin Enerji Dağıtıcı X-ışını (EDX) verilerini aldı. EDX verilerinden, x = 0.00 filmler için Cd ve S'nin atomik ağırlığının sırasıyla % 54.79 ve % 45.21 olduğunu buldu. Cd<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>S filmlerinin stokiometrik olduğu gözlemlendi. Cd<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>S filmlerinin ve tavlama sonrası kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) ile inceledi. Tüm numunelerin altıgen kristal yapıya sahip olduğunu gözlemlendi. Tane boyutunun Pb miktarındaki artışla birlikte 8.048 nm' den 3.018 nm' ye düştüğünü daha sonra 450 C' de bir saat tavlama işleminden sonra ise tane boyutunun 4.527nm'den 9.215 nm' ye çıktığını inceledi. Farklı Pb konsantrasyonlarına sahip filmler

için yasak enerji aralığı belirlendi ve 2.40 eV ila 2.23 eV olduğunu buldu. Tavlamadan sonra ise yasak enerji aralıklarının 2.36 eV' den 2.00 eV' ye düştüğünü tespit etti (Dutta, 2009).

Kamruzzaman ve arkadaşları  $Cd_{1-x}Pb_xS$  ince filmler, cam altlıklar üzerine 300 °C sıcaklıklarda spreyle piroliz tekniği ile hazırladılar. Hazırlanan filmler, enerji dağıtıcı X-ışını, taramalı elektron mikroskopisi, X-ışını kırınımı ve UV-VIS spektrofotometresi ile elementel, yapısal ve optik özellikler ile karakterize ettiler. Enerji dağıtıcı X-ışını, filmlerde Cd, S ve Pb varlığını doğruladığını incelediler. SEM görüntüleri, birikimin alt tabakayı düzgün bir şekilde kapladığını ve Pb' nin dahil olduğunu gördüler. Kristal yapı altıgen olarak tespit etmişler ve tahmini tane büyüklüğü 9 ila 49 nm arasında incelediler. Optik bant aralığı 2,43'ten 2,07 eV' ye düştüğünü görmüşler (Kamruzzaman vd., 2012).

Mahdi ve arkadaşlarının CdS ince filmleri 80 ° C çözelti sıcaklığında cam altlıkların üzerinde kimyasal banyo yöntemi (CBD) ile hazırladılar. X- ışını kırınımı ile incelenen bu filmlerin altıgen kristal yapıya sahip olduğunu incelediler. Filmler, güneş hücrelerinde şeffaf bir pencere olarak faydalı olmalarını sağlayan yüksek optik geçirgenlik T % 50 - 100 ve dalga boyu (500-900) nm' de düşük yansımaya sergilediğini gözlemladiler (Mahdi, 2009).

Banerjee ve arkadaşları katkısız ve Pb katkılı CdS filmleri, oda sıcaklığında cam altlıklar üzerine kimyasal banyo yöntemi ile hazırladılar. Hazırlanan filmlerin yapısal ve optik özellikleri, XRD ve UV-VIS spektroskopisi kullanarak karakterize ettiler. Filmlerin parçacık boyutu, Scherrer formülünü kullanarak XRD modellerinden belirlediler ve CdS filmi için 27.31 nm olduğunu buldular. Partikül boyutu, Pb katkılı film durumunda değişiklik gösterdiğini ve 29,52 nm' ye çıktığını tespit ettiler. Yasak enerji aralıklarında CdS filmi için bant aralığı 3.82 eV olarak, farklı Pb katkılı ince film için bu değer 3,5 eV olarak tespit ettiler (Banerjee, 2012).

Kellegöz ve arkadaşları ultrasonik spreyle piroliz yöntemi ile bor katkılı CdS ince filmleri yapısal, yüzeysel, optik ve elektriksel özelliklerini incelediler. X- ışını kırınımı sonucu düşük boron katkıları için (011) düzleminde yönelme olurken boron miktarının artmasıyla bu yönelme (002) olarak değiştiğini incelediler. Bor konsantrasyonuna bağlı olarak tane boyutu 30,8' den 115,4 nm aralığında değişim gözlemladiler. Katkısız ve bor katkılı ince filmlerin optik bant aralıkları 2,39 eV – 2,46 eV aralığında tespit ettiler (Kellegöz, 2018).

Yücel' in yaptığı çalışmada kimyasal banyo yöntemi (CBD) kullanarak nano yapılı kadmiyum sülfür (CdS) ince filmler cam yüzeyler üzerinde üretti. Maltozun CdS ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerindeki etkisi X-Işını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-Vis spektrofotometre kullanarak inceledi. XRD analizlerine göre tek bir baskın pikin (111) olduğu ve kristal yapının kübik olduğunu tespit etti. CdS ince filmlerin kristal büyüklükleri katkı miktarı arttıkça 27,5 nm' den 8,3 nm değerine azaldığını hesapladı. Maltoz katkı miktarının %0' dan %16' ya artmasıyla film yüzeyinin homojen dağılımının arttığı aynı zamanda tane boyutunun da azaldığı görüldü. CdS ince filmlerin 400-700 nm aralığındaki optik geçirgenlik değerlerinin %38'den %63'e hızlı bir şekilde arttığını ve yasak enerji bant aralığı değerlerinin 2,22 eV değerinden 2,29 eV değerine arttığını gözlemledi (Yücel, 2017).

Gönüllü' nün yaptığı çalışmada CdS ve farklı oranlarda (% 10, %30) mangan (Mn) katkılı ince filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) yöntemi ile elde etti. Tüm filmlerin optik, elektrik ve yüzey özellikleri inceledi. Optik metot kullanarak saf ve Mn katkılı CdS filmlerin optik bant aralıkları sırası ile 2.14 eV, 2,24e V ve 2.16 eV olarak tespit etti. Yüzey morfolojileri ve yüzey pürüzlülük değerleri atomik kuvvet mikroskobu kullanarak incelenmiş ve dört uç metodu ile CdS ve Mn katkılı CdS filmlerinin elektriksel öz dirençlerinin  $5.5 \times 10^4$  -  $4.8 \times 10^5$   $\Omega \cdot \text{cm}$  aralığında değiştiğini gözlemledi (Gönüllü, 2012).

Yellaiah ve arkadaşları birlikte çökelme yöntemiyle CdS ince film örneklerine %0,03–0,3 aralığında Na katkısı yaptılar. X-ışını kırınım desenlerinde faydalanarak örneklerin tane boyutunun 29-55 nm arasında ortalama bir kristal boyutuna sahip olduğunu gözlemediler. Bununla birlikte Na katkısıyla yasak enerji aralığının 2,58 eV'tan 3,18 eV'a arttığını tespit ettiler (Yellaiah, 2013).

Klyuev ve arkadaşları kimyasal püskürtme yöntemiyle elde ettikleri katkısız ve klor, sodyum, potasyum atomlarıyla katkılı CdS ince filmlerini incelediler. Katkılı ve katkısız CdS filmlerini kıyasladıklarında katkı ile görünür spektrum aralığında (650-850 nm) lümünans şiddetinde on kat artış olduğunu gözlemediler. Filmler bir saat UV ışınlarına maruz bırakıldıktan sonra lümünans şiddetinde gözle görülür bir değişiklik gözlenmedi (Klyuev, 2010).

Mageswari ve arkadaşları kimyasal banyo yöntemiyle yaptıkları bir çalışmada katkısız, sodyum katkılı, potasyum katkılı, sodyum ve potasyum çift katkılı CdS filmlerini cam altlıklar üzerine çöktüler. XRD analizi filmlerin kübik faza ait olduğunu



gösterdi. Katkısız, sodyum katkılı, potasyum katkılı, sodyum potasyum çift katkılı filmlerin sırasıyla tane boyutu (35, 44, 25, 37 nm) ve yasak enerji aralığı (2.31, 2.35, 2.38, 2.34 eV ) sahip oldukları görüldü (Mageswari, 2012).

### 1.3. Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin temel bir sınıfı olduğu kanıtlanmadan önce, elektriksel malzemeler yalıtkanlar ve iletkenler olmak üzere iki grupta incelenmekteydi. Elektrik akımının dolaşmasına izin veren olarak iletken ve buna karşı engel olarak bilinen yalıtkan olmak üzere iki grupta incelenmekteydi. Uzun yıllardan beri süregelen çalışmalarla, elektriksel malzemelere ek olarak yarıiletken adı verilen bir temel sınıfın daha olduğu kanıtlandı (Sandıkçı, 2013). “Yarıiletkenlik” terimi Alessandro Volta tarafından 1782 yılında kullanılmıştır. Yarıiletken etkisi ile ilgili ilk yazılı belge 1833 yılında Michael Faraday tarafından gümüş sülfid direncinin, metallerde gözlenenin tersine, sıcaklıkla azaldığını fark etmiştir. Faraday makalesinde, bu gözlemden “Elektrikte Deneysel Araştırmalar” olarak bahsetmiştir (Łukasiak vd., 2010). Yarıiletken araştırmalarına büyük bir katkıda bulunan diğer bir bilim adamı ise Fransız fizikçi Edmond Becquerel 1839 yılında bir yarıiletken ile bir elektrotun eklem bölgesindeki fotovoltaj etkiyi keşfetmiştir (Sandıkçı, 2013). Katılardaki ısı iletkenlik, Willoughby Smith tarafından 1873 yılında selenyum direnç elemanlarını deneye tabi tutmasıyla ışığın bu malzemelerin dirençlerini büyük ölçüde arttırdığını gözlemlemiştir (Łukasiak vd., 2010).

Kronolojik sıraya göre elektromanyetik dalgaların varlığı 1888 yılında Hertz tarafından ispatlanmıştır. Elektromanyetik dalgaların ispatından sonra Bose, kablosuz bir şekilde dalgaların alınmasında yarıiletkenlerin kullanılmasını öneren ilk kişi olmuştur. Yaptığı çalışmalar sonucu kablosuz dalgaları bulan ve ilk yarıiletken diot dedektör olan, galenali (PbS) (Kurşun II Sülfid) dedektörü bulmuştur. Bu cihaz “Hertz dalgası, ışık dalgası ve diğer radyasyon” gibi her tür radyasyonu tespit edebilmektedir. 1898 yılında bilim adamı Braun kablosuz telgrafçılık alanında yarıiletkenleri kullanarak deneyler yapmış ve 1901’de yarıiletkenleri bu alanda kullanmanın avantajlarını fark etmiştir. Selenyum, tellür ve silikonun yarıiletken olduğu 1907 yılında “Hall Etkisi” sayesinde ilk defa sistematik olarak ortaya çıkarılmıştır (Khan, 2004). 1878 yılında Edwin Herbert Hall katılardaki yük taşıyıcılarının manyetik alan içinde saptıklarını keşfetmiştir. Bu özellik ile ilgili daha sonra yarıiletkenler üzerinde çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Łukasiak

vd., 2010). 1898 yılında J. J. Thomson elektronu keşfetmesiyle Hall etkisi yarıiletkenlerde elektrik iletimi sürecinin anlaşılmasında kilit nokta olmuştur (Sandıkçı, 2013). 1931 yılında Alan H. Wilson “boş ve dolu enerji bantları” teorisini geliştirmiş ve yarıiletkenlerin iletkenliğinin safsızlıklardan kaynaklandığını doğrulamıştır. Aynı yıl içerisinde Heisenberg “delik (boşluk)” kavramını geliştirmiştir. 1938 yılında Walter Schottky ve Neville F. Mott potansiyel bariyer ve metal-yarıiletken birleşme yerindeki doğru akım modellerini geliştirmişlerdir. Daha sonra Schottky geliştirilen bu modeli delik yükünün varlığını da içerecek şekilde iyileştirmiştir (Łukasiak vd., 2010). Yarıiletkenlerin gelişimi günümüzde hala devam etmekte ve elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi, günümüzde en çok üzerinde durulan çalışmalardandır. Özellikle nano boyutta üretimi ve kullanımı ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır (Sandıkçı, 2013).

### **1.3.1. Yarıiletkenler Hakkında Temel Bilgiler**

Katılar optik ve elektriksel özelliklerine göre yarıiletkenler, yalıtkanlar ve iletkenler olmak üzere 3 grupta bulunmaktadır. Özdirenç, malzemenin birim kesitteki parçasının elektrik akımına karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. İletkenlik özdirenç ile ters orantılıdır. İletkenlik genellikle  $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$  ile ifade edilirken özdirenç ise  $\Omega\cdot m$  ile belirtilir. İletkenlerin özdirençleri  $10^{-6} - 10^{-4} \Omega\cdot m$  arasında değer almaktadır. Yarıiletkenlerin  $10^{-4} - 10^{10} \Omega\cdot m$  ve yalıtkanların ise  $10^{10} \Omega\cdot m$  değerine eşit veya daha büyük olmaktadır. Çok çeşitli uygulama alanına sahip yarıiletkenler, geniş bir bölgeyi kapsamaktadır. İletken, yalıtkan ve yarıiletkenleri birbirinden ayıran en önemli özelliği enerji-bant yapıları açıklamaktadır (Ateş, 2012).

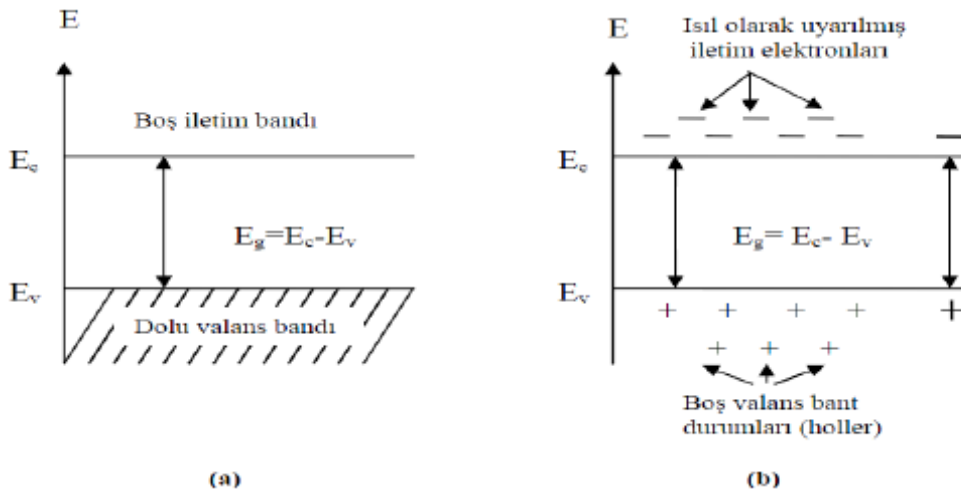
Katının valans bandı tamamen elektronlarla dolu ve iletim bandı boş ise yalıtkan olarak incelenmektedir ve yasak enerji aralığı çok geniştir. Yalıtkanların valans bandında bulunan elektronlar oda sıcaklığında uygulanan ısısal uyarma yoluyla geniş aralıktan iletim bandına geçemezler ve elektriği iletemezler. Valans ve iletim bantları arasında bulunan yasak enerji aralığı yoksa veya çok az ise bunlar iletken malzeme olarak tanımlanmaktadır ve elektriği iyi iletirler. Yarıiletkenlerde ise valans bandında bulunan elektronlara uygulanan ısısal uyarılma ile yasak enerji aralığını aşabilirler ve uyarılan elektronlar bantlar arası geçiş yaparak iletimi sağlarlar. Valans bandından iletim bandına geçen elektronların yerini boşluklar (hol) yer alır (Ateş,2012). İletim bandına geçen elektronlar ve valans bandında oluşan holler elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar.

Hol olarak adlandırılan boşluklar hareket etmezler ancak valans bandında bulunan elektronlar bu hollerin yerine geçiş yaparak geride yeni bir hol oluştururlar. Bu şekilde holler hareketli, pozitif yüklü parçacıklar gibi davranırlar.

Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların öz direnç kriterine göre ayırt edilmesi her zaman geçerli değildir. Zira yarıiletkenlerin öz direnci bazı sıcaklık aralığında metallere benzer veya bazı sıcaklıklarda da (mutlak sıfıra yaklaşıldığında) yalıtkanlara benzer davranış göstermektedirler. Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların farkı daha genel ve tam olarak band teorilerinin açıklanmasıyla belirlenebilir.

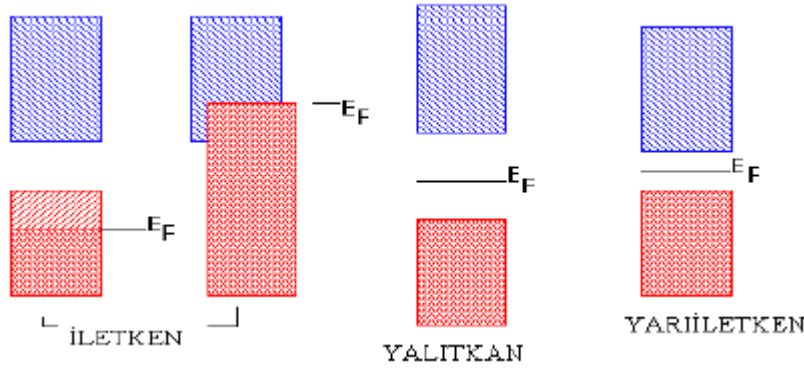
### 1.3.2. Bant Yapısı

Mutlak sıfır sıcaklığında ( $T=0$  K) yarıiletkenler valans bandında bulunan bütün elektronlar hareketsiz olarak yalıtkan gibi davranırlar. Sıcaklık  $T=0$  K'den itibaren artırıldığında elektronlar buldukları valans bandından iletkenlik bandına ısısal uyarma yoluyla geçiş hareketlilik kazanmaktadır. Valans bandından, iletkenlik bandına geçen elektronların yerini hol adı verilen boşluklar yer alır. Başka elektronlar oluşan hollerin yerini alır ve hollere hareketlilik kazandırır. Böylece öz iletkenliğe, elektronlar ve holler yarar sağlamaktadır. Bu durum yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklıkla doğru orantılı olduğunu açıklamaktadır.



**Şekil 1.** Bir yarıiletkenin (a) Mutlak sıfırda ( $T=0$  K) ve (b) Oda sıcaklığında ( $T=300$  K) elektronların ve boşlukların ısısal hareketi (Aydın,2010).

Şekil 1'de iletim bandının alt sınırı  $E_c$ , valans bandın üst sınırı ise  $E_v$  ile gösterilmektedir.



**Şekil 2.** Katı cisimlerin Band Teorisine göre elektriksel iletkenliklerinin değerlendirilmesi (Aydın,2010).

Mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) elektron bulunan en yüksek enerji düzeyinin adı ise Fermi seviyesidir. Şekil 2’de fermi seviyesinin iletken, yalıtkan ve yarıiletkenlerdeki durumu görülmektedir.

Şekil 2’den görülmek üzere malzemelerin elektriksel iletkenliğini belirleyen faktör, iki bant arasında bulunan genişliktir. Valans bandı ile iletkenlik bandı arasında elektronların yer almadığı bu genişliğe yasak enerji aralığı denir. Bu tanıma göre iletken bir katı malzemede valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasak enerji aralığı çok küçüktür.

Yalıtkanlarda ise bu aralık elektronların valans bandından iletim bandına geçemeyeceği kadar genişliktedir. Şekil 2’den görülmek üzere yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı, oda sıcaklığında uygulanan enerji ile valans bandında bulunan elektronların iletkenlik bandına çıkmalarına izin verecek genişliktedir.

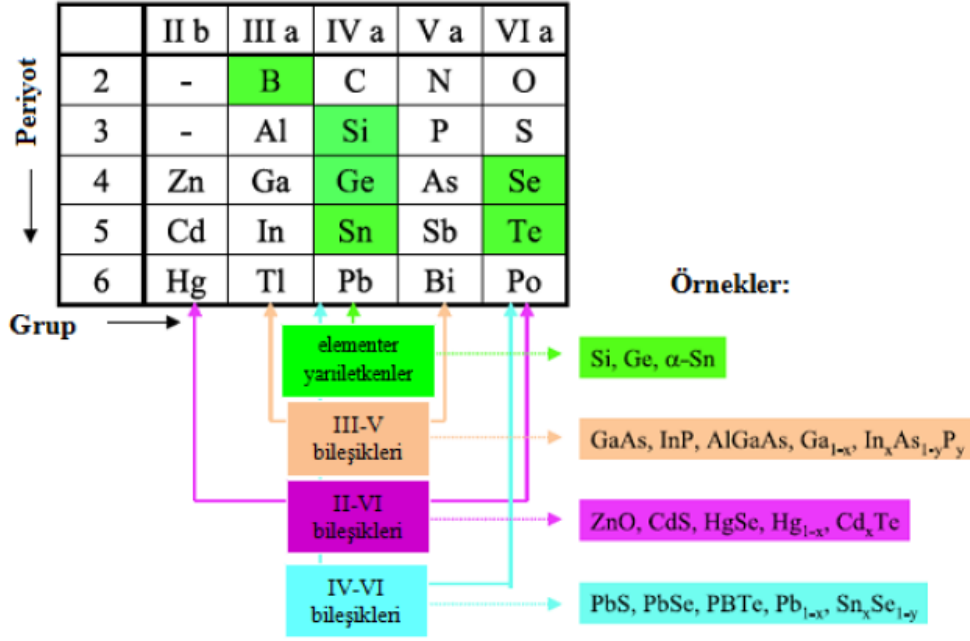
Katıların band yapısı, kristal içerisinde bulunan elektronlar veya hollerin özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Böylece bir katının band yapısı hakkında bilgi sahibi olunması, o katının elektriksel ve optiksel özellikleri konusunda daha fazla bilgi alınmasını sağlamaktadır (Aydın, 2010).

### 1.3.3. Yarıiletken Malzemelerin Sınıflandırılması

Periyodik tabloda elementlerin gruplandırılması elementer yarıiletkenler ve bileşik yarıiletkenlerden olmak üzere Şekil 3’de gösterilmektedir.

Şekil 3’de görülmek üzere IV-A grubunda bulunan elmas, Si ve Ge elementer yarıiletkenler olarak gösterilmektedir. Gri kalay yarıiletken ve Pb ise metaldir. III-V ve

II-VI grupları arasında oluşan yarıiletkenler bunlara benzer kristal yapıya sahiptir (Sandıkçı, 2013).



Şekil 3. Yarıiletkenlerin periyodik tabloda gösterilişi (Sandıkçı, 2013).

Yarıiletkenler katkı durumlarına göre iki ana grupta incelenmektedirler. Bunlar Özgün (asal) yarıiletkenler ve Katkılı yarıiletkenlerdir. Katkılı yarıiletkenlerde kendi arasında n-tipi ve p-tipi olmak üzere 2'ye ayrılır.

### 1.3.3.1. Özgün (Asal) Yarıiletkenler

Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi saf yarıiletken kristaller, özgün yarıiletken olarak tanımlanır. Si, Ge ve diğer IV. grup elementleri elmasla benzer kristal yapıya sahiptirler. Özgün bir yarıiletken safsızlık içermemektedir. İletim bandında bulunan elektronların sayısı (n) ile valans bandında bulunan hollerin (p) sayısı birbirine eşittir. Bir elektronun valans bandından iletken bandına iletilmesi için bir termal uyarım yeterlidir. Böylece iletim bandında bir serbest elektron ve valans bandından elektron geçişiyle geride kalan bir serbest boşluk oluşur ve elektronlarla boşlukların yoğunlukları eşittir (Şahin, 2010).

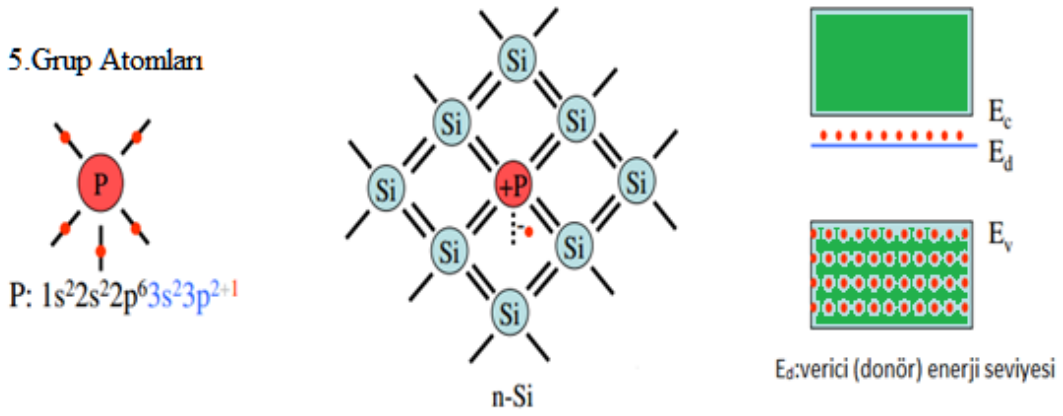
### 1.3.3.2. Katkılı Yarıiletkenler

Yabancı atomlar özgün bir yarıiletkene dahil edildikten sonra katkılı bir yarıiletkene dönüşür. Modern cihazlarda kullanılan yarıiletkenlerin çoğu katkılıdır. Bunun nedeni, saf yarıiletkenlerin elektriksel ve optik özelliklerinin, saflıklarını değiştirerek istenen düzeyde kolayca kontrol edilebilmesidir (Törel, 2018).

Yarıiletkenlerin en önemli özelliklerinden biri de içerisine katılan uygun katkı atomları ile elektriksel ve optik özelliklerinin önemli ölçüde değişmesidir. Bir yarıiletkene uygun katkı atomları eklendiğinde, taşıyıcıları olan ya elektronlar ya da holler olmaktadır. Burada yarıiletkene eklenen atomlara safsızlık atomları olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletken kristale katılan safsızlık atomlarına göre ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak görev yapmaktadır. İletkenlik bandına elektron bağışlayan safsızlıklar verici (donör), valans bandı için hol sağlayanlar da alıcı (akseptör) olarak adlandırılmaktadır. Yarıiletkenler, katılama işleminin sonucuna göre n-tipi veya p-tipi özellik gösterirler (Aydın,2010).

#### 1.3.3.2.1. N Tipi Yarıiletkenler

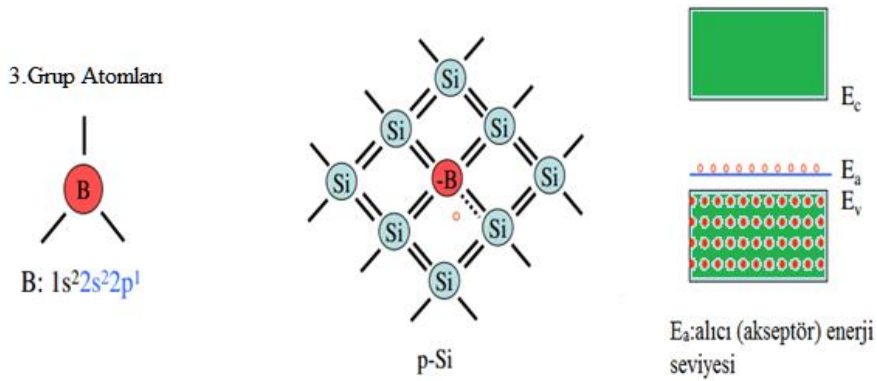
Saf Si kristali içerisine periyodik tablonun V. grup elementlerinden biri (fosfor, P) katıldığında n-tipi Si yarıiletkeni elde edilir. V. grup elementlerinin son yörüngesinde beş valans elektronu bulunmaktadır. Bu beş elektrondan dördünü Si atomları ile kovalent bağ için kullanır ve geriye kalan bir elektron zayıf olarak bağlı olduğu için kolayca iyonlaşır. Bu elektron kristal içerisinde serbestçe dolaşır. Böylece kristal içerisinde bir elektron fazlalığı meydana gelmiş olur. Donör enerji seviyeleri yasak enerji aralığı içerisinde iletkenlik bandının alt kenarına yakın bir yerde bulunur. Donörlerin iyonlaşma enerjileri çok düşüktür. Bundan dolayı hemen hemen bütün donör atomları oda sıcaklığında iyonlaşırlar. Şekil 4'te n-tipi Si yarıiletkeni için şematik olarak kovalent bağ örgüsü ve donör seviyeleri verilmiştir.



Şekil 4. n-tipi yarıiletkende kovalent bağ örgüsü ve donör seviyesi.

### 1.3.3.2.2. P Tipi Yarıiletkenler

Örneğin saf Si kristali içerisine belli oranlarda ve şartlarda periyodik cetvelin III. grup elementlerinden biri (boron, B) katıldığında III. grup atomu en yakın Si atomu ile kovalent bağ yapabilmesi için bir elektrona ihtiyacı vardır. Bu eksik elektronu kristal içindeki bir Si atomundan almaktadır. Böylece Si kristali içerisinde bir hol fazlalığı meydana gelmiştir. Si atomundan aldığı elektron ile son yörüngesini dörde tamamlayarak kararlı hale gelen III-grup atomuna akseptör (alıcı) adı verilmektedir. Bu yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denir. P tipi yarıiletkenlerde hol yoğunluğu elektron yoğunluğundan fazla olduğundan elektriksel iletkenliğe en büyük katkıyı holler sağlamaktadır. P tipi Si yarıiletkeni için şematik olarak kovalent bağ örgüsü ve akseptör seviyeleri Şekil 7’de görülmektedir.

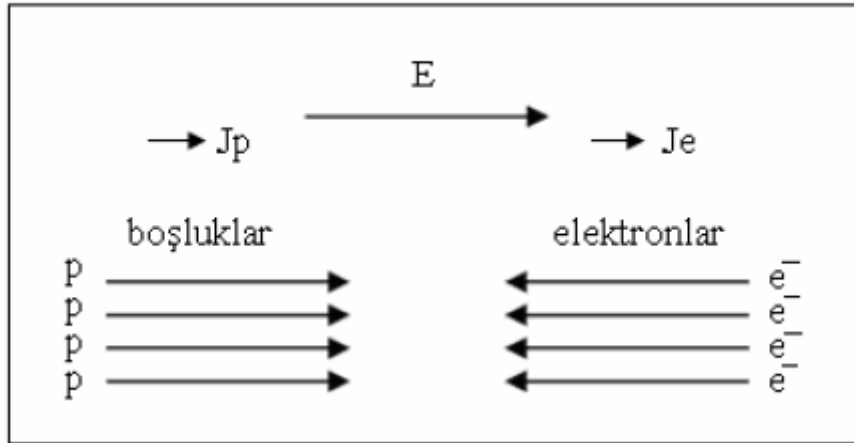


Şekil 5. p-tipi yarıiletkende kovalent bağ örgüsü ve akseptör seviyesi

Akseptör atomlarının enerji seviyeleri Şekil 5'te görüldüğü gibi yasak enerji aralığında ve valans bandının üst bölümüne yakın bir yerde bulunmaktadır. Akseptör atomlarının iyonlaşma enerjileri çok düşüktür. Bundan dolayı oda sıcaklığında genellikle bütün akseptör atomları iyonlaşırlar.

#### 1.3.4. Elektriksel İletkenlik

Yarıiletkenlerin en önemli özelliği ise elektriksel iletkenliktir. Elektriksel iletkenliğe valans bandında bulunan elektronların iletkenlik bandına geçerek geride bıraktığı holler ve geçiş yapan elektronlar katkıda bulunmaktadır. Yarıiletkenlerde her elektron-boşluk çiftinin oluşması iki tane yük taşıyıcısının ortaya çıkması demektir. Bunlardan biri negatif yüklü taşıyıcı olan  $\mu_e$  (serbest elektron), diğeri de pozitif yüklü taşıyıcı olan  $\mu_p$  (boşluk)'tur. Bu iki tanecik elektriksel alanın (E) etkisinde, zıt yönde hareket ederler. Taneciklerin yükleri birbirlerinin ters işaretlisi olduğundan, iletecekleri akımlar aynı yönde olur (Çolak, 2010).



Şekil 6. Elektriksel alanın etkisi altında elektron ve boşlukların sürüklenişi (Çolak, 2010).

#### 1.3.5. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Yarıiletkenlerin optiksel özellikleri incelemesi yapılarak bant yapıları, malzeme içerisinde bulunan elektronların ve holler hakkında bilgi almak mümkündür. Elektronların fotonlarla etkileşimini incelemek yarıiletkenlerin uygulama alanları ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bir yarıiletken



üzerine foton gönderilmesiyle absorpsiyon (soğurma), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi optiksel olaylar meydana gelmektedir (Ateş, 2012).

### 1.3.6. Yarıiletkenlerde Soğurma Olayları

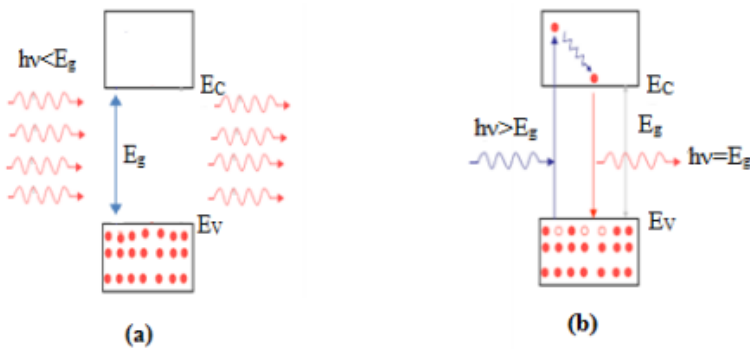
Yarıiletkenlerin optik özelliklerinin bilinmesi ve elektriksel davranışlarının anlaşılması onların elektronik endüstriyel alanda daha geniş kullanım alanlarının seçimi için büyük kolaylıklar sağlar. Bir yarıiletkenin bant yapısının incelenmesi sonucunda malzemenin içerisindeki elektronların ve hollerin davranışları hakkında bazı bilgiler elde edilmesi mümkündür.

Genel olarak soğurma, bir materyalin içerisinde bulunan elektriksel yüklerin materyal üzerine gönderilen elektromanyetik dalgalar ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır.

Yarıiletken materyallerde fotonların soğurulması dört ayrı şekilde meydana gelir.

#### 1.3.6.1. Temel Soğurma

Yarıiletken malzemeye gönderilen fotonların madde tarafından emilerek valans bandındaki elektronun etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji aktarımına temel soğurma denir. Temel soğurma, yarıiletkenlerin bant yapısı hakkında bilgi aldığımız en yaygın ve temel bir methodur.

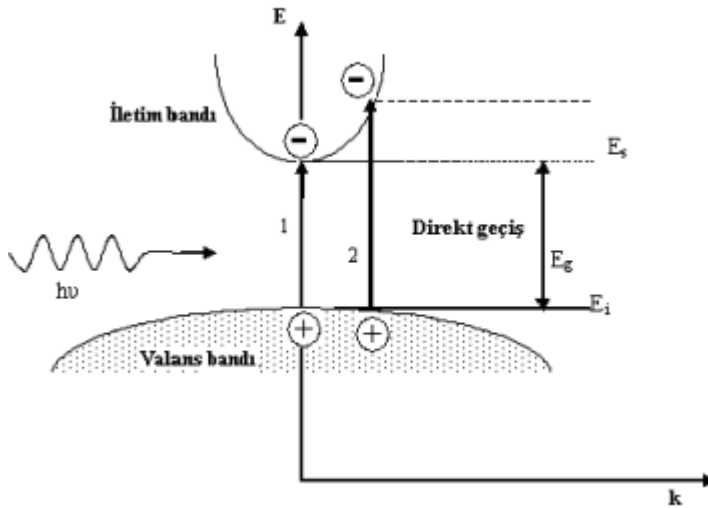


**Şekil 7.** (a) Enerjisi bant aralığının altında olan fotonlar için (b) Enerjisi bant aralığının üstünde olan fotonlar için soğurma olayı (Gölcür, 2012).

Şekil 7’de görüldüğü gibi yarıiletken bir malzemeye belirli enerjide foton gönderildiğinde; gönderilen foton enerjisinin malzemenin bant aralığı enerjisinden büyük olduğu durumlarda fotonların engellendiği, foton enerjisi bant aralığı enerjisinden küçük olduğu durumda ise fotonların diğer tarafa geçebildiği görülmektedir. Burada  $h\nu \geq E_g$  olan fotonların yarıiletken tarafından soğurulduğu açıktır (Gölcür, 2012).

Bir yarı iletkenin temel soğurma sınırında direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

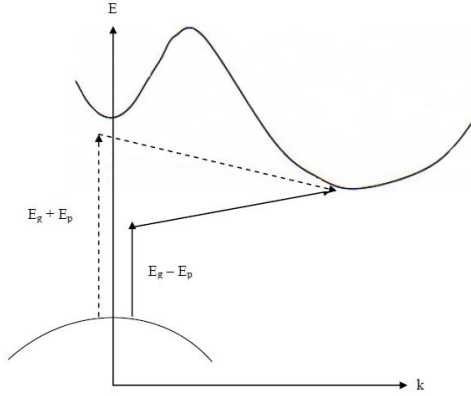
Bunlardan direkt bant geçişi; bir yarıiletken malzemedeki iletim bandının alt sınırı ile valans bandının üst sınırı arasında enerji-momentum seviyesinde aynı  $k$  değerine sahip olabilme durumunda valans bandından iletimlik bandına geçen elektronların momentumunda değişiklik olmaz ( $\Delta k=0$ ). Bu tür bantlara direkt bant denir ve bu tür geçişlere de direkt bant geçişi denir. Şekil 8’de görüldüğü gibi yarıiletken malzeme yüzeyine gelen foton enerjisinin yarıiletken enerji aralığına eşit olma durumunda 1 geçişi olarak; gelen fotonun enerjisinin yarıiletkenin enerji aralığından büyük ise Şekil 8’de 2 geçişi olarak görülmektedir (Yavuz,2012).



Şekil 8. Direkt bant geçişi (Yavuz, 2012).

Bir diğeri olan indirekt bant geçişi ise; bir yarıiletkende iletimlik bandının alt sınırı ile valans bandının üst sınırı arasında enerji-momentum uzayında  $k$  dalga vektörü aynı değere sahip değilse ( $\Delta k \neq 0$ ) bu durumda geçişler indirekt geçişler olarak adlandırılır. İndirekt geçişlerde enerji korunduğu halde momentum korunumu sağlanamamaktadır. Gelen foton momentumu küçük olduğundan momentum korunumu sağlamak için

bulunduğu ortamdan fonon soğurulması veya fonon salınması yapılmaktadır. Ancak bu şekilde momentum korunumu sağlanmaktadır.



**Şekil 9.** İndirekt bant geçişi (Ateş, 2012).

Böyle bir indirekt geçişlerde Şekil 9’ da görüldüğü gibi iki aşamada olmaktadır. İlk aşamada; yarıiletkenin valans bandında bulunan elektronun iletkenlik bandına geçiş yapabilmesi için iki bant arasında yer alan yasak enerji aralığının değeri kadar veya daha büyük bir foton soğurur. İkinci aşama ise; momentum korunumu için ortamdan bir fonon soğurur veya salar (Ateş, 2012).

### **1.3.6.2. Eksitonlarda Soğurma**

Yarıiletkenlerin iletkenlik bandındaki bir elektron ile valans bandındaki bir hol serbesttirler. Bu iki yük taşıyıcısı birbirlerini bir Coulomb kuvveti ile çekerler ve böylece aralarında bir bağ oluşturarak birbirlerinin etrafında dönerler. O halde bir eksiton serbest bir elektronla bir holün birbirlerine bağlanmasıdır.

### **1.3.6.3. Serbest Yük Taşıyıcılarının Soğurulması**

Yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcıları, elektron ve holler bir banttan diğer bantta uyarılmadan da fotonu soğurabilirler. Yani bir fotonun enerjisi  $h\nu \leq E_g$  ise, iletkenlik bandındaki bir elektron veya valans bandındaki bir hol tarafından soğrularak, onların aynı bant içerisinde bulunan daha yüksek enerji düzeylerine uyarılmalarını sağlar. Bu olaya serbest yük taşıyıcı soğurulması denir. Serbest yük taşıyıcı soğurulmasında bir fotonun

enerjisi yasak enerji aralığının değerinden büyük olduğu zaman, aynı anda hem temel soğurma ve hem de serbest yük taşıyıcı soğurma olayı meydana gelebilir.

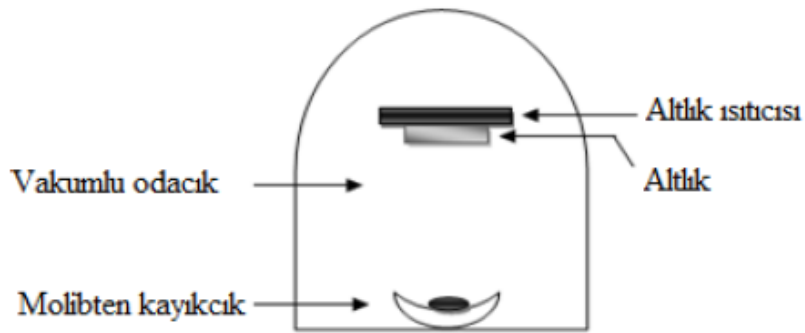
#### 1.3.6.4. Katkı Atomlarının Soğurulması

Katkı atomlarının soğurulması, katkılı yarıiletkenlerde meydana gelir ve katkılama türüne ve katkı konsantrasyonuna bağlıdır. Katkılı yarıiletkenlerde, gelen fotonun enerjisi yasak enerji aralığından küçük ise valans bandındaki bir elektronu iletkenlik bandına uyarımayacak ve bu foton donör veya akseptör atomları tarafından soğurulabilir. Böylece katkı atomları iyonlaşır. Bu olaya katkı atomlarının soğurulması denir.

### 1.4. İnce Film Üretim Yöntemleri

#### 1.4.1. Fiziksel Buharda Çökeltme Yöntemi

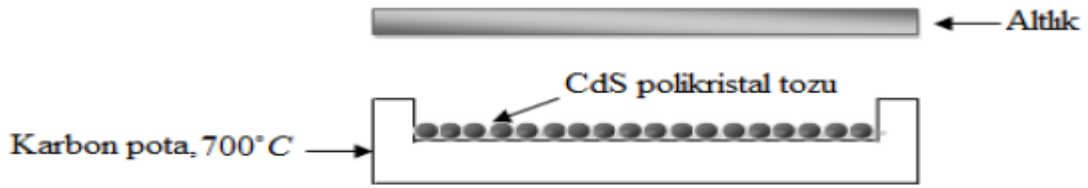
İnce filmlerin altlık yüzeyine kaplanması üç süreçten oluşur. 1) kaplanan malzeme atomlarının üretimi 2) vakum ortamında atomların altlığa kadar geçişi, 3) atomların altlık yüzeyine çökmesi ve ince film tabakasının oluşması. Isıtma işlemi ile malzeme buharlaştırılır ve gaz halinde altlık yüzeyine çökerek ince film şeklinde kaplanır. Bu yöntem ile kolay ve optiksel olarak düzgün filmler elde edilmesine rağmen, çökeltme katmanını dengedeki elementlerin buhar basınçlarına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu için Stokiyometriyi kontrol etmek zordur (Karaca, 2015).



Şekil 10. Fiziksel buharda çökeltme yöntemi şematik diyagramı (Karaca, 2015).

### 1.4.2. Kapalı Hacimde Çökeltme Yöntemi

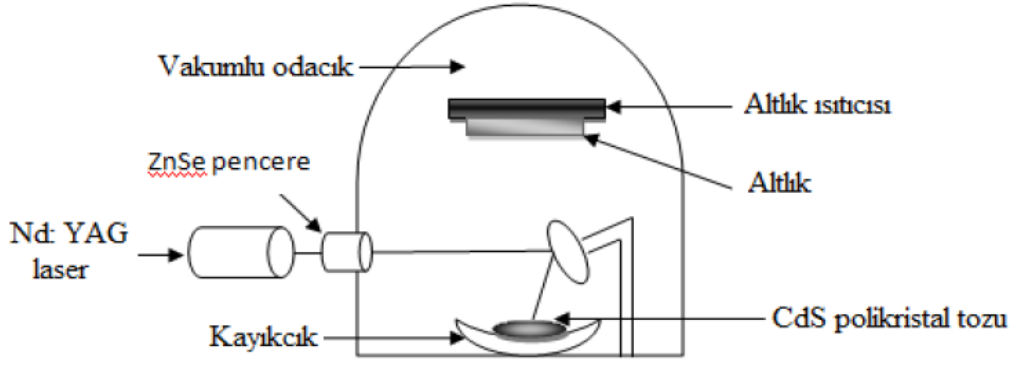
Isıtıcı olarak tungsten lambanın kullanıldığı kapalı hacimde çökeltme yönteminde altlıklar kaynaktan 0,5-2 cm uzaklığa yerleştirilerek yüksek sıcaklığa (kaynak sıcaklığından düşük sıcaklıklarda) tabi tutulmaktadır. Yapışmanın iyi olması için altlık sıcaklığı 500°C kadar yüksek seçilir. Altlık için seçilen sıcaklık ile kristal yapının kalitesinin artmasıyla doğru bir orantı vardır (Bedir, 2015).



Şekil 11. Kapalı hacimde çökeltme yöntemi şematik diyagramı (Bedir, 2015).

### 1.4.3. Lazerle Buharlaştırma Yöntemi

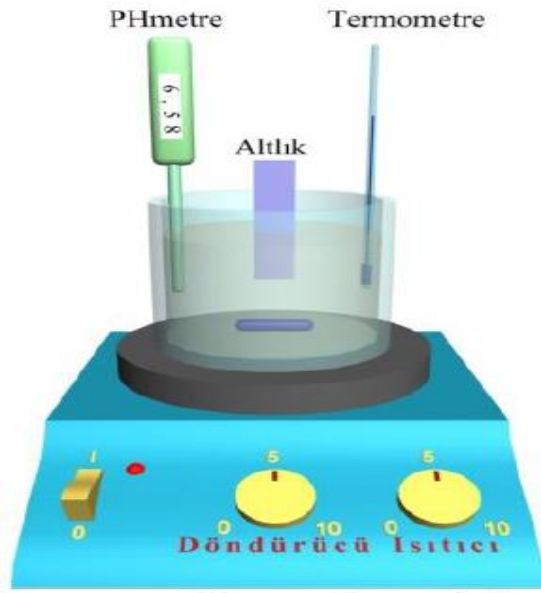
Optik olarak düzgün ve yüksek yönelime sahip CdS (kadmiyum kükürt) ince film üretmek için kullanışlı olan başka bir yöntem ise lazerle buharlaştırma yöntemidir. Bu yöntemle üretilen filmlerin özellikleri bazı üretim parametrelerine bağlıdır. Bunlar darbe süresi, enerji yoğunluğu, lazer dalgaboyu ve sistem geometrisi gibi sayılabilmektedir. Lazerle buharlaştırma yönteminde ince film üretimi, vakumlu odacığa ZnSe (çinko selenit) penceren giren lazer ışın demeti kayıkcığın içerisinde bulunan buharlaştırılacak malzeme üzerine odaklanır ve buharlaşan malzeme odacık içerisindeki altlık yüzeyine yapışmaktadır (Öncel, 2014).



Şekil 12. Lazerle buharlaştırma yöntemi şematik diyagramı (Öncel, 2014).

#### 1.4.4. Kimyasal Banyo Yöntemi

Kimyasal banyo yönteminde (chemical bath deposition, (CBD)), üretimi için istenilen malzemenin elementlerinin bulunduğu bir çözelti hazırlanır ve ısıtma işlemi için manyetik karıştırıcılı dediğimiz ısıtıcı üzerine yerleştirilir. Belli bir sıcaklığa kadar ısıtılır. İnce film kaplanacak olan altık ısıtıcı üzerindeki hazırlanan çözelti içerisine daldırılır ve belli bir süre beklenir. Film kalınlığı bekleme süresi ile doğru orantılı olarak değişebilir. Bu yöntemde hazırlanan çözeltinin pH'ı ve sıcaklığı, üretilen ince filmin özelliklerini etkilemektedir (Karaca, 2015).



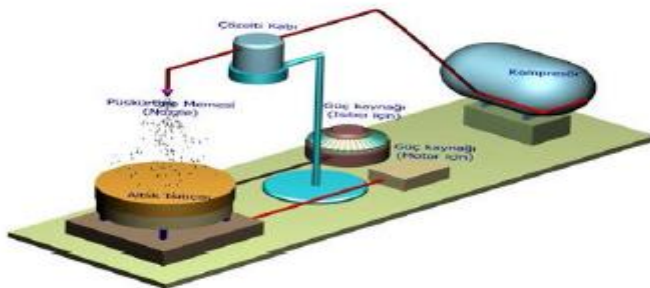
Şekil 13. Kimyasal banyo yöntemi şematik diyagramı (Karaca, 2015).

### 1.4.5. Kimyasal Püskürtme Yöntemi

Ekonomik olarak ucuz, basit ve büyük alanlarda yarıiletken ince filmlerin hazırlanmasına olanak sağlayan ayrıca vakumsuz ortamda filmlerin üretilmesi kimyasal püskürtme yöntemini diğer üretim yöntemlerinden avantajlı kılmaktadır. Bu yöntemle elde edilen filmlerin kalitesi üretimde kullanılan kimyasal özelliklerine bağlı olduğu gibi düzenekteki altlık sıcaklığına ve püskürtme hızına da bağlıdır. İri taneli damlacıkların altlığa ulaşmalarını engellemek amacıyla çeşitli geometrilerdeki kimyasal püskürtme sistemleri kullanılarak daha iyi kalitede film eldesine çalışılmaktadır.

Kimyasal püskürtme yöntemi, ilk olarak saydam iletken tabakalar üretiminde kullanılmıştır. H. A. McMaster 1942’de saydam iletken kalay dioksit tabakaları elde etmede kullanılmıştır. Daha sonra 1951’de J. M. Mochel, kalay klorür çözeltisi içine % 8-38 oranında  $SbCl_4$  katarak saydam iletken tabakalar elde etmiştir. Bu çalışmalardan sonra saydam iletken tabaka üretiminde kimyasal püskürtme yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. 1966’da Skarman ve Chamberlin, püskürtme yöntemi ile II-VI bileşiklerinden ilk kez CdS tabakaların üretiminde kullanmıştır. 1976’dan başlayarak bu yöntem ile diğer II-VI bileşikleri ( $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$  vb.) elde edilmiş ve bu tabakalarla beraber CdS filmlerinin güneş pili yapımına uygunluğu araştırılmıştır.

Kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilen filmlerin fiziksel özellikleri bazı parametrelerle ilişkilidir. Bunlar; altlık sıcaklığı, püskürtme hızı, altlık ile püskürtme başlığı (nozzle) arasındaki mesafe, çözeltinin bileşim oranları, püskürtme zamanı ve püskürtülen toplam çözelti miktarıdır (Feigelson vd., 1977). Kimyasal püskürtme düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 14’te verilmektedir.



**Şekil 14.** Kimyasal püskürtme yöntemi şematik diyagramı (Bedir, 2015).

Kimyasal püskürtme yönteminde çözücü olarak genelde su kullanılmasına rağmen bazen kimyasal malzemeler de kullanılmaktadır. Bunlar etanol, metanol, propanol veya butyl asetat gibi çözücü kimyasal malzemelerdir ve bunların uçuculuğu fazla, düşük yüzey gerilimine sahiptirler. Taşıyıcı gaz olarak da azot ( $N_2$ ), oksijen ( $O_2$ ), argon (Ar) gazları ya da hava kullanılabilir.

Kimyasal püskürtme yönteminde, üretimi yapılacak malzemenin tuz formu alkol ya da su (veya ikisinin karışımı) gibi bir çözücüde çözündürme işleminden sonra püskürtme başlığı sayesinde ısıtılmış altlık üzerine püskürtülür. Sıvı damlacıklarının sıcak altlığa ulaşmadan önce buharlaşmasına ya da altlığa ulaştıktan sonra reaksiyona girmelerine bağlı olarak bu yöntem bir CVD yöntemi olarak sınıflandırılabilir.

## **1.5. Özdirenç Ölçüm Yöntemleri**

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için iki problu, dört problu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Kullanılan malzemedeki akım geçerken, belirli bir bölgede elektrik potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemlerin temelidir.

### **1.5.1. İki Problu Ölçüm Yöntemi**

İki problu ölçüm yöntemi, şekli düzgün dikdörtgen geometrik şekline sahip örneklerin özdirenç ölçümlerinde kullanılmaktadır. Ölçüme kullanılan örneğe akım için karşı kenar yüzeylerine 1 ve 2 omik kontaklar bulunmaktadır. Akım çizgileri üzerine yerleştirilen 3 ve 4 nolu  $\lambda$  kadar uzaklıkta küçük alanlı gerilim ölçümleri ( $V_{34}$ ) için omik kontak yapılmaktadır. Akımın birimi (A), gerilim birimi (V), örnek boyutlarının birimi (cm) olduğunda, hesaplanan özdirenç birimi (Ohm·cm)dir (Özdemir, 2010).



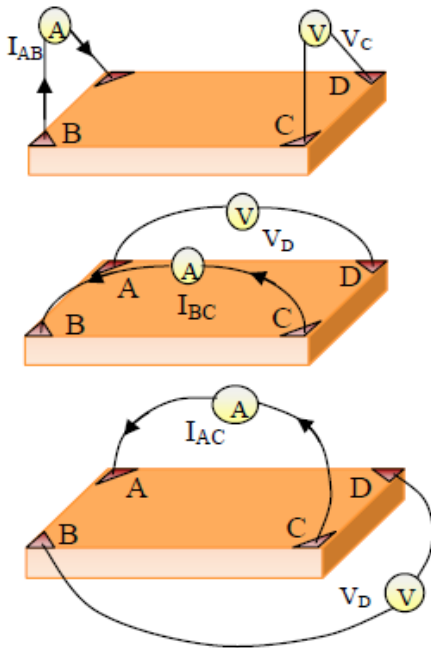


Dünyanın öz direncini ölçmek için 1916 yılında Wenner tarafından tasarlandı ve bu ölçüm yöntemi Jeofizikte Wenner metodu olarak bilinir. 1954 yılında Valdes tarafından yarıiletken olan silisyum elementinin öz direnç ölçümlerini yapmak için kabul edildi (Yıldırım, 2013).

### 1.5.3. Van Der Pauw Yöntemi

Dört nokta prob tekniğine oldukça benzer olan bu yöntem de kontakların ikisine akım uygulanırken geriye kalan iki kontak arasında ise gerilim ölçülür. Bu yöntem serbest formlu düzlemsel levha şeklindeki malzemelerin öz direnç ölçümlerinde daha çok kullanılmaktadır. Bu ölçümler için numunenin kenarının dört noktasına omik kontaklar yapılır.

Şekil 17’de görüldüğü gibi Van der Pauw metoduyla dört nokta kontak ölçümünde, öz direnci hesaplamak için, A, B, C ve D noktalarından elektrotlar numune yüzeyine temas ettirilir.  $R_{AB,CD}$  direnci, A ve B noktaları arasından akım geçişi yapılırken D ve C noktaları arasındaki gerilimi göstermektedir.  $R_{BC,DA}$  direnci de benzer şekilde tarif edilir (Özdemir, 2010).



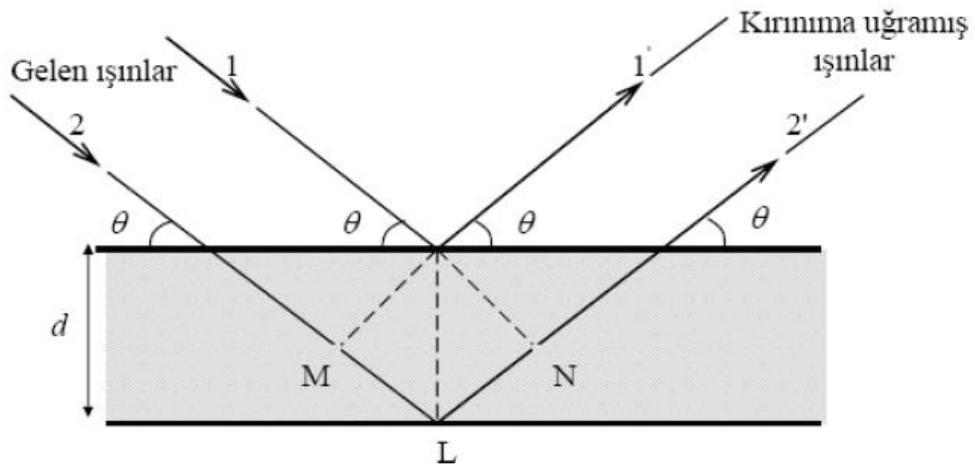
Şekil 17. Van Der Pauw yöntemi ile ölçme şekilleri (Özdemir, 2010).

## 1.6. Yüzey Yapısı ve Elementel Analiz

### 1.6.1. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

X-Işınları 1895 yılında Roentgen tarafından bulunmuştur. Kristal yapı analizlerinde X-ışınlarının kullanılma sebebi, diğer görünür ışıklara göre daha küçük dalga boyuna sahip olması ve boyutlarının katı kristaller arasındaki boşluklarla aynı derecede olmasından dolayı kullanılmaktadır. X-ışınları kırınım desenlerinden, bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe, tek kristalin veya taneciğin yönelimi, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tanecik boyutu ve şekli hakkında bilgi elde edilebilir. X-ışınları  $0,1 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$  dalga boyuna sahip ve enerjisinin dalga boyuyla ters orantılı olduğu elektromagnetik dalgalardır. Kristal çalışmalarında  $0,2 \text{ \AA}$  ile  $2,5 \text{ \AA}$  arasındaki dalga boylu X ışınları kullanılmaktadır (Esen, 2017).

X-ışını kırınımı, bir kristal düzlemine gönderilen X ışınlarının kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine çarptırılarak yansması olayıdır. Düzensiz yapıya sahip bir kristal düzlemine gelen X-ışınlarının düzleme herhangi bir açıyla çarpması durumunda yansıyan X ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olacağından faz farkı oluşur ve ışınlar birbirini yok eder. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) olayı gerçekleşmez.



Şekil 18. Bragg yasasının şematik hali (Esen, 2017).

Kırınım olayının oluşması için; X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı ( $\theta$ ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık ( $d$ ) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu ( $\lambda$ ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir (Gölcür, 2012). Bu bağıntı Bragg yasası ile açıklanmaktadır.

Bragg yasası;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

$n$ : yansıma mertebesini ifade eder (Tamsayıdır).

$\lambda$ : Dalga boyu

$d$ : Kristal mertebeler arasındaki mesafe

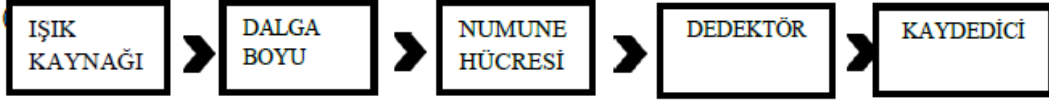
$\theta$ : Işınlardan geliş açısı.

XRD yöntemiyle filmlerin kimyasal yapıları, bu kristal yapılardaki atomların dizilişleri, kristal kristal tabakalar arasındaki uzaklığı, kalınlıkları, amorflikleri, kristal yapı bozuklukları, örgü parametreleri, tane boyutu gibi kristal malzemenin özellikleri hakkında bilgi verir (Esen, 2017).

### 1.6.2. Ultraviyole ve Görünür Bölge (Uv-Vis) Spektroskopisi

Spektroskopik yöntemler ile molekül hakkında bilgi elde etmek mümkündür. Bir moleküle ya da çok atomlu bir yapıya UV ya da görünür bölgede bulunan bir ışın molekül tarafından absorblandığı zaman temel haldeki orbitalinden bir elektron uyarılır ve bir üst seviyedeki orbitale geçiş yapar. Bu geçişe elektronik geçiş denir. Elektronun bir üst seviyedeki orbitalde kalma süresi kısadır. Molekül bu halde sadece  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  s kadar kalır ve tekrar eski haline dönüş yapar. Dönüş yapma sırasında bir enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji genel olarak ısı enerjisidir. Ultraviyole spektroskopisi molekülün bağ yapısı hakkında bilgi verirken görünür bölge spektroskopisi ise elektronik geçişler ve maddenin elektronik yapıları hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır.

UV-Vis spektrofotometresi beş bölümden oluşmaktadır. Şekil 19'da gösterildiği üzere sırasıyla bu bölümler; ışık kaynağı, dalga boyu seçici (monokromatör), absorpsiyon ortamı (numune kabı), dedektör ve kaydedicidir.



**Şekil 19.** Bir spektrometrenin temel bileşenleri (Esen, 2017).

Işık kaynağı olarak genellikle kararlı ışık kullanılmaktadır. Görünür bölgede 350 ile 3000 nm aralığında geniş bir dalga boyu değerine sahip tungsten lambalar kullanılır. UV bölgesinde ise daha düşük dalga boylu döteryum ya da düşük basınçlı hidrojen lambaları kullanılır. Döteryum lambaları 185-375 nm aralığında dalga boyuna sahiptir. Işık kaynakları özellikle kuvars malzemeden olması gerekir.

Dalga boyu seçicinin görevi istenilen dalga boyundaki ışınları numunenin üzerine düşürmektir. Işınlar numuneye düşürüldüğü zaman kırılmaya uğrar. Bunun nedeni havanın indisıyla numune indisinin birbirinden farklı olmasıdır. Numune kabı ise kuvars ya da plastik hücrelerden oluşmaktadır ve absorpsiyon yapabileceği için cam kullanılmaz. Numuneler bu hücrelere yerleştirilir.

Dedektör bölümünde fototüpler ya da fotoçoğaltıcı tüpler kullanılmaktadır. Numunelerin absorpladığı ışınlar dedektör bölümüne gönderilir ve burada ışın şiddeti ile doğru orantılı olarak sinyaller elde edilir. Dalga boyları dikkate alınarak grafik çizilir ve spektrum elde edilmiş olur (Esen, 2017).

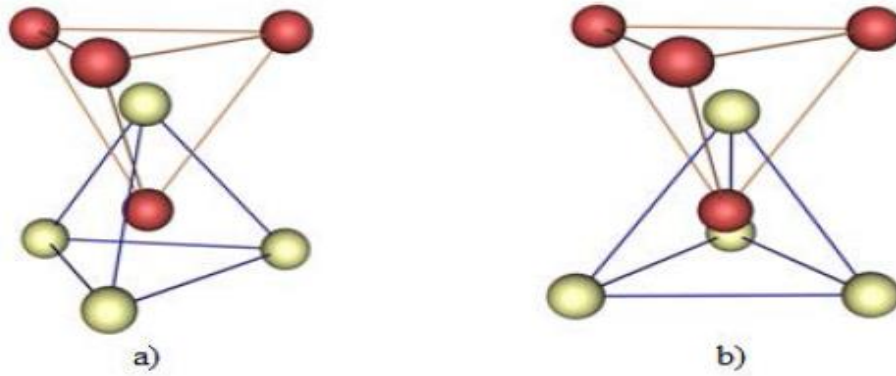
### **1.7. II – VI Yarıiletken Bileşiklerinin Doğal Yapısı**

1950'li yılların başlarında yarıiletken teknolojisindeki büyüme, silisyum ve germanyumun sınırlı kullanım alanlarını ortaya çıkardı. Bu sınırlama, bu grup yarıiletkenlerin karakteristik özelliklerinden ve ekonomik olarak daha yüksek maliyetinden kaynaklanmıştır. Yasak enerji aralığının genişletilmesi ile ilgili ilk çalışmalar III-V grubu bileşiklerinde yapılmıştır. Bunlar arasında InSb ve GaAs, sırasıyla küçük ve büyük enerji aralığına karşılık gelen, yarıiletken bileşikler olarak gösterilebilirler. III-V grubu bileşiklerindeki bu gelişmelere paralel olarak II – VI grubu bileşiklerinde de sistematik çalışmalar yapılmıştır (Karakız, 2008). Bu çalışmaların sonuçları, daha çok II – VI bileşiklerinin genel doğası ve oda sıcaklığında geniş yasak enerji aralığına sahip malzemelerin kimyasal kararlılığı hakkında bilgiler verdi. Doğrudan

enerji aralığının (direct energy gap), A<sub>2</sub>- B<sub>6</sub> bileşiklerinin genel bir karakteri olduğu anlaşılmaktadır. HgTe'in yarı-metalik, CdS ve CdSe'in yüksek fotoiletkenlik ve ZnS'in ise güçlü bir lüminesans özellik göstermeleri, II – VI grubu bileşiklerinin çeşitli alanlarda yararlı olabileceklerini göstermektedir.

### 1.7.1. II – VI Yarıiletken Bileşiklerinin Örgü Konumları

II. ve VI. grup elementlerin bir araya gelerek atom başına dört değerlik elektronunun ortaya çıkması, elektron paylaşma eğiliminin olduğu tetrahedral örgü konumlarının oluşumuna neden olur. Her bir A atomu simetrik olarak dört tane en yakın B atomları tarafından çevrelenerek AB bileşiğindeki tetrahedral örgü konumunu oluşturur. Bu durumun oluşması için B atomları bir tetrahedron (dört yüzlü)'ün köşelerine, A atomu ise bu dört yüzünün geometrik merkezine konulmalıdır. Bu dördü konumların birleşimi, bileşiklerle ilişkili olarak olası iki tür ortaya çıkarır. Şekil 20.a, iç içe giren iki tane dört yüzünün taban üçgenlerini dikey olarak aynı hizada olduğu ve birbirine paralel tetrahedral örgü konum örneğini göstermektedir. Şekil 20.b, taban üçgenlerinin paralel fakat dikey çizgiye göre 60° dönmüş halini göstermektedir.



Şekil 20. Tetrahedral örgü konumları (Bedir, 2015).

### 1.7.2. II – VI Yarıiletken Bileşiklerinin Kristal Yapılar

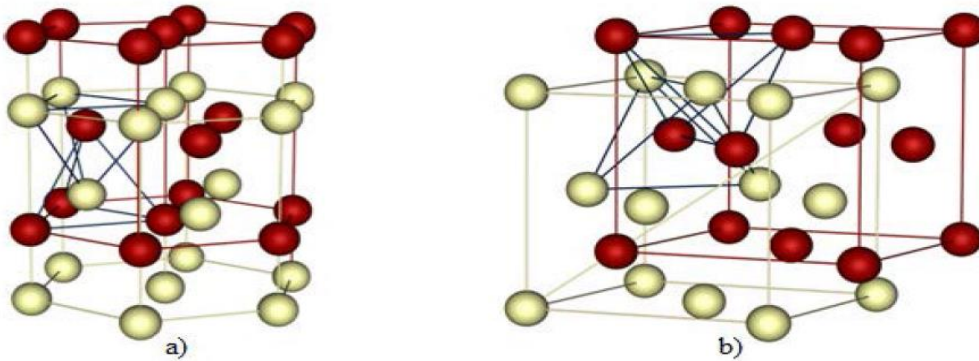
Tetrahedral örgü konumlarının iki tür birleşimi, wurtzite ve çinko-blende gibi iki tane kristal yapıya yol açar.

### 1.7.2.1. Wurtzite

Wurtzite yapısı, hekzagonal kristal sınıfında yer almaktadır. Bu yapı, Şekil 21.a'da görüldüğü gibi, tetrahedron konumlarının birleşimine sahip olan hekzagonal c eksenini boyunca  $(3/8)c$  mesafesi kadar birbirinden kaydırılmış iç içe geçmiş iki tane hekzagonal örgüyü içerir. İdeal tetrahedral konumlara sahip wurtzite yapısında en yakın komşu mesafesi  $(3/8)c$  veya  $\sqrt{3}a/8$  dır; bu da  $c/a$  oranı için  $\sqrt{3}/3=1,632$  değerini alır. ZnS, BeO, ZnO, CdSe, CdS, ZnSe ve MgTe gibi malzemelerin hepsi wurtzite yapıda kristalleştikleri gözlenmiştir.

### 1.7.2.2. Çinko–Blende

Tetrahedron konumlarının birleşimine sahip olan çinko–blende kübik kristal sınıfında yer almaktadır. Şekil 21.b'de görüldüğü gibi, hacim köşegeni boyunca  $1/4$ 'ü kadar ötelenerek iç içe geçmiş olan iki tane sıkı paket kübik örgünün birleşiminden oluşmaktadır. Bu durumda en yakın komşu mesafesi  $\sqrt{3}a/4$  'tür. Berilyum, çinko, kadmiyum ve cıvanın sülfürleri, selenürleri ve tellürlerinin tümü çinko–blende yapısında kristalleşebilmektedir. Bu iki yapı, çinko–blende'nin  $[111]$  üç katlı eksenini ve wurtzite yapısının  $[001]$  altı katlı eksenini cinsinden karşılaştırılabilir. Çinko–blende'deki iç içe geçmiş iki dört yüzlü,  $[111]$  eksenini etrafında döndürülürse yapı wurtzite yapısına dönüşür ve simetri eksenini  $[001]$  eksenini olur (Bedir, 2015).



Şekil 21. a) Wurtzite yapısı, b) Çinko–blende yapısı (Bedir, 2015).

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Materyal

$Cd_{1-x}Pb_xS$  filmlerini elde etmek için kadmiyum (Cd) kaynağı olarak, kadmiyum klorür  $CdCl_2$ , kurşun (Pb) kaynağı olarak kurşun nitrat  $Pb(NO_3)_2$  ve sülfür (S) kaynağı olarak da tioüre  $(NH_2)_2CS$  kullanıldı.  $Cd_{1-x}Pb_xS$  filmlerini üretmek için kullanılan çözeltinin hazırlama işlemi 0,025 mol/L değerinde gerçekleştirildi.  $M=\frac{n}{V}$  ifadesi yardımıyla  $n=0,00625$  mol olarak hesaplandı.  $n=\frac{m}{M_A}$  ifadesine bağlı olarak  $Cd_{1-x}Pb_xS$  filminde kullanılan tuzların ağırlıkları (m) hesaplanmış oldu. Tartılar 250 ml için aşağıdaki değerler belirtildi.

- Cd kaynağı olarak  $CdCl_2$  tuzu ( $M_A= 183,17$  g, 0,00625 mol için  $m_{CdCl_2}= 1,14573125$ g)
- Pb kaynağı olarak  $Pb(NO_3)_2$  tuzu ( $M_A=331,2098$  g, 0,00625mol için  $m_{Pb(NO_3)_2}= 2,1528637$ g)
- S kaynağı olarak  $(NH_2)_2CS$  tuzu ( $M_A =76,12086$ g, 0,00625 mol için  $m_{(NH_2)_2CS} = 0,47575537$  g ) kullandı.

$x =0, 0,05, 0,125, 0,175$  alınarak toplam dört farklı çözelti oluşturuldu. Burada x değerleri kurşun konsantrasyonunu göstermektedir. Kullanılan tuzların miktarları tablo 1’de verilmiştir.

**Tablo 1.** 250 ml için kullanılan tuzların miktarları.

X	$CdCl_2$ (gr)	$Pb(NO_3)_2$ (gr)	$(NH_2)_2CS$ (gr)
0	1,14573125	0	0,47575537
0,05	1,08844469	0,10764318	0,47575537
0,125	1,00251484	0,26910796	0,47575537
0,175	0,94522828	0,37675115	0,47575537

Bütün çözeltilerin tuz miktarları hassasiyeti  $10^{-4}$  gr olan Precisa XB-220A marka elektronik terazi yardımıyla ölçüldükten sonra ayrı ayrı beherlere konuldu. Daha sonra bu beherlere 250 ml deionize su ekleyerek tuzların deionize su içinde çözünmesi sağlandı. Çözünme işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirildikten sonra zaman içerisinde çözeltilerde



herhangi bir çökelme gözlenmedi. Bu işlemler gerçekleştirildikten sonra hazırlanan çözeltilerin pH değerleri Hanna marka pH metre yardımıyla ölçüldü. pH değerlerimiz oda sıcaklığında (300 K)  $x=0$  için 7,71,  $x=0,05$  için 6,32,  $x=0,125$  için 5,86 ve  $x=0,175$  için 5,52 olarak ölçüldü. Bu pH değerleri incelenecek olursa Pb konsantrasyonu arttıkça pH değerlerinde de bir azalma meydana geldiği görülmektedir.

## 2.2. Yöntem

$Cd_{1-x}Pb_xS$  yapılı yarıiletken filmleri elde etmek için lam cam tabanlar kullanıldı. Bu camlar seyreltilmiş 1:2 oranında HCl çözeltisinde 1 gün bekletildikten sonra saf su ile yıkanarak kurutuldu. İlk olarak CdS ince filmini üretmek için hazırlanan 250 ml'lik çözelti özel tasarlanmış püskürtme kabına boşaltıldı. Altlık olarak kullanılan camlar ısıtıcı üzerine daha önceden termoçift yardımıyla belirlenmiş sıcaklığın sabit dağılım bölgelerine yerleştirildi. Isıtıcının çalıştırılmasıyla birlikte cam altlıkların  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa ulaşması sağlandı. Isıtıcının sıcaklığı kromel alümel termoçift yardımıyla kontrol edildi. Sıcaklık değişimi  $5\text{-}10\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında değiştiği tespit edildi. Püskürtme işlemi sırasında püskürtme başlığı (nozzle) ile fırın arasındaki mesafe 30 cm yükseklikte tutularak püskürtme hızı dakikada 5 ml olarak ayarlandı. Bu püskürtme hızı filmin dakikada  $50\text{ \AA}$  büyümesini sağladı. Püskürtme süreci yani filmin büyümesi 50 dakika süre devam ettirildi. Ayrıca çözelti altlık yüzeyine periyodik olarak eşit aralıklarla püskürtüldü. Püskürtme işlemi 50. dakikaya gelindiğinde püskürtmeye son verildi ve ısıtıcı kapatılarak üretilen filmler ısıtıcı üzerinden alınarak özel kaplara konuldu. Püskürtme süresi ve püskürtme hızı göz önüne alındığında ürettiğimiz filmlerin  $0,25\text{ }\mu\text{m}$  kalınlığa sahip oldukları tahmin edildi. Belirtmek gerekiyor ki ön tespitimiz filmlerde kurşun konsantrasyonu arttıkça renklerde bir koyulaşma olduğu görüldü. Bu ilk tespit, kurşun yoğunluğuna bağlı olduğu kanaatini vermiştir.

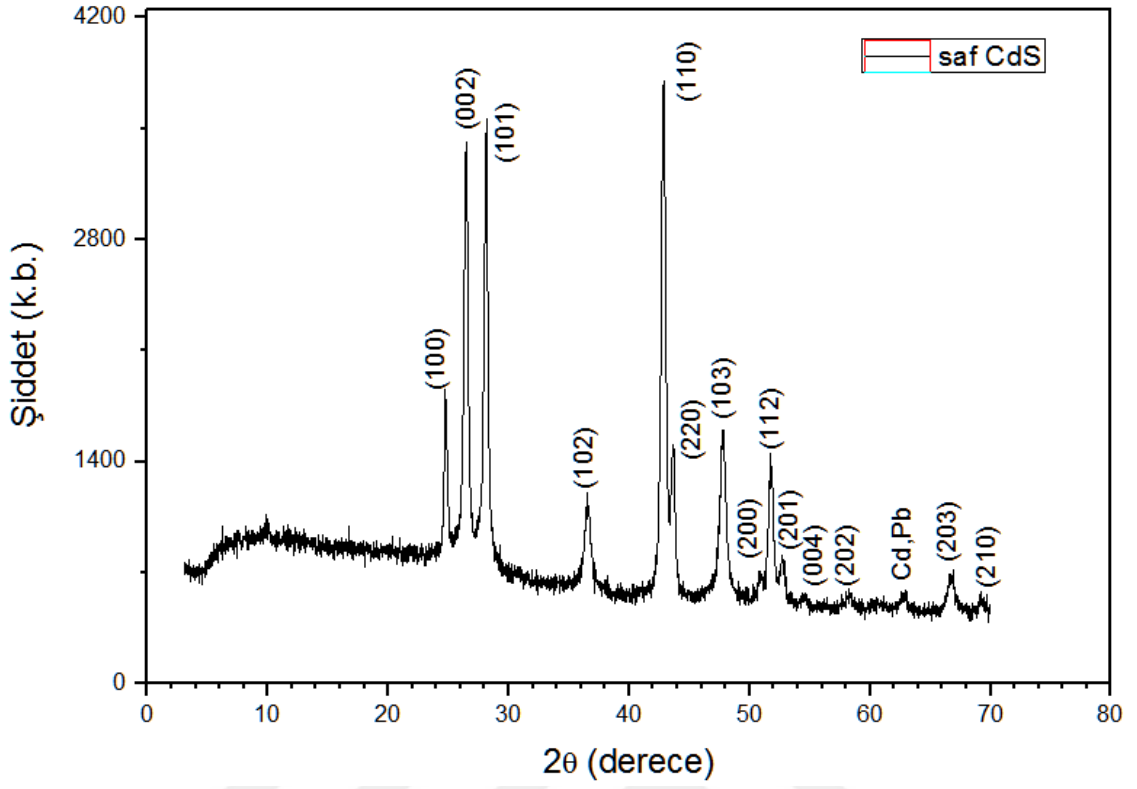
### 3. BULGULAR

Katkısız CdS ve farklı oranlarda Pb katkılı CdPbS ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel olarak incelemesi yapıldı. Yapılan incelemelerin sonuçları aşağıda yer almaktadır.

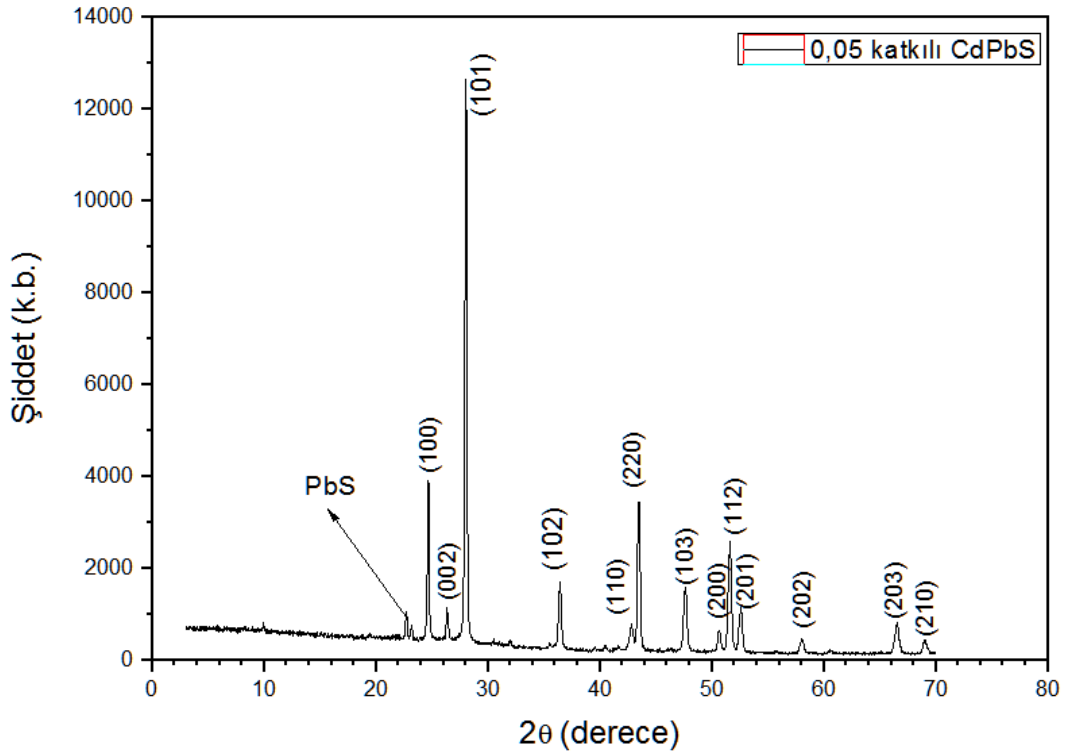
Kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilen katkısız ve Pb katkılı CdS ince filmlerinin x-ışını kırınım desenleri x-ray difraktometre ile ölçümü yapıldı ve çıkan sonuçlara göre çizimleri yapıldı. Katkısız CdS ve Pb katkılı CdPbS ince filmlerin grafiklerinden miller indisi analizleri yapıldı.

Şekil 22’de katkısız CdS ince filmin grafiği görülmektedir. Grafikte çıkan miller indislerine JCPDS veri kartı 80-0006 kart numarası ile numaralandırılması yapıldı (Barote vd., 2011). CdS ince filmin yapısal olarak hekzagonal yapıya sahip olduğu görülmektedir. Literatür çalışmalarında da bu yapının hekzagonal yapıya ait olduğu rapor edilmiştir (Soltani vd., 2012; Manikandan vd., 2015).

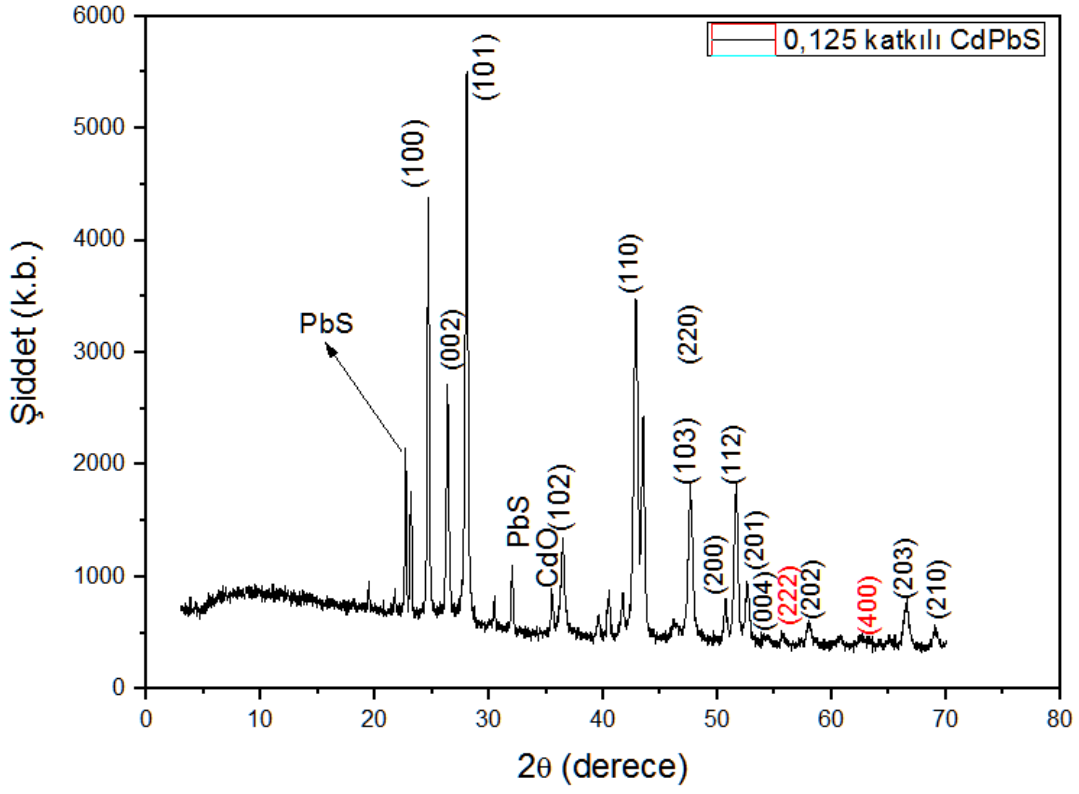
Aşağıda gösterilen şekil 23, 24 ve 25’ de farklı katkı oranlarında üretimi yapılan CdPbS ince filmlerinin ölçümünden sonra yapılan çizimlerinde katkısız CdS ince filmin pik numaralarından farklı çıkan piklere numaraları verildi (Tan vd.,2014). XRD grafiklerinde görüldüğü gibi CdO ve PbS gibi farklı katmanlar oluşmuş ve bu çıkan pikler literatür ile kıyaslanması yapılmıştır (Bulakhe vd., 2013; Vu vd., 2011). Çıkan sonuçlara göre farklı miktarlarda eklenen kurşunun (Pb) yapıyı bozmadığı ve filmlerin hekzagonal yapıda olduğu görülmektedir.



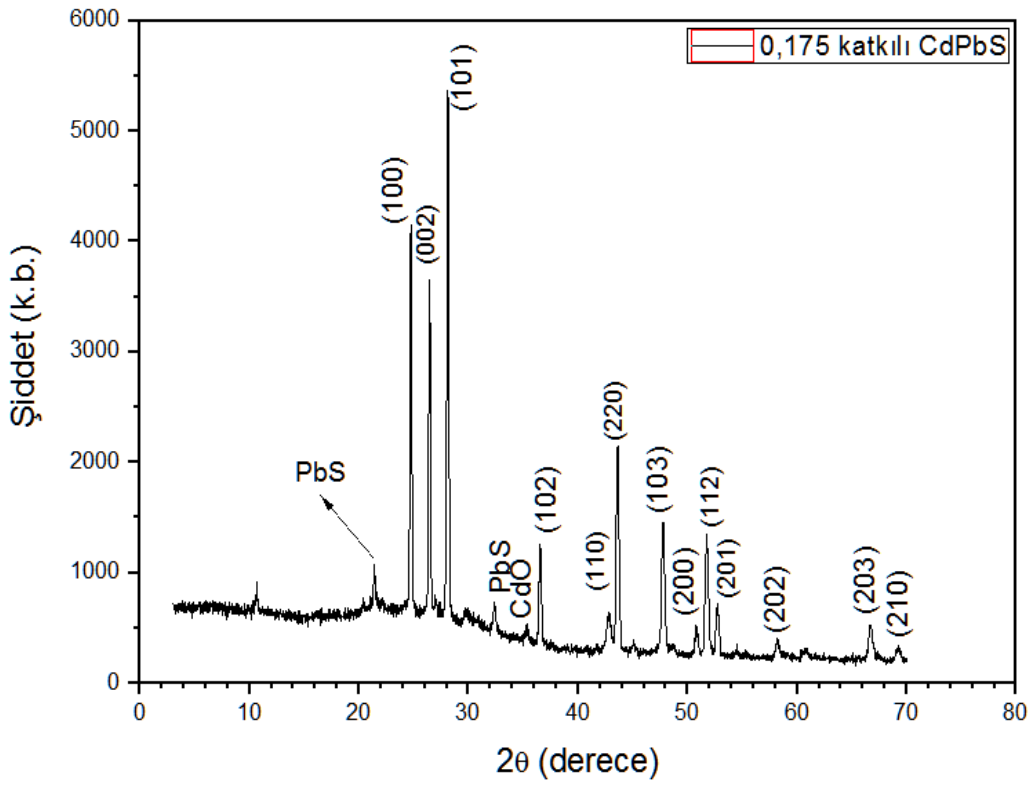
Şekil 22. CdS XRD grafiği.



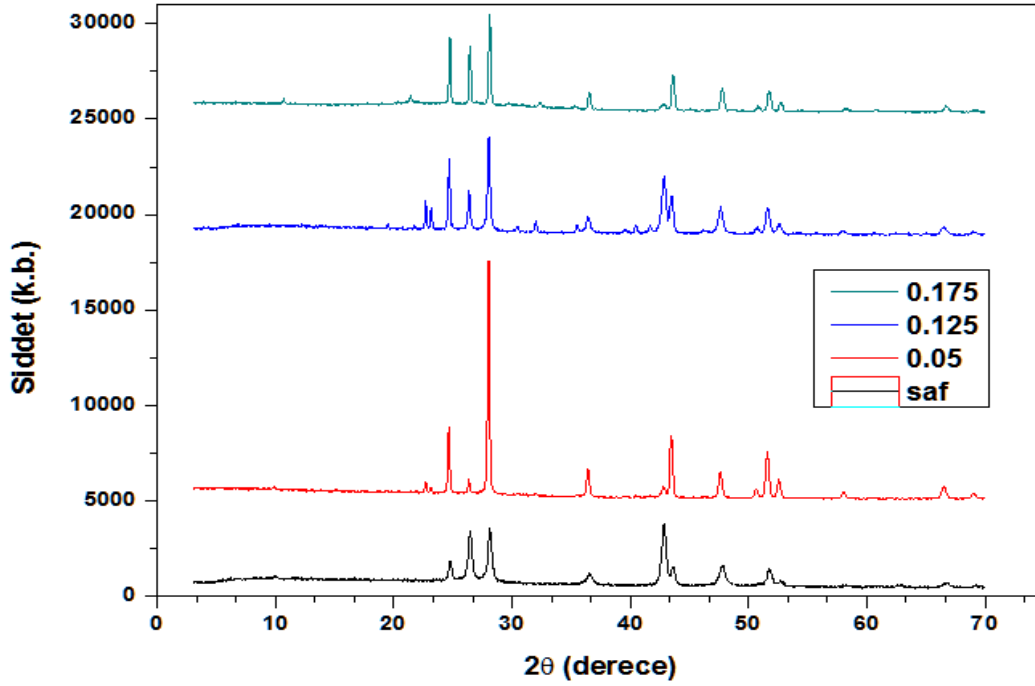
Şekil 23.  $Cd_{0,95}Pb_{0,05}S$  ince filmin XRD grafiği.



Şekil 24.  $Cd_{0,875}Pb_{0,125}S$  ince filmin XRD grafiği.



Şekil 25.  $Cd_{0,825}Pb_{0,175}S$  ince filmin XRD grafiği.



**Şekil 26.** Katkısız CdS ve farklı oranlardaki CdPbS ince filmlerin XRD grafiği.

Elde edilen grafiklerde, piklerin katkısız CdS ve katkılı CdPbS ince filmlerin katkılama miktarına göre değişimleri gösterilmektedir. 0,05 katkılı CdPbS ince filmin XRD grafiğinde (100) pikin katkısız CdS ince filmine göre yaklaşık olarak iki katına çıkmış, 0,125 ve 0,175 katkılanan CdPbS ince filmlerde bu pikin çok fazla değişimi görülmemiştir. (002) pikinin 0,05 katkılı CdPbS ince film de önce azalma daha sonra 0,125 ve 0,175 katkı miktarında tekrar artışın olduğu görülmüştür. (101) piki ise 0,05 Pb katkılı ince film de çok fazla bir artışın olduğu, 0,125 katkılama türünde bir miktar azalıp 0,175 katkı miktarında sabit kaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 2’de temel olarak alınan (100), (002) ve (101) piklerin düzlemler arası mesafe değerleri (d) denklem 1 de gösterilen

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Bragg Yasası’na göre hesaplandı. Standart d (Å) değerleriyle kıyaslanması yapıldı (Rakhshani vd., 2001).

**Tablo 2.** Katkısız CdS ve CdPbS ince filmlerinin temel pikleri (100), (002) ve (101) için standart ve hesaplanan düzlemler arası (d)mesafesi değerleri.

(hkl)	Standart d (Å)	Hesaplanan d (Å)			
		Katkısız	%0,05	%0,125	%0,175
		CdS	CdPbS	CdPbS	CdPbS
(100)	3,58	3,586	3,606	3,605	3,594
(002)	3,36	3,367	3,374	3,378	3,367
(101)	3,16	3,159	3,180	3,178	3,282

Katkısız CdS ve CdPbS ince filmlerin elde edilen çizimlerinden alınan sonuçlara göre (101) düzlemine ait kırınım piki diğer piklere göre daha baskın olduğu görülmektedir. Referans olarak aldığımız (100) kırınım piki  $2\theta$  açısı değerleri 24,9 derece, (002) kırınım piki 26,6 derece ve (101) kırınım piki 28,3 derece civarında olduğu literatürde belirtilmektedir. Tablo 3’de verilen kırınım piklerinin dereceleri literatürle yaklaşık bir değer çıktığı görülmektedir (Soltani vd., 2012).

Referans alınan piklerin ortalama tanecik boyutu (D) denklem 2’ye göre

$$D = 0,9\lambda/\beta\cos\theta \quad (2)$$

hesaplandı (Keskenler, 2012). Literatür çalışması ile kıyaslanması yapılan çalışma hekzagonal yapıya ait olduğu belirtilmiş ve bu yapıya ait a ve c örgü sabit değerleri denklem 3

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2+hk+k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

formülü ile hesaplanmıştır (Nagarethinam vd., 2016). Bragg yasasından hesapladığımız düzlemler arası değerleri (d) ile 002 pikine göre c değeri, 101 pikine göre de a değeri hesaplanmıştır.

Katkı oranlarına göre tanecik boyutu ve FWHM (pikin yarı maksimumdaki genişliği) değerlerinde değişimler olduğu görülmüştür. Bu değişimlerin sebebi Pb atomik yarıçapının Cd atomik yarıçapına göre daha büyük olması (Pb elementinin atomik yarıçapı 180 pm iken Cd elementinin 155 pm’dir) (Slater, 1964) ve Pb’nin kristal yapıda Cd ile yer değiştirmesi veya ara yer kusurları olarak bulunmasına atfedilebilir. Tanecik

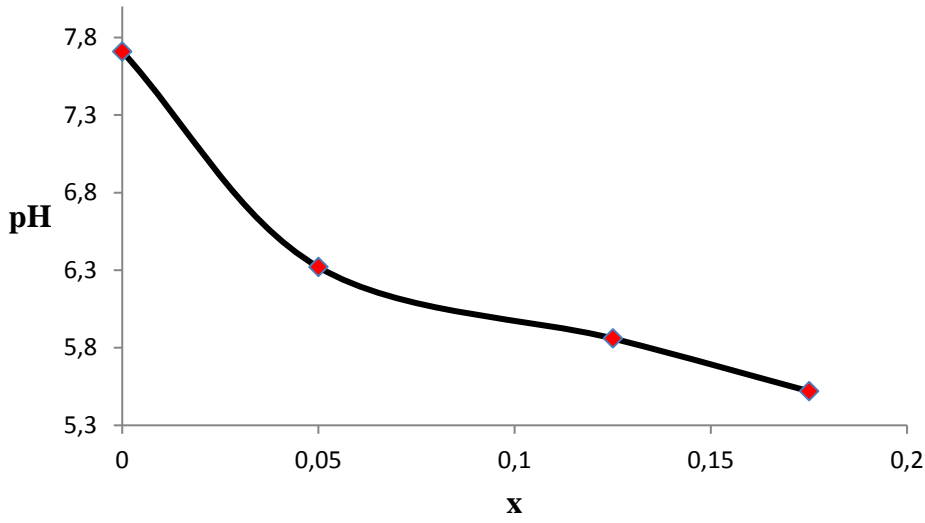
boyutu (D) CdS filmler için 28,86 nm iken bu değer  $x=0,05$  Pb katkısıyla birlikte 43,43 nm değerine artmıştır. Bu durumun nedeni Pb atomlarının büyük ihtimalle ara yer kusuru oluşturmalarından kaynaklanabilir. İri yapılarından dolayı kristal yapılarda geniş yer kaplayabilirler ve kristal düzlemlerin yönelimlerini de etkileyebilirler. Bu durum Şekil 26' da net bir şekilde görülmektedir. Daha sonra katkı miktarının  $x=0,125$  değerine artmasıyla bu tanecik boyutu 37,69 nm'ye düşmüştür. Bu durumda daha büyük atomik yarıçaplı Pb atomlarının Cd atomları ile yer değiştirmiş olma ihtimallerinin bir sonucu olabilir. Yine bu durum baskın düzlemlerin Şekil 26' dan değişimin gözlemlenmesi ile desteklenebilir. Daha sonra katkı oranı  $x$ 'in değerinin 0,175 değerine çıkarılmasıyla birlikte tanecik boyutu tekrar 43,54 nm değerlerine artmıştır. Yine bu durumda Pb atomları yer yer Cd atomlarının konumlarını işgal ederken katkı oranının yüksekliği nedeniyle ara yer kusurları şeklinde kristal içerisinde bulunmalarının neticesi olarak yorumlanabilir.

Katkısız CdS ve CdPbS ince filmleri için X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı verileri Tablo 3'de sunulmuştur. Barote ve arkadaşları yaptıkları çalışmada CdPbS ince filmleri incelemiştir. Hekzagonal ve kübik faz için örgü sabitlerini belirlemiştir. Hekzagonal yapı için örgü sabiti olan  $a$  için 4,1035Å ile 4,1728Å,  $c$  sabiti için 6,6382Å ile 6,6947Å değerleri arasında bulmuşlardır (Barote vd., 2011). Yapılan hesaplamalarda örgü sabitlerinin katkı oranlarına göre önce artıp daha sonra azaldığı görülmektedir.

**Tablo 3.** Katkısız CdS ve CdPbS ince filmleri için X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı veriler.

Pb (x)	Örgü Sabitleri(Å)		D (nm)	FWHM (°)	2θ (°)		
	a	c			(101)	(002)	(100)
<b>0,00</b>	4,140	6,734	28,86	0,331	28,213	26,436	24,795
<b>0,05</b>	4,163	6,748	43,43	0,197	28,018	26,383	24,658
<b>0,125</b>	4,162	6,756	37,69	0,227	28,037	26,350	24,662
<b>0,175</b>	4,149	6,734	43,54	0,196	27,132	26,435	24,738

Şekil 27'de çözültide  $x$  değerlerine bağlı olarak pH değerlerinin değişimi gösterilmiştir.



**Şekil 27.** X değerlerine bağlı olarak pH değişimi.

Kimyasal püskürtme yöntemi ile elde edilen filmlerin oda sıcaklığında soğurma spektrumları 200-800 nm aralıklı UV-Visible spektrofotometresi (Shimadzu UV-1601) cihazı kullanılarak elde edildi. Spektrometreden elde ettiğimiz sayısal verileri originpro programı kullanılarak optik soğurma spektrumları çizildi. Bu spektrumlardan faydalanılarak farklı Pb yoğunlukta elde edilen filmlerin yasak band aralıkları hesaplandı. Yasak band aralığının hesaplanmasında aşağıdaki denklem 4

$$\alpha = -\ln(1/T)/d \quad (4)$$

ifadesi kullanıldı. Burada,  $\alpha$  soğurma katsayısını,  $d$  ince filmin kalınlığını göstermektedir.

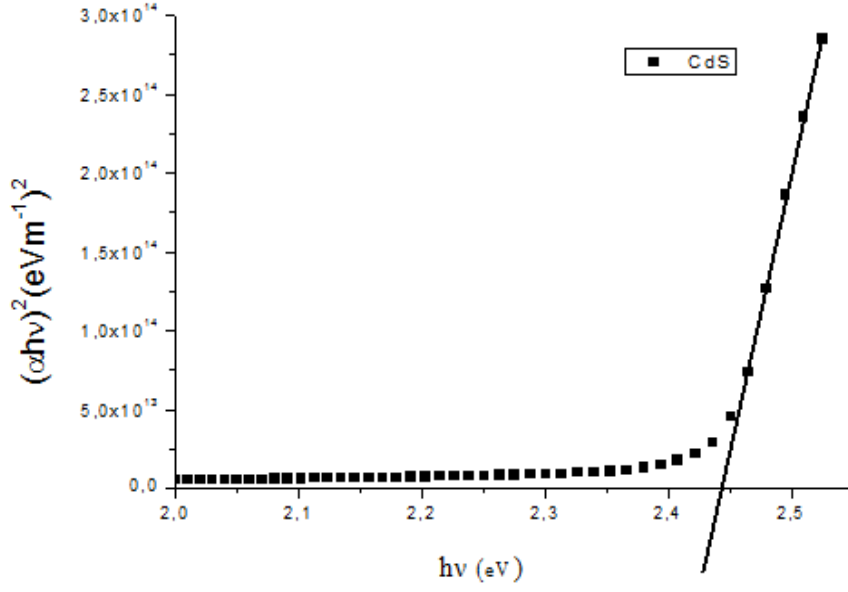
Direk bant aralığına sahip bir yarıiletkenin optik soğurma katsayısı yardımıyla bant aralığını belirleyebilmek için Tauc tarafından verilen

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta(h\nu - E_g) \quad (5)$$

denklemini kullanılmaktadır. Burada  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $h$  Planck sabiti,  $\nu$  frekans,  $E_g$  yarıiletkeninin yasak bant aralığını göstermektedir (Kaleli vd., 2020).

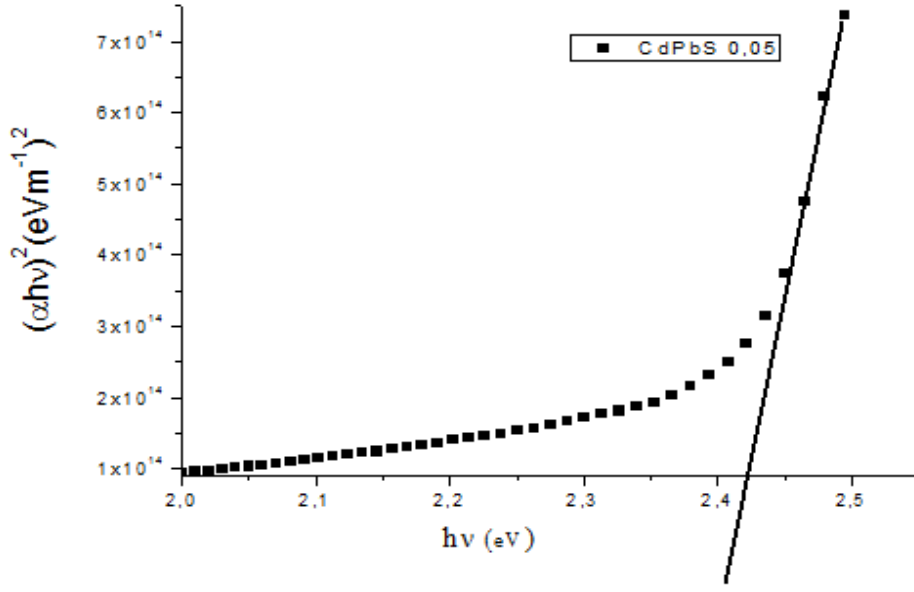
Üretilen filmlerin yasak enerji aralıklarının daha doğru tespiti için her bir filmin ayrı ayrı  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri çizildi. Bu grafiklerin lineer bölgesinden  $h\nu$  eksenine indirilen doğrunun kestiği nokta filmlerin yasak enerji değeri olarak kabul edildi. Aşağıdaki grafiklerde x değerlerine bağlı olarak üretilen filmlerin yasak enerji aralıklarının değerleri gösterilmiştir.





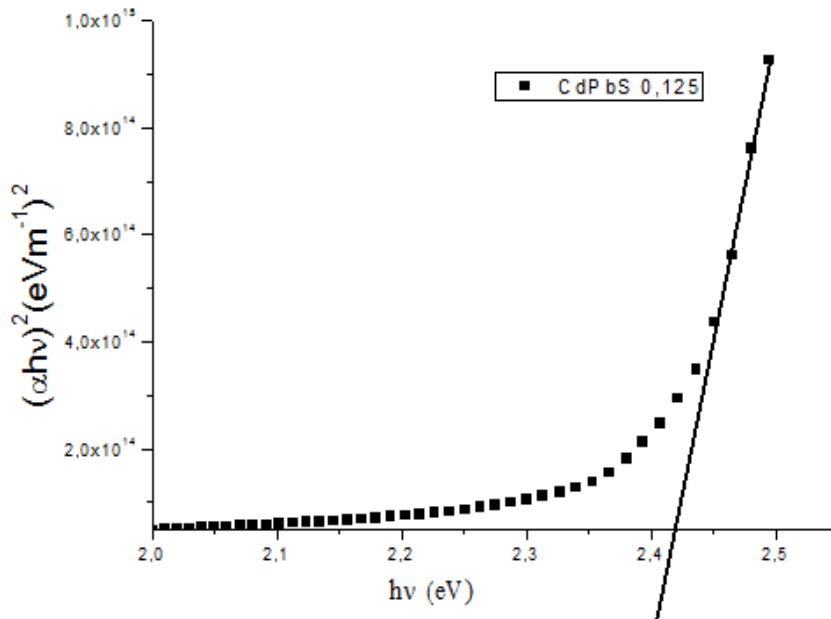
**Şekil 28.** CdS ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.

CdS filmleri için çizilen  $(\alpha hv)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye karşı değişimi Şekil 28' de gösterilmiştir. Bu grafik incelendiğinde CdS filmlerinin lineer soğurma katsayısındaki artışın yaklaşık olarak 2,40 eV enerji değerine kadar yavaş bir artış gösterdiği ve bu enerji değerinden sonra üstel olarak hızlı bir artışın olduğu gözükmemektedir. Ayrıca ölçümler oda sıcaklığında (300 K) incelendiğinden dolayı büyük dalga boylarında yani küçük enerji değerlerinde yapıda oluşması ihtimali olan kusurlardan kaynaklanan enerji düzeylerinden soğurmalar gözükmemektedir. Yüksek dalga boylarında, dolayısıyla düşük enerji değerlerinde safsızlıktan kaynaklanan enerji düzeyleri oda sıcaklığında aktif halde bulunabilirler. Bu safsızlıklardan kaynaklanan soğurma spektrumlarını gözükmesi için ölçümlerin azot sıcaklığında (77 K) yapılması gerekmektedir. CdS filmi için yasak enerji aralığı grafikten yararlanarak 2,44 eV olarak ölçüldü.



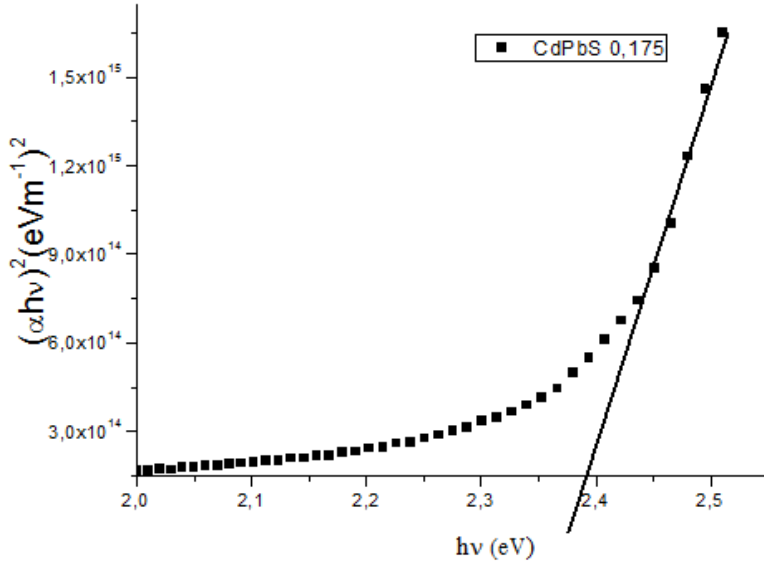
Şekil 29.  $\text{Cd}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{S}$  ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.

$\text{Cd}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{S}$  filminin optik geçirgenlik spektrumundan yararlanarak 485 nm- 525 nm dalga boyu aralığında yani yaklaşık olarak 2,38 eV enerji değerinden sonra soğurmada keskin bir artış başladığı gözlemlendi. Bu aralıkta temel soğurma gerçekleşmektedir. Şekil 29’ daki eğim yardımıyla  $\text{Cd}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{S}$  filminin yasak enerji aralığı 2,42 eV olarak bulundu.



Şekil 30.  $\text{Cd}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{S}$  ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.

$Cd_{0,875}Pb_{0,125}S$  filminin optik geçirgenlik spektrumundan yararlanarak 490 nm- 530 nm dalga boyu aralığında yani yaklaşık olarak 2.36 eV enerji değerinden sonra soğurmada keskin bir artış başladığı gözlemlendi. Bu aralıkta temel soğurma gerçekleşmektedir. Şekil 30' taki eğim yardımıyla  $Cd_{0,875}Pb_{0,125}S$  filminin yasak enerji aralığı 2,41 eV olarak bulundu.

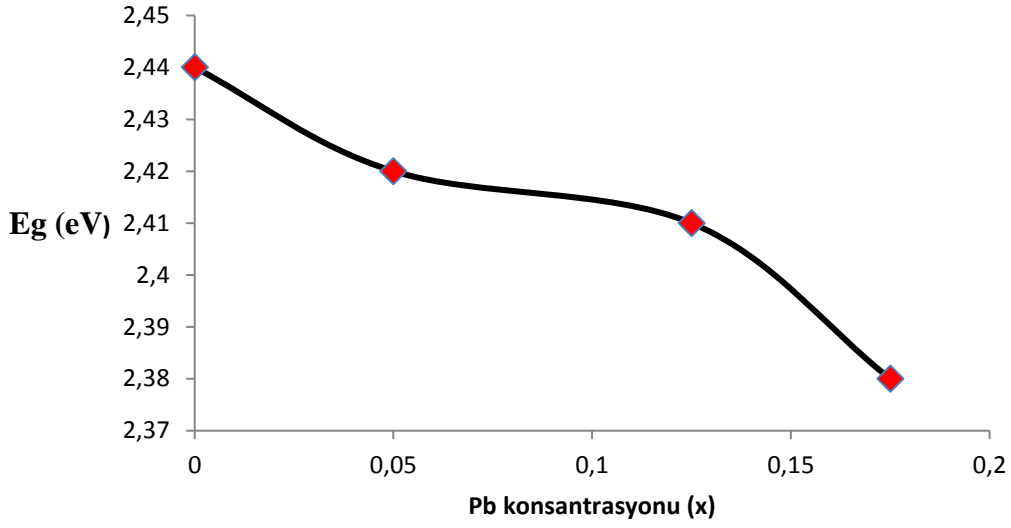


**Şekil 31.**  $Cd_{0,825}Pb_{0,175}S$  ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.

$Cd_{0,825}Pb_{0,175}S$  filminin Optik geçirgenlik spektrumundan yararlanarak 490 nm- 530nm dalga boyu aralığında yani yaklaşık olarak 2.36 eV enerji değerinden sonra soğurmada keskin bir artış başladığı gözlemlendi. Bu aralıkta temel soğurma gerçekleşmektedir. Şekil 31' teki eğim yardımıyla  $Cd_{0,825}Pb_{0,175}S$  filminin yasak enerji aralığı 2,38 eV olarak bulundu.

Kundu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada katkısız ve Pb katkılı ince filmleri incelemiş ve katkısız CdS ince filmin yasak enerji aralığını 2,42 eV bulurken Pb miktarının artması ile bu değer 2,36 eV değerine düştüğünü gözlemlemiştir. Bu çalışmaya göre literatürle yaklaşık sonuçların bulunduğu gözlenmiştir (Kundu, 2018).

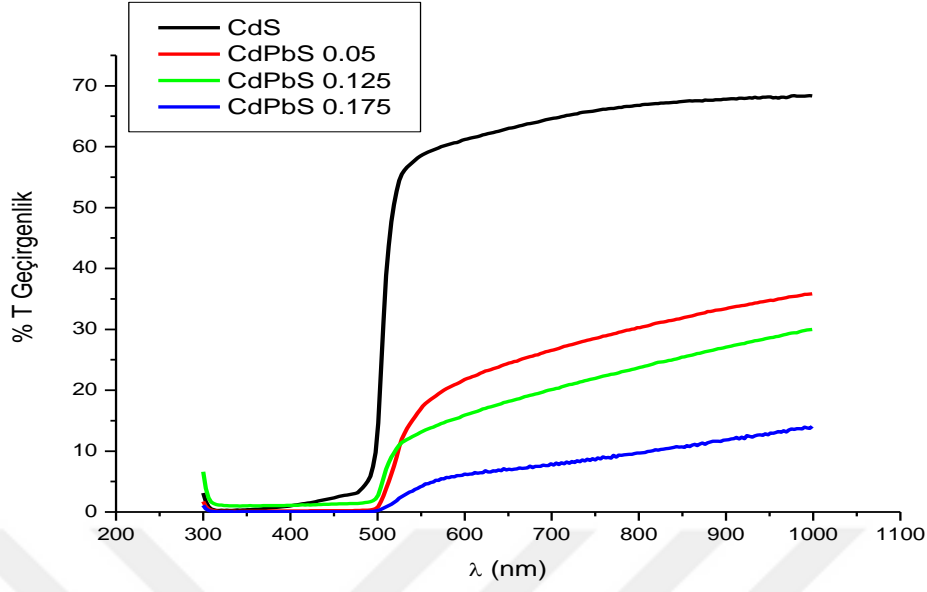
$Cd_{1-x}Pb_xS$  filmlerinin  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  değişiminden yararlanılarak yasak enerji aralıklarının değerleri belirlendi ve bu değerlerin artan Pb (kurşun) konsantrasyonuna bağlı olarak enerji aralıklarında azalmaların meydana geldiği gözlemlendi.  $E_g$  değerlerindeki bu değişimler şekil 32' de verilmiştir.



**Şekil 32.**  $E_g \sim x$  değişim grafiği.

Filmlerimizin oda ortamından büyümesinden dolayı ve kurşun safsızlık atomlarının katkılanmasının sonucu şekilden de görüldüğü gibi CdS filminin yapısal özellikleri değişmektedir. Bu yapıda oluşan oksit ve yarıiletken bileşenlerinin (CdO, PbO ve PbS) oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yani genel olarak özetlersek x değerlerine bağlı olarak yasak band aralığının küçüldüğünü söyleyebiliriz. Yasak band aralığındaki değişimler x değerine bağlı olarak CdS temel katmandaki yapısal değişimlerden kaynaklanabilir. Yapıda oluşturduğumuz  $Cd_{1-x}Pb_xS$  x yapısına paralel olarak PbS ve PbO yarıiletkenlerinin de oluşma olasılığı vardır. Ayrıca bilindiği gibi PbO ve PbS yapıları farklı yasak band aralıklarına sahiptirler. Dolayısıyla muhtemelen üretim esnasında çözeltide x değerleri arttıkça oluşan ek yapılar ağırlıklı olarak yasak band aralığı hesaplamalarında kendi yapılarını öne çıkarabilirler.

Aşağıda elde edilen farklı x değerlerindeki  $Cd_{1-x}Pb_xS$  ince fillerin optik geçirgenlik spektrumları verilmiştir. Görüldüğü gibi üretilen filmlerin optik şeffaflık değerleri x değerleri ile değişmektedir. Bunun nedeni yukarıda belirtildiği gibi temel katmanda oluşan ve muhtemelen farklı düzlemlerde büyüyen istenmeyen ek yapılardan kaynaklanabilir. Film yüzeyine gönderilen farklı dalga boylarındaki ışınlar kristal yapıda var olan farklı düzlemlerden yansarak optik şeffaflık değerlerini azaltmaktadır.



**Şekil 33.** Optik geçirgenlik grafiği.

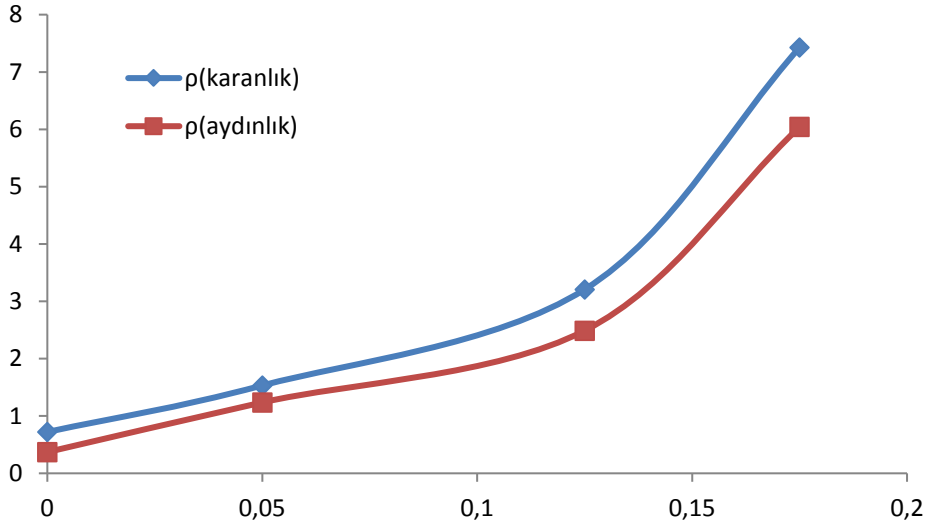
Cd<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>S filmlerinin özdirenç ölçümleri oda sıcaklığında (300 K) dört nokta yöntemi kullanarak aydınlıkta ve karanlıkta ölçüldü. Dört nokta yönteminin kullanılabilmesi için filmin geometrik şekli düzenlenerek film yüzeyine gümüş pasta kullanılarak omik kontak yapıldı. Kontaklar arası mesafeler eşit olarak ayarlandı. Şekil 33’ de görüldüğü gibi 1-4 numaralı kontaklara akım uygulandı ve 2-3 numaralı kontaklardan gerilim değerleri ölçüldü. Daha sonra denklem 6 ifadesi kullanılarak

$$\rho = 2\pi l \frac{V}{I} \quad (6)$$

aydınlıkta ve karanlıkta özdirenç değerleri teorik olarak hesaplandı. Tablo 4’ teki verilen değerler kullanarak filmlerin özdirenç değerleri şekil 34’ deki gibi çizildi.

**Tablo 4.** Özdirençin x değeri ile değişimi.

X değerleri	$\rho(\text{karanlık}) 10^6 \Omega\text{cm}$	$\rho(\text{aydınlık}) 10^6 \Omega\text{cm}$
0	0,72	0,37
0,05	1,53	1,23
0,125	3,20	2,48
0,175	7,42	6,04



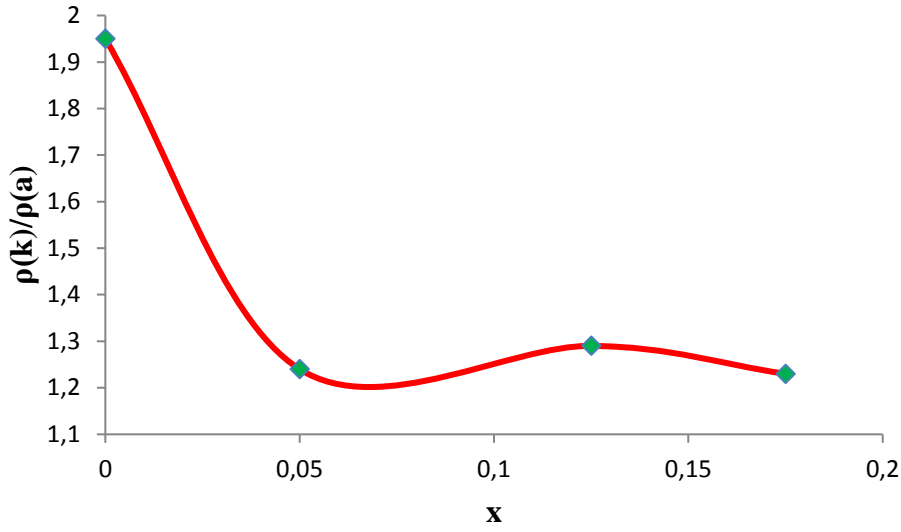
**Şekil 34.** Özdirencin x ile değişim grafiği.

Aydınlık ve karanlık ortamlarda örneklerde x değeri arttıkça özdirencin arttığı görülmektedir.

Aydınlık özdirenc ölçümlerinde filmlerin ışığa duyarlılığı x değerlerine bağlı olarak artış göstermektedir. Bunun nedeni muhtemelen Pb katkısının yapıda var olan yani kusurlardan kaynaklanan ışığa duyarlı S tipi hızlı rekombinasyon merkezlerinin bloke etmesinden kaynaklanabilir.

**Tablo 5.**  $\rho(k)/\rho(a)$  oranının x değerlerine bağlı değişimi.

X	$\rho(k)/\rho(a)$
0	1,95
0,05	1,24
0,125	1,29
0,175	1,23



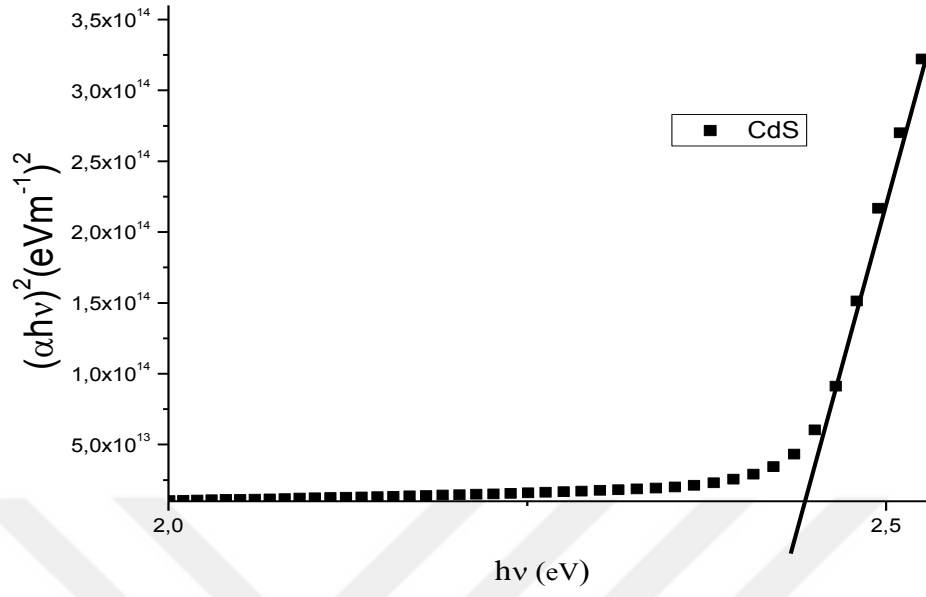
**Şekil 35.**  $\rho(k)/\rho(a)$  oranının x ile değişim grafiği.

Tablo 5’ te  $\rho(k)/\rho(a)$  oranının x değerlerine bağlı değişiminin şekil 35’ de grafik üzerinde gösterimi yapılmıştır. Şekilden görüleceği gibi Pb miktarı arttıkça özdirenç oranlarında azalma olduğu görülmüştür. Aydınlik özdirencinin karanlık özdirencine göre daha fazla arttığı tespit edilmiştir.

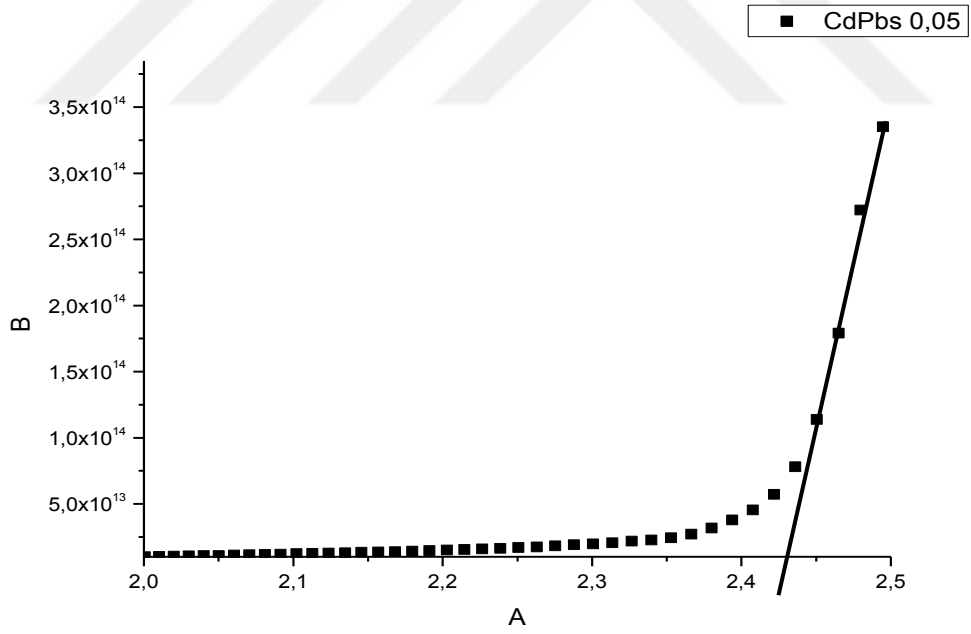
Yukarıda incelenen örneklere bir buçuk saat UV ışınları uygulandıktan sonra yapılan deneyler tekrarlanmıştır. Aşağıda şekil 36, 37, 38 ve 39’ da farklı x değerlerinde üretilmiş filmlerin optik soğurma spektrumları verilmiştir. Tablo 6 ise bu filmlerin x değerlerine göre  $E_g$  değerlerinin değişimini göstermiştir. Tablodan görüldüğü gibi UV uygulama sonucu filmlerin  $E_g$  değerlerindeki değişimler daha küçük değerlere kaymıştır. Bu fiziksel sürecin yüksek enerjili hızlı parçacıkların filmlerle etkileşmesi sonucu kristal yapıda yeni bir yapının oluşumuna neden olduğunu gösterebilir. Kristal yapıdaki bu değişim optiksel ve elektriksel ölçümlerde etkisini göstermiştir.

**Tablo 6.** X değerlerine bağlı değişen  $E_g$  değerleri.

X değerleri	$E_g$
0	2,42
0,05	2,41
0,125	2,40
0,175	2,37

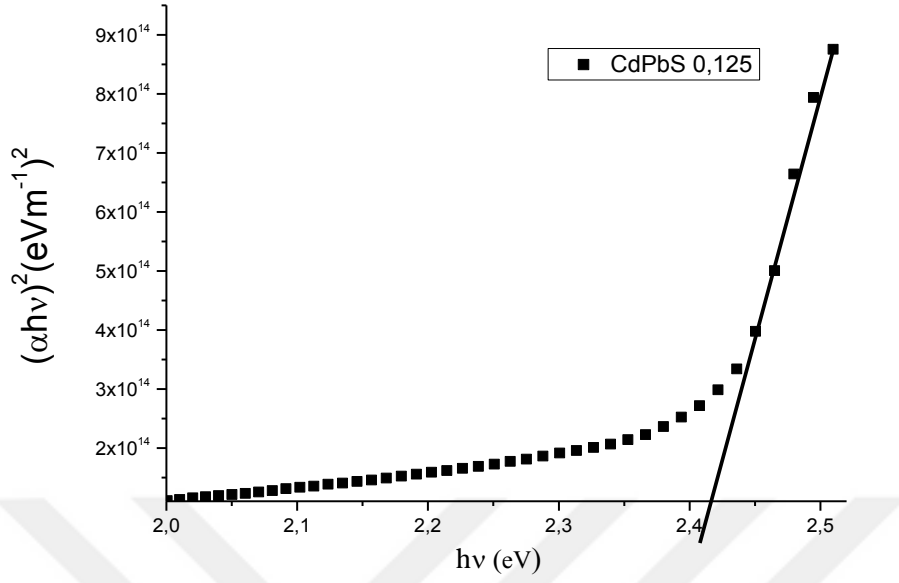


Şekil 36. CdS ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.

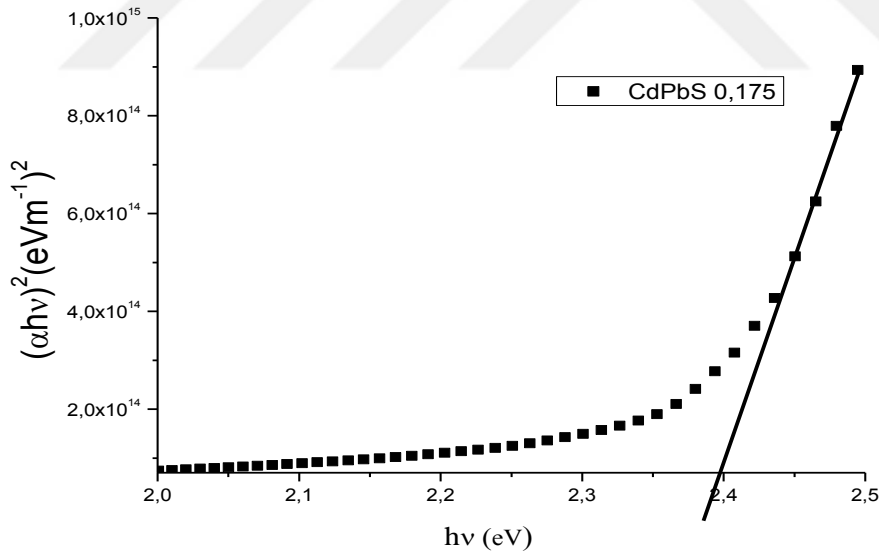


Şekil 37. Cd<sub>0,95</sub>Pb<sub>0,05</sub>S ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.





Şekil 38. Cd<sub>0,875</sub>Pb<sub>0,125</sub>S ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.

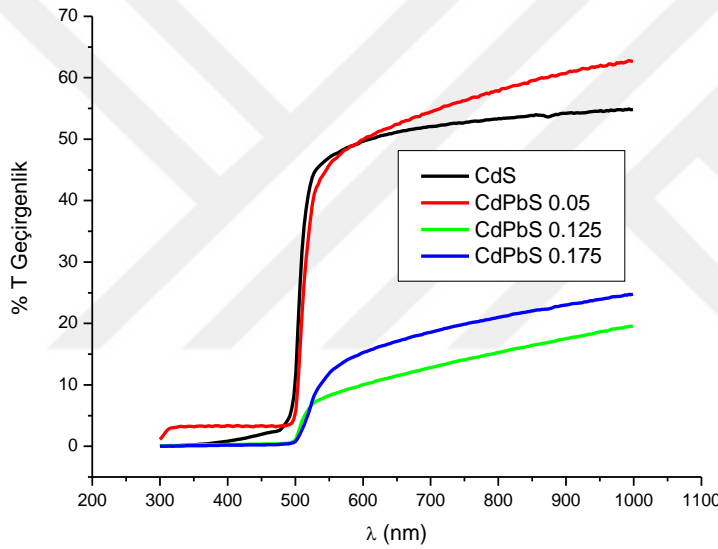


Şekil 39. Cd<sub>0,825</sub>Pb<sub>0,175</sub>S ince filmi için yasak band aralık tespiti grafiği.

Yukarıda UV uygulanmış ince filmlerin yasak band aralıklarının grafiği verilmiştir. Dutta' nın sprey piroliz tekniği kullanarak yaptığı çalışmada Pb katkılı CdS ince filmleri 450 °C' de tavlama işleminden önce ve tavlama işleminden sonra yasak band aralıklarının tespitini yapmıştır. Bu işlemlerin sonuçlarına göre tavlama işleminde önce çıkan değerler

( $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$ ) sırasıyla 2,40, 2,29, 2,27, 2,25 ve 2,23 iken tavlama işleminden sonra yapılan değerler ise 2,36, 2,30, 2,27, 2,10 ve 2,00 aralığında çıkmıştır (Dutta, 2009). Literatür çalışmasına göre bu yapılan çalışmada yasak band aralıklarında UV uygulanmadan ve UV uygulandıktan sonra çıkan sonuçlar arasında büyük bir fark olmadığı azalmaların orantılı olarak düştüğü görülmüştür.

Aşağıda UV uygulanmış filmlerin optik geçirgenlik spektrumları verilmiştir. UV uygulanmamış ölçümlerle kıyaslandığında bu uygulamada  $x$ 'in 0,05 değerinde optik şeffaflıkta artışlar gözükmemektedir. Ayrıca  $x$ 'in 0 değerinde optik şeffaflıktaki düşüş UV uygulaması sonucu kristal yapıdaki değişimi göstermektedir.

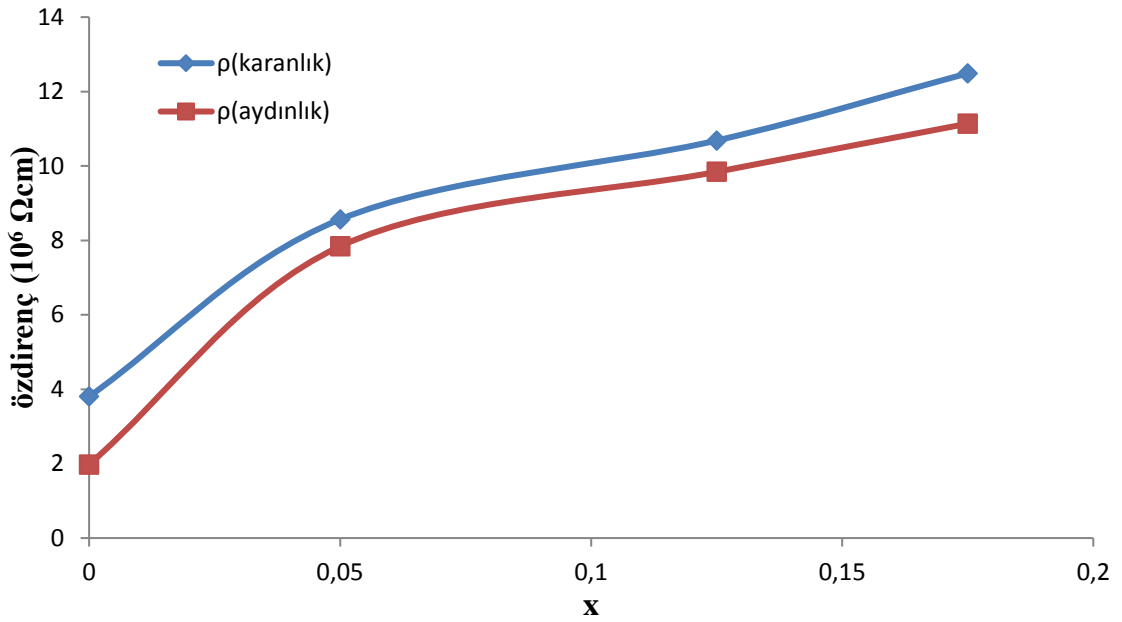


**Şekil 40.**Optik geçirgenlik spektrumları.

Aşağıdaki tabloda UV uygulanmış filmlerin özdirenç değerleri verilmiştir. Bu iki uygulama sonuçlarını kıyasladığımızda UV uygulaması sonucu filmlerin özdirenç değerlerinin küçüldüğünü ve azda olsa ışığa duyarlılıkta artışı görmekteyiz. Tablo 7’de ve Şekil 41’de bu değişimler verilmiştir.

**Tablo 7.** Özdirençin x değeri ile değişimi.

X	$\rho(\text{karanlık}) 10^6 \Omega\text{cm}$	$\rho(\text{aydınlık}) 10^6 \Omega\text{cm}$
0	3,8	1,9
0,05	8,5	7,8
0,125	10,6	9,8
0,175	12,4	11,3



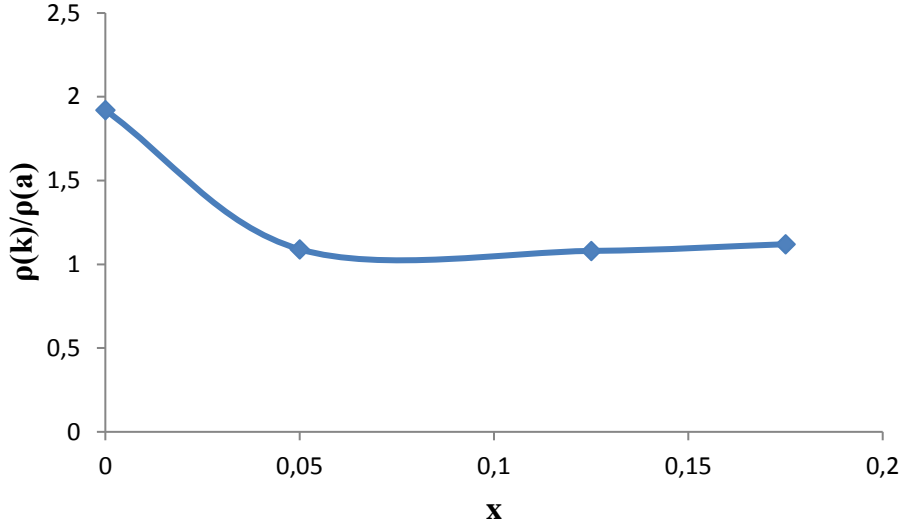
**Şekil 41.**  $\rho$  (özdirenç) ~ x değişim grafiği.

Aşağıdaki Tablo 8’de filmlerdeki UV uygulaması sonucu filmlerin ışığa duyarlılığını tespit etmek için karanlık ve aydınlık özdirenç oranları hesaplanmıştır. Şekil 42’ de ise bu verileri kullanarak karanlık ve aydınlık oranının x ile değişimi verilmiştir.

**Tablo 8.**  $\rho(k)/\rho(a)$  oranının x değerlerine bağlı değişimi.

X	$\rho(k)/\rho(a)$
0	1,92
0,05	1,09
0,125	1,08
0,175	1,12

Şekilde görüldüğü gibi UV uygulaması sonucu filmlerin öz direnci  $x=0$  değerinden  $x=0,05$  değerine kadar hızlı bir düşüş daha sonra ise  $x$ 'in tüm değerlerinde öz dirençler bir doyum değerini göstermektedir. Bu fiziksel süreçte sabit yapının oluşumu ışınlanmada uygulanan fotonların enerjilerinin belirli bir  $x$  limit değerine ulaştıktan sonra göstermektedir. Muhtemelen ışınlanma sürecinde fotonların enerjisini yükseltirsek yeni bir yapının meydana gelmesi gerçekleşebilir ve öz dirençte değişimler gözlemlenebilir.



Şekil 42.  $\rho(k)/\rho(a)$  oranının  $x$  ile değişim grafiği.

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu çalışmada kimyasal püskürtme yöntemiyle farklı Pb katkı yoğunluklarında  $Cd_{1-x}Pb_xS$  filmleri üretildi ve iki farklı uygulamada bu filmlerin bazı karakteristik özellikleri incelendi. İnceleme sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

- 1) Üretilmesi esnasında çözeltiliye ilave edilen kurşun (Pb) atomlarının yoğunluğu arttıkça elde edilen filmlerin yasak band aralığında bükülmeler görüldü.
- 2) Optik geçirgenlik ölçümlerinde Pb katkısı arttıkça filmlerin optik şeffaflık spektrumunda azalmalar tespit edildi.
- 3) Filmlerin özdirenç değerleri x değerlerine bağlı olarak artışlar göstermiştir. Ayrıca filmlerin x değerlerine bağlı olarak ışığa duyarlılığında artışlar tespit edildi.
- 4) UV uygulaması sonucunda  $E_g$  değerleri UV uygulanmamışa kıyasla x'in tüm değerlerinde daha da fazla düştüğü görüldü.
- 5) UV uygulanmış örneklerin Optik geçirgenliğinde en yüksek şeffaflığı  $x=0,05$  değerinde göstermiştir.
- 6) Aynı sonuçlar UV uygulanmış örneklerin özdirençlerine de yansımıştır.

## 5. ÖNERİLER

Güneş pili uygulamalarında önemli yere sahip CdPbS filmlerinin güneş pili akım voltaj karakterizasyonu yapılabilir ve böylece ultraviyole ışınların bu piller üzerine olumlu yada olumsuz sonuçları teferruatlı şekilde incelenebilir.

Kimyasal püskürtme yöntemi ile yapılan bu çalışmada farklı oranlarda Pb katkılı  $Cd_{1-x}Pb_xS$  üretilen ince filmlerin UV uygulanmış XRD ölçümleri yapılarak UV uygulanmamış  $Cd_{1-x}Pb_xS$  ince filmlerin XRD ölçümleri ile karşılaştırılabilir. Ultraviyole ışınların XRD ölçümlerine olan etkisi incelenebilir.

UV uygulanmamış ve UV uygulanan  $Cd_{1-x}Pb_xS$  ince filmlerin SEM görüntüleri alınarak morfolojik karakterizasyonu yapılabilir. Alınan sonuçlara göre Pb katkısının ve ultraviyole ışınların ince filmlerde morfolojik yapıya etkisi incelenebilir.

Üretilen ince filmlerin EDS ölçümleri alınabilir. Daha sonra ultraviyole ışınları uygulaması yapılarak çıkan sonuçlar karşılaştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- Aydın, C. (2010). Metal oksit katkılı yarıiletken malzemelerin üretilmesi ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye, 143 s.
- Ateş, T. (2012). Metal oksit yarıiletken malzemelerin üretilmesi ve kuartz kristal mikroterazi nem sensörlerinin hazırlanması. Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye, 147 s.
- Banerjee, M., Sharma, A. and Chongad, L. (2012). Effect of doping Pb on the structural and optical properties of nanostructured CdS films. *Research Journal of Recent Sciences*, 2, 322-325.
- Barote, M.A., Yadav, A.A. and Masumdar, E.U. (2011). Effect of deposition parameters on growth and characterization of chemically deposited Cd<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>S thin films. *Chalcogenide Letters*, 2, 129-138.
- Bedir, A. (2015). Sodyum katkılı CdS ince filmlerinin ve nCdS/pSi güneş pillerinin bazı karakteristik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye, 81 s.
- Bulakhe, R.N. and Lokhande, C.D. (2013). Chemically deposited cubic structured CdO thin films: Room temperature. *American Institute of Physics*, 1536, 503–504.
- Chaure, N.B., Shweta, C. and Pandey R.K. (2004). Investigation of non-aqueous electrodeposited CdS/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81(1), 39-60.
- Çolak, H. (2010). Değişik metal katkılı II-VI tipi yarı iletkenlerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve elektriksel iletkenliklerinin ölçülmesi. Doktora Tezi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye, 225 s.
- Dutta, R.K. (2009). Structural, optical and electrical properties of Pb doped CdS thin films deposited by spray pyrolysis technique. Degree Of Master. Bangladesh University Of Engineering & Technology, Department Of Physics, Dhaka, Bangladesh, 99 s.
- Esen, K. (2017). Sol-jel yöntemi ile ZrO<sub>2</sub> ince film üretimi ve yapısal olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 94 s.
- Feigelson, R.S., N'Diaye, A., Yih Yin, S. and Bube R.H. (1977). II-VI solid-solution films by spray pyrolysis. *Journal of Applied Physics*, 48(7), 3162.
- Gölcür, D. (2012). CdInTe ince filmlerinin elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale, Türkiye, 116 s.

- Gönüllü, M. (2012). Farklı oranlarda Mn içeren CdS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Özel Sayı, 95-108.
- Kaleli, M. and Yavru, C.A. (2020). Zamanla değişen altta sıcaklığının ultrasonik spreylendirme yöntemiyle üretilen CdS ince filmlerin yapısal özellikleri üzerine etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10 (1), 156-162.
- Kamruzzaman, M., Dutta, R. and Podder, J. (2012). Spreylendirme yöntemiyle hazırlanan biriktirilmiş  $Cd_{1-x}Pb_xS$  ince filmlerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Yarıiletkenler*, 46, 957-961.
- Karaca, G. (2015). Bor katkılı CdS ince filmlerine ve CdS/Cu<sub>2</sub>S güneş pillerinin fotovoltaik parametrelerine ultraviyole ışınımının etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye, 87 s.
- Karakız, M. (2008). Farklı çözeltiler kullanılarak üretilen ZnO ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, Türkiye, 75 s.
- Kellegöz, M., Çako, H., Uzkalan, S. and Köse, S. (2018). Ultrasonik spreylendirme yöntemiyle depolanan bor-katkılı CdS filmlerinin incelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18, 441-450.
- Keskenler, E.F., Turgut, G. and Doğan, S. (2012). Investigation of structural and optical properties of ZnO films co-doped with fluorine and indium. *Superlattices and Microstructures*, 52, 107-115.
- Khan, A.I. (2004). Pre-1900 Semiconductor research and semiconductor device applications. *IEEE Conference History of Electronics*, 1-21.
- Klyuev, V.G., Mairova, T.L., Naumov, A.V. and Semevo M.N. (2005). Luminescence and electrical properties of CdS films doped with potassium and sodium. *Journal of Applied Spectroscopy*, 72, 509-513.
- Kundu, M., Khatun, M.H., Khan, S. and Shahjahan, M. (2018). Characterization of Pb doped CdS thin film fabricated by spray pyrolysis deposition technique. *International Journal of Science and Research*, 8(5), 307-311.
- Łukasiak, L., Jakubowski, A. (2010). History of semiconductors. *Journal of Telecommunications and Information Technology*, 1, 1-9.
- Mageswari, S., Dhivya, L., Balan, P. and Ramaswamy, M. (2012). Structural morphological and optical properties of Na and K dual doped CdS thin film. *Journal of Alloys and Compounds*, 545, 41-45.
- Mahdi, M.A., Kasem, S.J., Hassen, J.J., Swadi, A.A. and I-Ani, S.K.J.A. (2009). Structural and optical properties of chemical deposition CdS thin films. *Int. J. Nanoelectronics and Materials*, 2, 163-172.



- Manikandan, K., Dilip, S., Mani, P. and Prince, J. (2015). Deposition and characterization of CdS nano thin film with complexing agent triethanolamine. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 8(3), 318-327.
- Nagarethinam, V.S., Anbarasi, M., Baskaran, R. and Narasimman, V. (2016). Studies on the structural, morphological and optoelectrical properties of spray deposited CdS:Pb thin films. *Pacific Science Review A: Natural Science and Engineering*, 18, 72-77.
- Onyia, A.I. (2018). Variations in morphological and electrical properties of Pb-doped CdS thin films synthesized in chemical baths of different acidity. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 9(5), 296-300.
- Öncel, Y. (2014). Kimyasal banyo yöntemiyle elde edilen Cd<sub>1-x</sub>CoxS ince filmlerinin bazı yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye, 89 s.
- Özdemir, R. (2010). Elektrodepolama yöntemi ile elde edilen ZnFe ince filmlerinin elektriksel öz direnç özelliklerinin sezgisel yöntemler yardımıyla incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, Türkiye, 139 s.
- Rakhshani, A.E. and Al-Azab, A.S. (2001). Structure and morphology of chemical bath-deposited CdS films and clusters. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 73, 631-636.
- Sandıkçı, T.A. (2013). Bor, selenyum ve kurşun katkılı yarıiletken alaşımların üretimi ve yapısal özelliklerinin karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 93 s.
- Slater, J.C. (1964). Atomic radii in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 41, 3199.
- Soltani, N., Saion, E., Hussein, M.Z., Erfani, M. and Abedini, A. (2012). Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 12242-12258.
- Tan, G.L., Liu, L. and Wu, W. (2014). Mid-IR band gap engineering of Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S nanocrystals by mechanochemical reaction. *AIP Advances*, 4(6), 067107.
- Tekin, B. (2011). Katkılı yarı iletken alaşımların yapısal analizlerinin karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 150 s.
- Törel, S.B. (2018). Investigation of some physical properties of Ga-doped and (Ga-K)-CO doped cds thin films. Yüksek Lisans Tezi. Adana Bilimi Ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 90 s.
- Vu, L.V., Doanh, S.C., Nga, L.T. and Long, N.N. (2011). Properties of PbS nanocrystals synthesized by sonochemical and sonoelectrochemical methods. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 9, 494-498.

- Yavuz, F. (2012). Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen PbS yarı iletken filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Burdur, Türkiye, 91 s.
- Yellaiah, G., Hadasa, K. and Nagabhushanam, M. (2013). Structural optical and vibrational studies of Na<sup>+</sup> doped Cd<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>S semiconductor compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 805–811.
- Yıldırım, E. (2013). ZnSe yarıiletken ince filmlerinin karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, Türkiye, 113 s.
- Yücel, E. (2017). Güneş pili uygulamaları için CdS ince filmlerin optik özelliklerinin maltoz katkısıyla geliştirilmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 22 (2), 1-10.



## ÖZGEÇMİŞ

1993 Yılında İstanbul'un Kadıköy ilçesinde doğdu. İlk ve ortaöğretimini Kocaeli Uzuntarla Kubilay İlk ve Ortaöğretim okulunda tamamladı. 2009 yılında Kartepe Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2011 yılında başladığı Süleyman Demirel Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği'nden 2016 yılında mezun oldu. 2017 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı ve halen devam etmektedir. Evli ve bir çocuk annesidir.

